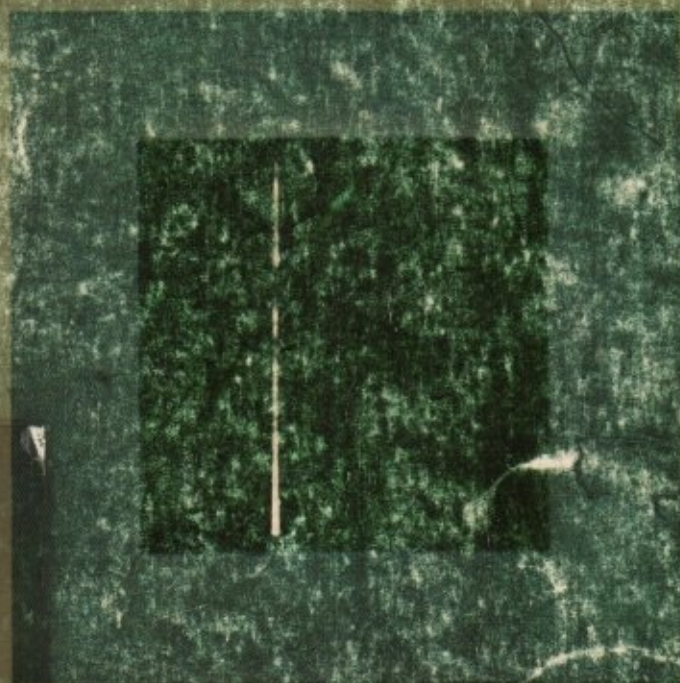


Thomas S. Kuhn

El cuerpo negro
y la revolución
cuántica, 1894–1912

Alianza Universidad



La teoría del cuerpo negro
y la discontinuidad cuántica
1894-1912

Thomas S. Kuhn

La teoría del cuerpo negro
y la discontinuidad cuántica
1894-1912

Versión española de
Miguel Paredes Larrucea

Alianza
Editorial

La primera edición de esta obra ha sido publicada en inglés bajo el título:
Black-Body Theory and the Quantum Discontinuity 1894-1912

Primera edición en "Alianza Universidad": 1980
Primera reimpresión en "Alianza Universidad": 1987

© 1978 by Oxford University Press Inc.
© Ed. cast.: Alianza Editorial, S. A., Madrid, 1980, 1987
Calle Milán, 38, 28043 Madrid; teléf. 200 00 45
ISBN: 84-206-2262-1
Depósito legal: M. 29 846-1987
Compuesto en Fernández Ciudad, S. L.
Impreso en Lavel. Los Llanos, nave 6. **Humanes (Madrid)**
Printed in Spain

*Para Sarah, Liza y Nat,
mis maestras en la discontinuidad*

INDICE

Prefacio	11
<i>Parte Una: La teoría planckiana del cuerpo negro, 1894-1906: La fase clásica</i>	19
1. La ruta de Planck al problema del cuerpo negro	21
2. La herencia estadística de Planck: Boltzmann sobre la irreversibilidad	18
3. Planck y el teorema de H electromagnético, 1897-1899	95
4. La ley de distribución de Planck y sus derivaciones, 1900-1901.	117
5. Los fundamentos de la teoría de la radiación de Planck, 1901-1906	141
<i>Parte Dos: El surgimiento de la discontinuidad cuántica, 1905-1912</i> ...	169
6. El desmantelamiento de la teoría del cuerpo negro de Planck: Ehrenfest, Rayleigh y Jeans	171
7. Una nueva ruta a la teoría del cuerpo negro: Einstein, 1902-1909.	201
8. Conversos a la discontinuidad, 1906-1910	221
9. La teoría del cuerpo negro y el estado del cuanto, 1911-1912 ...	241
<i>Parte Tres: Epílogo</i>	271
10. La nueva teoría de la radiación de Planck	273
Notas	295
Bibliografía	369
Índice analítico	396

PREFACIO

Este libro es el resultado de un proyecto que yo no tenía intención de emprender. El relato de su génesis quizá sugiera, pues, su propósito y dé a la vez algunas claves acerca de la naturaleza de la investigación histórica. Un cambio en las circunstancias personales me permitió iniciar, a principios de 1972, un estudio detenido de la historia de la teoría cuántica, tema del que me había ocupado durante mucho tiempo, pero del cual poseía un conocimiento en su mayor parte superficial. En aquellos momentos resolví dar por sentado el primer estadio evolutivo de los conceptos cuánticos, toda vez que había sido muy estudiado por eruditos harto competentes¹. En lugar de comenzar por el principio, como ocurre en el presente libro, mi plan era preparar una monografía sobre el desarrollo de las condiciones cuánticas, tema capital en la evolución de la así llamada vieja teoría cuántica y que podía proporcionar una panorámica estratégica del despliegue de la teoría en su conjunto. El surgimiento de la mecánica de matrices, de la mecánica ondulatoria y del spin electrónico en 1925 y 1926 no podía uno comprenderlo, pensaba yo, sin el telón de fondo que proporcionaba esa panorámica.

En líneas generales conocía la estructura de los procesos que deseaba explorar y sabía también con qué episodios cumbre finalizaría mi historia: los inventos, durante 1922 y 1923, del modelo vectorial del átomo de Landé y del modelo de Bohr de la tabla periódica. Sin embargo, me faltaba un detalle imprescindible para iniciar una investigación centrada. No sabía cuándo habían empezado los físicos

a buscar por primera vez las condiciones cuánticas, cuándo se preguntaron por vez primera cuál era la naturaleza de las restricciones impuestas por el cuanto sobre el movimiento de sistemas más generales que el oscilador armónico unidimensional de Planck. El problema, me constaba, había sido muy estudiado en la primera Conferencia Solvay a finales de 1911, pero ignoraba cuándo o cómo había surgido en origen, y, por tanto, no podía decir en qué momento debía comenzar la historia que me proponía relatar. Ni las actas impresas de la Conferencia, ni la abundante bibliografía secundaria sobre la primera década de la evolución de los conceptos cuánticos proporcionaban ninguna pista.

Tras muchas semanas de buscar infructuosamente la solución, decidí ensayar un enfoque menos directo: abríme paso cronológicamente a través de los escritos pertinentes de Planck, que se hallaban fácilmente accesibles en la compilación de sus obras científicas. Planck quizá no fuese, claro estaba, el primero en concebir la necesidad de unas condiciones cuánticas generalizadas, pero su primera mención de esa necesidad localizaría el problema en el tiempo y, muy probablemente, a través del contexto y las citas concomitantes, también en el espacio. Como siempre ocurre al principio de cualquier gran proyecto de investigación, el tiempo disponible parecía sobrado, por lo cual no inicié mis pesquisas con la lectura de los famosos escritos cuánticos de Planck de 1900 y 1901 —que había leído ya muchas veces y creía entender—, sino con sus anteriores trabajos sobre la teoría del cuerpo negro, cuyo primer producto había sido publicado en 1895.

Aquel programa de lectura me reportó un resultado extraordinario. Habiendo asimilado la teoría clásica del cuerpo negro de Planck, no podía leer ya sus primeros escritos cuánticos como yo y otros los habíamos leído normalmente hasta entonces². Ahora veía que no eran un comienzo desde cero ni un intento de proporcionar una teoría completamente nueva. No, lo que trataban era de llenar una laguna detectada anteriormente en la derivación de la antigua teoría de Planck, y en absoluto exigían descartar esta última. En particular, los argumentos que se contenían en los primeros escritos cuánticos de Planck no parecían imponer —tal y como yo los leía ahora— ninguna restricción sobre la energía de los resonadores hipotéticos que su autor introdujera para equilibrar la distribución de energía en el campo de radiación del cuerpo negro. Los resonadores planckianos, saqué en conclusión, absorbían y emitían continuamente, a una tasa que venía gobernada precisamente por las ecuaciones de Maxwell. Su teoría seguía siendo clásica.

Poco después descubrí que ese mismo punto de vista clásico también estaba expuesto, pero mucho más claramente, en la primera edición de las famosas *Lecciones sobre la teoría de la radiación térmica* de Planck, dictadas en el invierno de 1905-06 y publicadas a finales de la primavera siguiente. A mediados de 1906 no era posible encontrar todavía en la obra de Planck ni restricciones sobre la energía clásicamente permisible ni discontinuidades en los procesos de emisión o absorción. Pero éstas son precisamente las principales novedades conceptuales que se ha dado en asociar con el cuanto, e invariablemente se las ha atribuido a Planck y localizado, dentro de su obra, hacia finales de 1900. Fue después de estudiar el tratamiento extenso de la teoría de Planck en sus *Lecciones* de 1906 cuando supe que ahora estaba leyendo correctamente sus primeros escritos cuánticos y que éstos no postulaban ni implicaban la discontinuidad cuántica.

En ese momento, a principios del verano de 1972, suspendí temporalmente el intento de localizar el comienzo de la búsqueda de las condiciones cuánticas y en su lugar comencé a trabajar en un artículo que incorporara mi nueva lectura de Planck. Poco a poco, y contra mi voluntad, el artículo se convirtió en un libro, en parte porque pensaba que entender las primeras teorías planckianas del cuerpo negro exigía cierta familiarización con aspectos hasta entonces explorados del tratamiento estadístico de Boltzmann de la irreversibilidad, y en parte porque me di cuenta de que si la discontinuidad no había venido de Planck, como antes se pensaba, era obligado explicar cómo había entrado en la física. Tras numerosas revisiones resultó este libro.

El manuscrito, en su forma final, está dividido en tres partes, la última un breve epílogo. La Parte Uno es la historia que en origen intenté narrar en un artículo, solo que mucho más extensa, sobre todo al principio, con el fin de proporcionar el material de fondo que conviene a un libro. El capítulo 1 comienza con un esquema del problema del cuerpo negro, describe el desarrollo de la investigación de Planck antes de abordar ese problema y explora cómo su anterior interés por los fundamentos de la termodinámica motivó y conformó su enfoque de la radiación térmica. Finaliza el capítulo con un esbozo de la primera etapa de la investigación de Planck sobre el cuerpo negro, que culminó en 1896 con la presentación de ecuaciones diferenciales para un resonador con amortiguamiento por radiación.

El capítulo 2 es una digresión, larga pero esencial, acerca de la evolución del tratamiento estadístico de Boltzmann de la irreversibilidad, que demostró ser de importancia crítica para el rumbo que

siguió la investigación de Planck desde principios de 1898. El capítulo 3, que describe la evolución de la teoría del cuerpo negro de Planck desde 1896 hasta 1899, presenta la primera de dos etapas distintas en su asimilación del enfoque estadístico de Boltzmann. La segunda emerge en el capítulo 4, que contempla la dirección que tomó la investigación de Planck en 1900 y 1901, años en los que inventó su famosa ley de distribución del cuerpo negro y luego proporcionó las dos primeras derivaciones de aquélla. El capítulo 5, en el que termina la Parte Uno, estudia cómo Planck y sus primeros lectores entendieron su teoría revisada durante los años entre 1900 y 1906.

Los cuatro capítulos siguientes, que componen la Parte Dos, estudian el surgimiento y asimilación del concepto de una física discontinua. Los capítulos 6 y 7 versan principalmente sobre la labor de Ehrenfest y Einstein, los dos físicos que primero advirtieron que la ley del cuerpo negro de Planck era imposible derivarla sin restringir la energía del resonador a múltiplos enteros de $h\nu$, o sin algún otro paso no clásico equivalente. Sus demostraciones, publicadas ambas en 1906, tuvieron escaso impacto visible, pero la siguiente, presentada por Lorentz en 1908, es la presunta causa de un rápido cambio de actitud —al menos entre los físicos germanos— hacia el cuanto. El capítulo 8 se ocupa de las circunstancias que llevaron a Lorentz a abrazar la versión discontinua de la teoría del cuerpo negro de Planck y describe cómo otros reconocidos expertos en el tema de la radiación —señalemos a Wien, Planck mismo, y probablemente James Jeans— siguieron el ejemplo de Lorentz en 1909 y 1910. A finales de este último año, la mayoría de los teóricos que habían estudiado en profundidad el problema del cuerpo negro estaban convencidos de que éste exigía introducir la discontinuidad.

Una vez establecida esa convicción, el problema del cuerpo negro perdió su lugar central en la evolución de los conceptos cuánticos, porque no daba ninguna pista acerca del origen y naturaleza de la discontinuidad. Para seguir progresando había que investigar otras áreas propuestas para la aplicación del cuanto; hasta principios de 1911 se propusieron muchas, pero sólo una que comenzara a tomarse en serio. La situación queda descrita en el capítulo 9, que esboza la evolución de otras aplicaciones cuánticas propuestas, a lo largo de una panorámica del estado del cuanto en 1911 y 1912. Sugiere, entre otras cosas, que en 1911 la línea de vanguardia de la investigación cuántica pasó muy repentinamente del problema del cuerpo negro al tema, antes ignorado, de los calores específicos a bajas temperaturas. Subproducto de esa transferencia fue que lo cuán-

tico ganó un auditorio mucho mayor, amén de fama internacional. Otra de las consecuencias contesta la pregunta que dio lugar a mi reluctant estudio de la bibliografía sobre el cuerpo negro. El problema del calor específico, porque desplazó el foco de la discontinuidad de los resonadores de Planck a los átomos y moléculas con masa, es la fuente primaria de la búsqueda de condiciones cuánticas. La cuestión de cómo aplicar el cuanto a problemas mecánicos multi-dimensionales no se planteó públicamente hasta 1911, pero entonces lo fue repetidamente y en muy diversas formas.

Con esta panorámica del estado del cuanto concluye la Parte Dos, y el breve epílogo que constituye la Parte Tres cierra el volumen. El tema de esta última parte es la así llamada segunda teoría de la radiación del cuerpo negro, elaborada por Planck en 1911-12 y formulada definitivamente en la segunda edición de sus *Lecciones*, que difiere decisivamente de la primera. La segunda teoría, interpretada normalmente como regresión a la teoría clásica y signo del conservadurismo del autor, resulta ser la primera en la que Planck halló lugar para una discontinuidad de cualquier especie. Teniendo en cuenta que localizaba la discontinuidad en lo que más tarde llamó «la estructura física del espacio fásico», era también un fragmento muy serio de física: influyó en una serie de coetáneos, entre ellos Niels Bohr, y durante un tiempo fue firme candidato en el campo cada vez más amplio de la competencia entre formulaciones no clásicas de la interacción entre radiación y materia. La segunda teoría, por remitir a los temas de la Parte Uno e iluminar el estado del cuanto a principios de la segunda década de este siglo, constituye buen colofón para este libro. El problema del cuerpo negro no haría avanzar ya, durante algunos años, a la teoría física.

Aunque es cierto que mi dedicación plena al problema del cuerpo negro no comenzó hasta la primavera de 1972, la evolución de la teoría cuántica venía interesándome desde diez años antes. Ese interés nació de mi asociación, en los años 1961-64, con Sources for History of Quantum Physics, un proyecto de archivo que, a través de entrevistas con los protagonistas y copias de los manuscritos originales, pretendía conservar testimonios en los que más tarde basar futuros estudios de la evolución del tema³. El objetivo primario de esa empresa eran los físicos aún vivos, de manera que muy pocos de los testimonios que se lograron preservar atañen directamente a los años sobre los que versa este libro. No obstante, el proyecto pretendía también localizar manuscritos pertinentes, conservados ya en depósito en las bibliotecas europeas. Prácticamente todos los manuscritos reseñados más adelante fueron localizados en el transcurso

de esa investigación bibliotecaria; en su ausencia, muchos de ellos me serían sin duda desconocidos.

Una labor no menos importante, aunque mucho menos tangible, me proporcionó gran parte de la visión de conjunto de la evolución de la teoría cuántica que fijó las líneas de interés y guió la selección de materiales para este libro. Es cierto que un historiador no puede proceder retrógradamente y arrancar del proyecto final de la evolución a investigar; pero difícilmente podría poner manos a la obra sin un esquema preliminar del terreno. En mi caso me cupo la gran suerte de que era un proyecto cooperativo, al cual hicieron importantes contribuciones mis dos principales ayudantes, John L. Heilbron y Paul L. Forman, así como algunos de los físicos con los que el proyecto nos puso en contacto. Las notas recogen las deudas que aún puedo detallar, pero ni de lejos reflejan la magnitud de las mismas.

Deudas más recientes se han ido acumulando en la larga andadura de la preparación del libro. Hans Kangro y Martin Klein proporcionaron los borradores previos de los que mi labor arranca y diverge: precisamente porque divergimos en puntos claves de la interpretación, les estoy especialmente agradecido por su generosidad al escuchar y criticar mis opiniones en una fase temprana de su gestación. Más tarde, cuando el manuscrito tomó ya cuerpo, me hicieron importantes sugerencias —sobre la totalidad o sobre partes de él— una serie de colegas de la historia de la ciencia. John Heilbron, Russell McCormmach, Noel Swerdlow, John Stachel y Spencer Weart se manifestaron acerca de una u otra versión del manuscrito. Jed Buchwald, Stephen Brush, Paul Forman y Daniel Siegel criticaron los borradores de uno o más capítulos. Por su guía al atravesar o circunvalar problemas de física teórica a veces abstrusos estoy en deuda con John Bahcall, Freeman Dyson, Edward Frieman y John Hopfield. Por último, tres de mis alumnos o antiguos alumnos —Robert Bernstein, Bruce Wheaton y Norton Wise— estudiaron con atención el manuscrito, en la labor de comprobar notas, citas, traducciones y citas bibliográficas. Sus contribuciones críticas sobrepasaron con mucho la importante rutina que se les asignó, y Robert Bernstein tomó sobre sus hombros la responsabilidad del índice. Todas estas personas me ayudaron a clarificar el texto y evitar errores por comisión u omisión. No obstante, la obligada cláusula de descargo procede en este caso mucho más de lo que es usual: de los problemas que subsistan en el texto, el único responsable soy yo.

Quienquiera que se dedique a un trabajo de esta especie se convierte en una pesadilla para los bibliotecarios. Ante todo debo reco-

nocer la paciencia y buen humor con que soportaron mis depredaciones el personal de la Biblioteca de Matemáticas y Ciencia Natural del Institute for Advanced Study y el de la Biblioteca de Matemáticas-Física de la Universidad de Princeton. Buena parte del material manuscrito de donde bebí mi relato está depositado en microfilme en la biblioteca de la American Philosophical Society, y agradezco a Murphy Smith y su equipo el haberme proporcionado copias fácilmente manejables. Otra ayuda esencial en el tema de los manuscritos fue la del doctor Tilo Brandis y su equipo, de la Staatsbibliothek Preussischer Kulturbesitz, la del doctor A. Opitz, del Deutsches Museum, y la de E. van Laar, del Algemeen Rijksarchief en La Haya. Por su permiso para reproducir materiales que los conservadores de estas colecciones me proporcionaron, vaya mi agradecimiento a: Frau Gerda Föppl, por parte de los herederos de Wien; Professor T. H. Von Laue; Dr. Otto Nathan, por el legado de Einstein; Frau Dr. Nelly Planck; y Fru Pia de Hevesey. El doctor van Laar, del Algemeen Rijksarchief, y Mrs. M. Fournier, del Museum Boorhaave, también me otorgaron su autorización en representación de sus instituciones respectivas.

Deuda especial guardo para con Helen Dukas, quien tanto ha hecho por reunir y conservar el archivo Einstein en el Institute for Advanced Study. No sólo me fue guía generosa en la rica colección que preside, sino que, expuesta por proximidad a mis repetidas importunaciones, fue ayuda constante en cuestiones de ortografía e idioma alemanes. Ayuda de la misma índole la recibí de cuando en cuando de mis colegas Albert Hirschman y Michael Mahoney, así como de visitantes alemanes al Institute for Advanced Study. Y en un momento de gran necesidad, Victor Lange descifró algunas frases clave escritas en taquigrafía de Gabelsberg y dispersas por los cuadernos de investigación de Ehrenfest que comentamos en el capítulo 6.

El trabajo para este volumen fue iniciado durante un permiso de un semestre de la Universidad de Princeton, financiado en parte por la universidad y en parte por la National Science Foundation, con la Beca S-1265⁴. La eficacia de mi labor se ha beneficiado también mucho, entonces y desde entonces, de mi vínculo con el Institute for Advanced Study, primero como visitante y más recientemente como miembro de dedicación parcial. Dentro de esta última modalidad, mi labor estuvo financiada en parte, durante dos años, por el National Endowment for the Humanities, con la Beca H-5426, y durante otros tres por la National Science Foundation, con las Becas GS 42905x y SOC 74-13309. Con todas estas instituciones, y con el paciente personal de secretariado de la School of Social Science

del Institute for Advanced Study, estoy muy en deuda. En cuanto a los detalles para la publicación y para la forma final del libro recibí ayuda muy valiosa del equipo de Oxford University Press, en especial de Leona Capeless, quien me proporcionó la crítica editorial, firme y perceptiva, pero flexible y comprensiva, que hasta entonces no creía yo que pudiera existir. El manuscrito se ha beneficiado mucho de su intervención, tanto en lo relativo al detalle como al tono.

La deuda más extensa y menos tangible la contraí con los miembros de mi familia. Con paciencia y, por lo general, buen humor soportaron las dislocaciones hogareñas y escolares originadas por mi dedicación al proyecto de archivo que, en su origen, me puso en contacto con la historia de la física cuántica. Desde que finalizó el proyecto, han tolerado las preocupaciones y desatenciones que, al menos en mi caso, parecen ser el fenómeno concomitante usual del trabajo académico. A ratos deben de haberse preguntado si la llama era digna de la vela, pero en cualquier caso se han mostrado cooperadores. Por eso y por mucho más les doy mis gracias.

Princeton, N. J.
Septiembre 1977.

T.S.K.

Parte Una

LA TEORIA PLANCKIANA
DEL CUERPO NEGRO, 1894-1906:
LA FASE CLASICA

Capítulo 1

LA RUTA DE PLANCK AL PROBLEMA DEL CUERPO NEGRO

Entre finales de 1894 y el término de 1900, la labor del físico alemán Max Planck (1858-1947) estableció vínculos novedosos entre tres de las líneas de investigación científica del siglo XIX. Inesperado producto de su interacción fue la teoría cuántica, que en las tres décadas siguientes transformó las teorías físicas clásicas de las que había surgido. La Parte Uno de este libro describe la concepción y gestación de esa nueva teoría en los años anteriores a 1906, período durante el cual Planck trabajó en solitario; la Parte Dos estudia el nacimiento y primeros pasos de la teoría desde 1906 hasta 1912, cuando otros la reformularon con éxito bastante para garantizar su supervivencia; la Parte Tres, un epílogo, vuelve brevemente sobre Planck para examinar su inicial respuesta constructiva a esa reformulación claramente revolucionaria. Este primer capítulo describe el problema que Planck abordó a mediados de los años ochenta, estudia los factores que le llevaron a hacerlo y examina el primer estadio de la investigación subsiguiente.

El problema del cuerpo negro

El tema de investigación que condujo a Planck al cuanto es el así llamado problema del cuerpo negro, generalmente conocido a la sazón por el problema de la radiación negra¹. Si una cavidad de paredes perfectamente absorbentes (es decir, negras) se mantiene a

una temperatura fija T , su interior se llenará de energía radiante de todas las longitudes de onda. Si la radiación está en equilibrio, tanto dentro de la cavidad cuanto con las paredes, entonces la tasa con que la energía es radiada a través de cualquier superficie o área unidad es independiente de la posición y orientación de esa superficie. En estas circunstancias, el flujo de energía que incide sobre una superficie infinitesimal $d\sigma$ desde un cono infinitesimal de ángulo sólido $d\Omega$ cabe escribirlo $K \cos \theta d\Omega d\sigma$, donde K es la intensidad de la radiación y θ es el ángulo entre la normal a $d\sigma$ y el eje del cono $d\Omega$. Dado que al flujo total contribuye la radiación de muy diversas longitudes de onda, la intensidad admite una especificación más precisa mediante una función de distribución K_λ tal, que K viene dada por $\int_0^\infty K_\lambda d\lambda$ y $K_\lambda d\lambda$ es la intensidad debida a radiación de longitud de onda entre λ y $\lambda + d\lambda$. El determinar y explicar la forma de K_λ son las componentes principales del problema del cuerpo negro, que tiene su origen en el trabajo de Gustav Kirchhoff (1824-87).

Kirchhoff enunció durante el invierno de 1859-60 el siguiente teorema². Sea $d\sigma$ un elemento de la superficie interior de la pared de una cavidad cualquiera, no necesariamente negra, y sea $a_\lambda(T)$ la fracción de energía incidente de longitud de onda entre λ y $\lambda + d\lambda$ que es absorbida por ese elemento cuando la cavidad se mantiene a la temperatura T . La tasa a la que $d\sigma$ absorbe energía comprendida en ese intervalo es entonces $\pi a_\lambda K_\lambda d\sigma$, donde el factor π proviene de integrar sobre $d\Omega$. Análogamente, sea $\pi e_\lambda(T) d\sigma$ la tasa con que $d\sigma$ radia, al interior de la cavidad, energía de ese mismo intervalo. Para que haya equilibrio, es obvio que la emisión y absorción totales deben ser iguales, es decir $\int_0^\infty a_\lambda K_\lambda d\lambda = \int_0^\infty e_\lambda d\lambda$. Estudiando una cavidad con materiales diferentes en cada pared, Kirchhoff consiguió demostrar que la igualdad entre energía emitida y absorbida vale también para cada intervalo infinitesimal de longitudes de onda por separado, es decir que $a_\lambda K_\lambda = e_\lambda$. Demostró además que como K_λ es constante en toda la cavidad, el cociente entre e_λ y a_λ ha de ser igual para todos los materiales, por muy diversamente que éstos emitan y absorban. Los anteriores resultados constituyen la ley de radiación de Kirchhoff:

$$\frac{e_\lambda}{a_\lambda} = K_\lambda(T),$$

donde la distribución de intensidades K_λ es una función universal que depende sólo de la temperatura y de la longitud de onda, pero no de la forma ni tamaño de la cavidad, ni del material de sus pa-

redes. En una cavidad de paredes negras, $a_\lambda = 1$ en todas partes, y $e_\lambda = K_\lambda$. Así pues, la radiación emitida por un cuerpo negro es idéntica, en su distribución de intensidades, a la radiación de equilibrio contenida en una cavidad de cualquier material para el cual $a_\lambda \neq 0$ a cualquier longitud de onda. La cavidad puede incluso tener paredes perfectamente reflectoras ($a_\lambda = 0$), con tal de que en algún lugar contenga una mota de polvo que, por absorción y re-emisión, permita que una distribución inicialmente arbitraria de energía tienda al equilibrio.

Hacia finales de 1894 Planck se propuso explicar esa notable uniformidad y, algunos años más tarde, intentó derivar la forma de la función universal $K_\lambda(T)$. Para entonces, sin embargo, se habían descubierto otras dos regularidades sorprendentes de la radiación negra, las cuales, sobre todo la segunda, proporcionaron un trasfondo esencial a su investigación. Cuando Kirchoff escribió sobre la radiación de cavidad poco después de mediados del siglo XIX, lo único que supuso era que la energía radiante se propagaba por ondas, como la luz; poco más podía uno dar por supuesto. Treinta años más tarde, sobre todo después de que Heinrich Hertz (1857-94) demostrara la existencia de ondas eléctricas en 1888, se empezó a suponer, cada vez con más fuerza, que tanto la radiación visible como la térmica eran electromagnéticas y que sus propiedades venían gobernadas por las ecuaciones de Maxwell. El austríaco Ludwig Boltzmann (1844-1906) fue el primero en aplicar las consecuencias de esas ecuaciones a la radiación del cuerpo negro, concretamente en 1884. Después, en 1893, un año antes de que Planck iniciara su trabajo sobre la radiación negra, Wilhelm Wien (1864-1928), *Dozent* recientemente licenciado por la universidad de Berlín, extendió de manera decisiva los resultados de Boltzmann.

El objetivo inicial de Boltzmann era demostrar que la existencia de la presión de la radiación podía eliminar un conflicto aparente entre el segundo principio de la termodinámica y el comportamiento del radiómetro, recién inventado³. Su empeño le condujo a una potente formulación de la termodinámica de la radiación. En el equilibrio, el flujo neto de energía a través de la superficie de cualquier volumen en el interior de una cavidad tiene que ser cero, condición que, según demostrara Boltzmann, sólo podía satisfacerse si la densidad u de energía radiante se relaciona con su intensidad K mediante la ecuación $u = 4\pi K/c$, siendo c la velocidad de propagación. (La ecuación se aplica también a las funciones de distribución para la densidad e intensidad de energía; por tanto, u_λ , al igual que K_λ , tiene que ser una función universal de la longitud de onda y de la temperatura, y u una función de la temperatura solamente.) Con an-

terioridad se había demostrado además que una onda plana que incide perpendicularmente sobre una superficie reflectora o perfectamente conductora ejerce una presión p igual a su densidad de energía ⁴, de manera que para radiación isotrópica es $p = u/3$. Estas relaciones, tomadas conjuntamente, permiten aplicar directamente la termodinámica a la radiación negra.

Supongamos que la radiación está confinada en un cilindro de volumen V , cerrado por un émbolo reflector. Si la presión de la radiación realiza un trabajo, aumentando el volumen del cilindro en δV , habrá que añadir un calor δQ para mantener la temperatura constante. Por el primer principio de la termodinámica,

$$\delta Q = \delta U + p \delta V = \delta(uV) + \frac{1}{3} u \delta V = V \frac{\partial u}{\partial T} \delta T + \left(V \frac{\partial u}{\partial V} + \frac{1}{3} u \right) \delta V.$$

La expansión δV modifica también la entropía de la radiación S en una cantidad $\delta S = \delta Q/T$, donde T se mide desde el cero absoluto. Por el segundo principio de la termodinámica, δS tiene que ser una diferencial exacta, de manera que $\partial^2 S / \partial V \partial T = \partial^2 S / \partial T \partial V$. Como u es función de T solamente, según la ley de Kirchhoff, cálculos directos dan las ecuaciones $du/dT = 4u/T$ y

$$u = \sigma T^4,$$

donde σ es una constante universal. Esa relación entre la densidad de energía de la radiación negra y la temperatura de la cavidad había sido propuesta en 1879 por Josef Stefan (1835-93) como extrapolación verosímil a partir de experimentos preliminares ⁵. En la bibliografía sobre la teoría del cuerpo negro se la conoce generalmente por el nombre de ley de Stefan-Boltzmann.

Esta ley no es aquí de mucha importancia, pero sí las técnicas empleadas para obtenerla. Wien las utilizó, menos de una década después de vez la luz, para derivar una propiedad fundamental de las funciones de distribución u_λ y K_λ ⁶. Al igual que Boltzmann, estudió la radiación en un cilindro cerrado por un émbolo; pero tanto el cilindro como el émbolo eran perfectamente reflectores, de manera que cualquier distribución inicial de energía se conservaría a menos que se moviera el émbolo. Sin embargo, de aumentar adiabáticamente el volumen de la cavidad, surgirían dos efectos que, juntos, alterarían la distribución. Primero, la energía en cada intervalo de longitudes de onda disminuiría a medida que la correspondiente radiación realizara trabajo para mover el émbolo. Segundo, la longitud

de onda de cualquier radiación reflejada en el émbolo en movimiento aumentaría por el efecto Doppler, que desplazaría así la correspondiente energía de un intervalo de longitudes de onda a otro.

Apelando al segundo principio de la termodinámica, Wien demostró que si la radiación está inicialmente en equilibrio, con la cavidad a una temperatura determinada, permanece en equilibrio mientras el émbolo se mueve y la temperatura sube o baja. (Introduciendo un filtro de radiación convenientemente elegido logró demostrar que una desviación del equilibrio permitiría la conversión directa de calor en trabajo.) Mediante un análisis cuantitativo de la redistribución de energía debida al efecto Doppler, Wien mostró luego cómo calcular la distribución final de energía a partir de la inicial, para un determinado cambio intermedio en el volumen de la cavidad. En el caso de una distribución de equilibrio, el recurso a la ley de Stefan-Boltzmann le permitió también especificar la temperatura correspondiente a los estados inicial y final. Conocida la función de distribución u_λ a una temperatura cualquiera, Wien podía calcular su forma para cualquier otra.

El resultado de Wien se denomina la ley del desplazamiento porque muestra cómo la curva de u_λ se desplaza a medida que cambia la temperatura de la cavidad. En notación moderna toma una forma muy sencilla:

$$u_\lambda = \frac{4\pi}{c} K_\lambda = \lambda^{-5} \phi(\lambda T), \quad (1a)$$

donde ϕ es una función arbitraria de una sola variable. Cuando, después del trabajo de Planck, la frecuencia vino a reemplazar a la longitud de onda como variable independiente *standard*, la ley del desplazamiento adoptó otra forma más conocida,

$$u_\nu = \frac{4\pi}{c} K_\nu = \nu^{-3} \phi(\nu/T), \quad (1b)$$

donde u_ν y K_ν son, respectivamente, la densidad y la intensidad de energía en el intervalo de frecuencias ν a $\nu + d\nu$. Con ϕ sin especificar, la ley de distribución seguía siendo desconocida, pero el resultado de Wien proporcionó una pista importante para averiguarla. Aquello que había que especificar se había convertido en una función de una sola variable, no de dos.

Parece ser que los físicos que estaban en condiciones de seguir el argumento de Wien y de aceptar sus premisas juzgaron convincente el resultado. La ley del desplazamiento se convirtió rápida-

mente en herramienta de uso común durante la primera década del siglo. Pero es dudoso que tuviera ese rango en el momento de ser enunciada en 1893. No todo el mundo entendía bien los argumentos basados en el segundo principio de la termodinámica; las ecuaciones de Maxwell *empezaban* a ser conocidas y usadas con generalidad; la radiación de los cuerpos calientes era principalmente coto de los físicos experimentales, y sus resultados eran aún preliminares en muchos aspectos. Pospongamos para más adelante, en este mismo capítulo, el estudio del rango que tenían la termodinámica y la teoría electromagnética en 1890-99, y examinemos ahora brevemente el estado de los experimentos que atañían a la ley de distribución ⁷.

Observaciones interesantes datan del descubrimiento, debido a William Herschel, del espectro infrarrojo solar a principios del siglo XIX, y entre ellas figuraban las mediciones hechas por J. H. J. Müller en 1858, John Tyndall en 1865 y A. P. P. Crova en 1880. Pero estos experimentos, como todos los realizados antes de mediados de los años ochenta, sólo examinaban los espectros de unas cuantas fuentes (el sol, llamas de gas, filamentos incandescentes), todas ellas muy calientes y con temperaturas muy mal conocidas. Las mediciones consiguientes proporcionaban escasa información en la región infrarroja, y en cualquier caso eran de dudoso interés para las propiedades de la radiación en equilibrio, porque las fuentes de radiación no eran necesariamente negras. Los primeros experimentos que empezaron a suministrar la clase de información que era necesaria para fijar K_λ fueron los anunciados en 1886 por el astrónomo norteamericano S. P. Langley (1834-1906). Su objetivo consistía en determinar el efecto que sobre la radiación solar tenía su absorción y reemisión por la superficie relativamente fría de un planeta.

El radiador de Langley era cobre recubierto de negro de humo, e investigó el espectro continuo que producía a una serie de temperaturas controladas e inferiores a 1.000 °C. A esas temperaturas el espectro de emisión detectable está confinado al infrarrojo. Langley, con el fin de explorarlo, mejoró el par termoelectrónico, inventó el bolómetro y calibró hábilmente un prisma de sal gema para longitudes de onda infrarrojas de hasta unas 5μ . La figura 1 reproduce uno de los conjuntos de curvas que obtuvo ⁸. Cualitativamente se ajustan muy bien a todas las mediciones subsiguientes, y exhiben máximos de intensidad, dependientes de la temperatura, a partir de los cuales cada curva decrece asintóticamente a cero para longitudes de onda tanto crecientes como decrecientes. Pero su importancia es principalmente de orden cualitativo: sólo las tres curvas de temperaturas más altas tienen máximos en la región donde Langley logró establecer longitudes de onda fiables. Sus experimentos, publicados

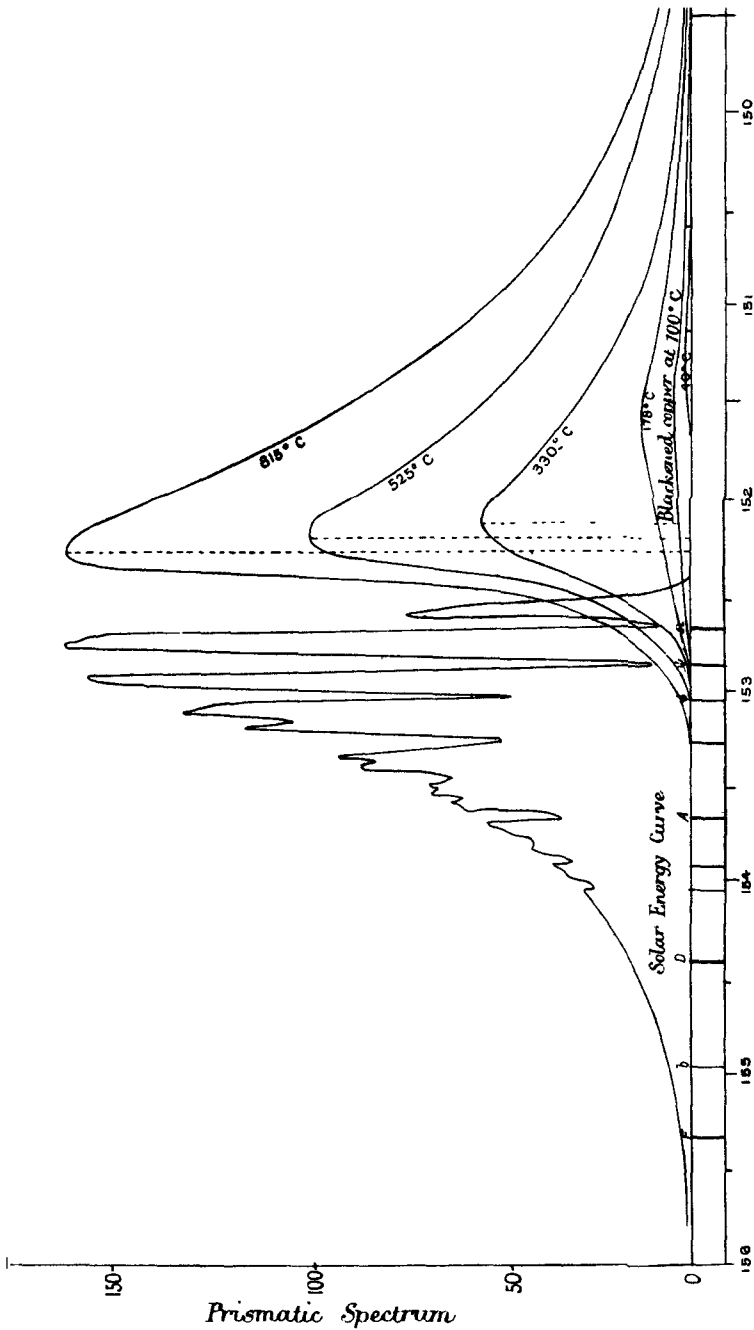


FIGURA 1.—Un conjunto de curvas de Langley que comparan la energía radiante del sol con la de un radiador experimental de cobre ennegrecido. El eje horizontal es la longitud del espectro prismático medido sobre una escala lineal arbitraria. (*Prismatic Spectrum* = espectro prismático; *Solar Energy Curve* = curva de energía solar; *Blackened copper at 100°C* = cobre ennegrecido a 100°C.)

apenas ocho años antes de que Planck abordara el problema del cuerpo negro, no son más que los prolegómenos del trabajo en el que se basarían la deducción y evaluación de leyes cuantitativas del cuerpo negro.

Con todo, fue un paso importante, porque animó tanto a investigadores experimentales como teóricos (entre ellos sin duda a Wien) a tratar de determinar la función universal de Kirchhoff. El ruso W. A. Michelson (1860-1927) combinó en 1887 la ley de Stefan-Boltzmann con una hipótesis estadística especulativa acerca del mecanismo de emisión y derivó la fórmula de radiación⁹

$$K_{\lambda} = b\lambda^{-6}T^{3/2} e^{-a/\lambda^2T},$$

donde a y b son constantes a fijar. Demostró que esta ecuación reproduce todas las características cualitativas de las curvas experimentales de Langley. Pero cuantitativamente no era demasiado satisfactoria, como no tardó en señalar H. F. Weber (1843-1912), de la Technische Hochschule de Zurich, quien a la sazón se hallaba dedicado a medir el espectro de emisión de bujías de filamento de carbono¹⁰. Tras criticar la base teórica de la derivación de Michelson (incluida su utilización de la ley de Stefan-Boltzmann), Weber propuso una fórmula alternativa basada en sus propios experimentos y en otros. Su candidato para la fundación de Kirchhoff exigía tres constantes a fijar y tenía la siguiente forma

$$K_{\lambda} = b\lambda^{-2} e^{hT - (a/\lambda^2T^2)}.$$

Cuando Wien publicó, cinco años más tarde, la ley del desplazamiento, su única referencia a los experimentos fue a través de la ley de Weber. Wien señaló que la ley de Weber, al igual que la suya, requería que la longitud de onda λ_m a la que la función de intensidad alcanzaba un máximo viniese gobernada por la ecuación $\lambda_m T = \text{constante}$. Como las dos leyes eran en otros aspectos claramente incompatibles, la alusión de Wien a la fórmula de Weber pone de relieve la limitadísima autoridad que tenían en 1893 los experimentos sobre la radiación negra.

Tres años después la situación había cambiado notablemente. Tras la publicación del trabajo de Langley hubo una serie de jóvenes físicos experimentales que intentaron mejorar la sensibilidad de las mediciones bolométricas y aumentar el ámbito y precisión de las determinaciones de la longitud de onda en el infrarrojo. Uno de ellos era Friedrich Paschen (1865-1947), por entonces ayudante en la Technische Hochschule de Hannover y en los comienzos de lo que

sería una distinguida carrera en la espectroscopía. Una vez mejorados sus instrumentos, Paschen los aplicó a la búsqueda de la función de Kirchhoff, y con éxito sorprendente. En 1895 anunció que la longitud λ_m es, con gran aproximación, inversamente proporcional a la temperatura absoluta, proporcionando así una prueba directa de la ley del desplazamiento. Una extensión de sus mediciones le permitió proponer, al año siguiente, una forma nueva y especialmente sencilla de la función de distribución

$$K_\lambda = b\lambda^{-\gamma} e^{-a/\lambda T}.$$

Los valores de Paschen para las constantes eran por fuerza provisionales, pero γ parecía estar en el intervalo entre 5 y 6, con un valor medio de 5,66 ¹¹.

La fórmula de radiación de Paschen fue publicada por primera vez, con su permiso, en un artículo de Wien, quien había sabido de ella por carta y había visto de inmediato su relación con una derivación altamente especulativa de su propia cosecha, que anteriormente se había abstenido de publicar. Un gas calentado, señalaba Wien, puede servir de fuente de radiación negra. En semejante gas, el número de partículas que tienen velocidades comprendidas entre v y $v + dv$ es proporcional —por la ley de distribución de Maxwell— a $v^2 \exp(-v^2/\alpha^2)$, donde α^2 es proporcional a la temperatura T del gas. Si además se acepta el supuesto, nada natural, de que tanto la longitud de onda como la intensidad de la radiación de una molécula dada son funciones solamente de la velocidad de la molécula, entonces la distribución de la radiación del gas tiene que tomar la forma $K_\lambda = F(\lambda) \exp[-f(\lambda)/T]$. Tanto F como f son funciones desconocidas, derivables de las también desconocidas relaciones entre longitud de onda y velocidad, por una parte, y entre intensidad y velocidad por otra. Con el fin de especificarlas un poco más, Wien señaló que su fórmula sólo se ajustaría a la ley de Stefan-Boltzmann y a la del desplazamiento si $F = b\lambda^{-5}$ y $f = a/\lambda$. El resultado es la famosa ley de distribución de Wien,

$$K_\lambda = b\lambda^{-5} e^{-a/\lambda T}, \quad (2)$$

fórmula que sólo difiere de la de Paschen en que especifica la constante γ . Wien señaló que a menos que $\gamma = 5$, la ley de Paschen es irreconciliable con la ley de Stefan-Boltzmann, de cuyo una consecuencia poco problemática de la termodinámica ¹².

La ley de distribución de Wien, como producto que era de la teoría, tuvo naturalmente escasa autoridad hasta que Planck volvió

a deducirla en 1899 por un camino muy distinto. La hipótesis de que la longitud de onda y la intensidad son funciones solamente de la velocidad de traslación de las moléculas emisoras era, como mucho, una hipótesis *ad hoc*. Con todo, era improbable que la ley fuese lisa y llanamente falsa. Se plegaba a la exigencia de la ley del desplazamiento, que a su vez podía derivarse sin recurrir a hipótesis *ad hoc*. Y algo que seguramente fuese más importante: recordaba mucho a la ley que Paschen había aducido sobre la base de los mejores experimentos de la época. Una reducción de γ en menos del 15 por ciento haría que ambas coincidiesen. Futuros experimentos quizá trajeran esa reducción. No tardó en ser así.

En enero de 1899 Paschen encaminó sus investigaciones a comprobar la versión de Wien y no tardó en anunciar que el valor de γ descendía de 6,4 a 5,2 al variar el emisor desde el platino, muy reflector, al carbono, altamente absorbente. Otto Lummer (1860-1925) y Ernst Pringsheim (1859-1917) dieron en febrero del mismo año una confirmación más completa de la versión de Wien, utilizando por vez primera una cavidad negra experimental dentro de la cual la radiación podía alcanzar el equilibrio antes de medir su intensidad. Otros expertos en la técnica de infrarrojos, entre ellos Ferdinand Kurlbaum (1857-1927) y Heinrich Rubens (1865-1922), aportaron también datos confirmatorios, mientras que Planck —ya en 1899— proporcionó una derivación magistral a partir de primeros principios¹³. Fuese cual fuese el *status* de su derivación, la ley de Wien había triunfado. Aunque el triunfo, claro está, fue muy breve. La aplicación, a principios de 1900, de nuevas técnicas de infrarrojos de longitud de onda larga a las cavidades experimentales recién inventadas puso al descubierto la limitación de la ley, con efectos decisivos sobre la evolución subsiguiente de la física. Pero ese es otro capítulo, que consideraremos más adelante en el momento oportuno. Cuando Planck inició su investigación sobre el cuerpo negro, o cuando en 1899 alcanzó su primera conclusión, aparentemente satisfactoria, nada hacía prever ese resultado.

Planck y la termodinámica

El anterior esbozo del problema del cuerpo negro, pese a su brevedad, revela los tres campos que interaccionarían en lo sucesivo dentro del trabajo de Planck. Dos de ellos son obvios: la termodinámica y la teoría electromagnética. El tercero, la mecánica estadística, es la fuente de la distribución de Maxwell a la que tanto Michelson como Wien recurrieron para derivar sus leyes de distri-

bución. Antes de 1900 había hecho Planck contribuciones importantes a los tres campos, pero éstos ocupaban lugares muy diversos en su pensamiento. La termodinámica había sido su primer amor, y su hacer en este terreno era bien conocido antes de dedicarse por primera vez, a los treinta y seis años, al electromagnetismo. En un principio, el papel de éste fue para él instrumental: las ecuaciones de Maxwell proporcionaban herramientas conceptuales con las cuales resolver problemas termodinámicos, sobre todo el problema de la radiación negra. Las técnicas estadísticas entraron aún más tarde en la investigación de Planck, y contra no poca resistencia. Aunque su aparición marca el primer paso en su senda hacia la inmortalidad, su utilización fue en aquel entonces la admisión de un fracaso. En el resto del capítulo veremos la formación termodinámica de Planck, sus esperanzas de cara a la teoría electromagnética y sus primeros intentos de aplicar dicha teoría a la radiación de una cavidad. A lo largo del camino veremos también sus razones para resistirse a la estadística.

La termodinámica, como teoría cuantitativa abstracta del papel del calor en los procesos físicos macroscópicos, era relativamente novedosa cuando Planck estableció contacto con ella en los años setenta. Sus raíces históricas se remontan a las teorías de los gases y de la máquina de vapor del primer tercio del siglo XIX, pero su formulación requería una serie de innovaciones experimentales y conceptuales que se arraciman a mediados de siglo¹⁴. Durante la década de los cuarenta se vio que muchos efectos térmicos, químicos, eléctricos y mecánicos eran interconvertibles sin pérdida ni ganancia cuantitativa. La generalización que recogía todos esos resultados no tardó en conocerse con el nombre de principio de conservación de la energía, que, por el ámbito de sus aplicaciones concretas, sobrepasaba a todos los principios físicos anteriores. Es más, una vez asimilado conceptualmente, parecía tan rayano en lo inevitable, que a veces se le atribuía un *status* apriorístico. Y el teorema de que cualquier causa tiene que ser cuantitativamente equivalente a su efecto, so pena de que el universo se degrade, había desempeñado cierto papel en varios de sus enunciados iniciales¹⁵.

La conservación de la energía es el primer principio de la termodinámica; el segundo siguió muy pronto, aunque ni mucho menos de manera directa. El joven ingeniero francés Sadi Carnot (1796-1832) había derivado en 1824 un trascendental conjunto de teoremas acerca de las máquinas térmicas, basándose en el supuesto de que el calor es un fluido calórico especial que realiza trabajo al pasar de un depósito de temperatura más alta a otro de temperatura más baja. La teoría de Carnot, virtualmente desconocida durante más de

una década después de su publicación, fue resucitada, ampliada y aplicada con éxito a problemas nuevos y significativos en los años cuarenta, justo en el momento en que el principio de conservación de la energía ganaba notoriedad. Una y otro eran incompatibles, porque la teoría de Carnot, en su formulación original, exigía que el calor se conservara. El conflicto quedó resuelto en 1850-51, cuando Rudolph Clausius (1822-88) y William Thomson (1824-1907) idearon independientemente un nuevo método para derivar los teoremas de Carnot. Para ello necesitaron un nuevo principio físico, conocido luego generalmente como la imposibilidad del movimiento perpetuo de segunda especie. Clausius lo enunció en la siguiente forma: el calor no puede pasar por sí solo de un cuerpo más frío a otro más caliente, permaneciendo inmutable el resto del universo. La formulación de Thomson era equivalente: es imposible construir una máquina que levante un peso con sólo enfriar un depósito de calor. Ésos fueron los primeros enunciados del segundo principio de la termodinámica ¹⁶.

Dado que éstos proporcionan una base observacional al segundo principio, uno de los dos, u otro equivalente, suele aparecer todavía al comienzo de los libros de termodinámica. Pero en tanto que enunciados acerca de lo que no puede ocurrir en la naturaleza no es ni mucho menos transparente su contenido físico positivo, por lo cual se les sustituye rápidamente por alguna formulación más clara que pueda aplicarse directamente a diversas situaciones físicas. Clausius elaboró sistemáticamente por primera vez esa clase de formulación en una serie de artículos que aparecieron entre 1854 y 1865. Todos menos el último quedaron recogidos, con un comentario adicional, en la primera edición de su *Teoría mecánica del calor*, publicada en 1864 cuando Planck era todavía un joven escolar en Kiel. El libro, editado en inglés en 1867 y en francés en 1868, fue la primera monografía sobre termodinámica, y muchos físicos estudiaron allí esa disciplina ¹⁷. La segunda edición fue además el primer libro de texto en este campo. Clausius indicaba en el nuevo prefacio que «la teoría mecánica del calor, en su actual estado evolutivo, constituye ya un tema de estudio extenso e independiente». Por tanto, proseguía, había reelaborado el contenido de sus artículos con el fin de que la nueva edición del libro «formara un todo coherente y progresivo y cobrara la forma de un libro de texto» ¹⁸. Esta versión de la termodinámica de Clausius se publicó en 1876, y Planck fue uno de los primeros en darle el uso pretendido ¹⁹. La influencia formativa sobre su carrera fue grande. A principios de 1879 presentó en la Universidad de Munich una tesis doctoral sobre el trabajo de Clausius, pero recomendando una reformulación fundamental de su enfoque. Como

era de esperar, la subsiguiente investigación de Planck fue la primera en verse afectada por esa recomendación.

Antes de examinar la reformulación planckiana de la termodinámica vamos a echar una mirada al camino en el que topó con la versión de Clausius²⁰. Planck nació en Kiel en 1858 y se educó principalmente en Munich, donde su padre tomó posesión de la cátedra de Derecho Civil de la Universidad en 1867. En el programa de estudios del Gymnasium había muy poca ciencia de ningún tipo, no obstante lo cual adquirió algunos retazos de física con un profesor de matemáticas muy admirado, que le dejaron honda impresión. Años después subrayaría enérgicamente el impacto —«como un mandamiento sagrado»— de la conservación de la energía. Era, escribió, la primera ley, de entre las que aprendió, «que poseía validez absoluta, independiente del hombre»^{21†}. Sea o no producto de su imaginación, este recuerdo de un interés precoz por leyes de la máxima profundidad y generalidad posible indica qué es lo que en concreto le atrajo hacia la termodinámica.

Desde el otoño de 1874, y durante tres años, Planck estudió física en la Universidad de Munich, donde topó con la teoría mecánica del calor, aunque probablemente no con el segundo principio desarrollado²². Después pasó un año en Berlín, donde asistió a las clases de Helmholtz y Kirchhoff. Ambos —escribe en su *Autobiografía científica*— le atrajeron poderosamente como personas; por otro lado, el contacto con ellos y con el círculo de Berlín «ampliaron no poco [su] horizonte científico». Pero luego prosigue:

Debo reconocer que extraje poco de las lecciones... De manera que el ansia de proseguir mi educación científica sólo podía satisfacerla leyendo obras que me interesaban, y éstas tenían naturalmente que ver con el principio de la energía. De este modo fui a parar a los trabajos de Rudolph Clausius, cuya claridad de expresión y de pensamiento me causaron poderosa impresión. Con creciente entusiasmo me abrí paso hasta lo más profundo de ellos. Lo que en especial admiraba era la exacta formulación de los dos principios de la termodinámica y el novedoso trazado [*erstmalige Durchführung*] de una separación nítida entre ambos. Anteriormente, como consecuencia de la teoría material del calor, la opinión al uso era que la transmisión de calor desde una temperatura más alta hasta otra más baja venía a ser como la caída de un peso desde una altura mayor a otra menor, y esta opinión errónea no era fácil de desplazar²³.

El encuentro con Clausius determinó la elección de Planck en cuanto al tema de su tesis doctoral, y las ideas que allí elaboró contribuye-

† Este signo (†), añadido a algunas notas, indica que en ellas se contienen adiciones sustantivas al texto o matizaciones del mismo, es decir que no son simples citas o comentarios bibliográficos.

ron a conformar su enfoque del problema del cuerpo negro quince años más tarde. Para ver de qué iba el asunto, vamos a examinar la labor de Clausius y cómo difería del enfoque planckiano de la termodinámica.

Señalamos antes que Clausius había modificado en 1850 los fundamentos de la teoría de Carnot para reconciliarla con la conservación de la energía. Sin embargo, la manera en que después siguió edificando sobre esos fundamentos modificados era muy parecida a la de aquél. Concretamente, los sistemas termodinámicos primarios que manejaba Clausius estaban siempre en interacción térmica y mecánica con el medio, como el cilindro y el émbolo ideales imaginados por Carnot. Por añadidura, todas las formulaciones de Clausius del segundo principio eran enunciados acerca del comportamiento de tales sistemas al recorrer un ciclo cerrado. En 1854 dio al segundo principio la forma siguiente

$$\oint \frac{dQ}{T} \leq 0, \quad (3)$$

donde el signo de igualdad se aplica sólo si el ciclo es reversible, dQ es la cantidad de calor absorbida del entorno por el sistema y T la temperatura absoluta a la que se absorbe el calor²⁴.

Clausius fue enseguida más lejos. Sus trabajos posteriores se ocupan del valor de $\int dQ/T$ a lo largo de caminos abiertos. En 1865 introdujo el símbolo S y el nombre de entropía para designar el valor de esta integral:

$$S_1 = S_0 + \int_0^1 \frac{dQ}{T}, \quad (4)$$

donde el camino de la configuración 0 a la configuración 1 tiene que ser reversible²⁵. Aplicando el segundo principio —la ecuación (3)— a esa definición, demostró que la entropía tiene que ser una función univaluada de la configuración o estado del sistema. A partir de esa propiedad, y junto con el primer principio en su forma termodinámica clásica, demostró por último cómo pasar directamente a muchas de las relaciones en derivadas parciales, hoy día archiconocidas, que gobiernan a las variables macroscópicas características de los sistemas físicos. Mas para él, la ecuación (3), u otra muy parecida y equivalente, siguió representando el segundo principio²⁶.

Planck, quien abordó el tema a finales de los años setenta, tomó como punto de partida a Clausius y no a Carnot: la ecuación (4), que define la entropía como función univaluada de las variables de estado

de un sistema especificado. La pregunta de Planck era: ¿cómo varía la entropía con el tiempo, a medida que el sistema correspondiente evoluciona *por su cuenta*, aislado térmica y mecánicamente del entorno? Las primeras páginas de su tesis presentaban la solución en la forma

$$S' - S \geq 0, \quad (5)$$

donde S' es la entropía en un momento posterior y S en otro anterior.

Esta ecuación fue la versión de Planck del segundo principio. Aunque Planck reconocía su equivalencia matemática con la forma de Clausius —la ecuación (3)—, insistió en que conceptualmente era más clara, más general y más básica^{27t}. Así como el primer principio gobernaba el comportamiento de la energía a lo largo del tiempo, el segundo gobernaba el de la entropía. Y más importante aún: al captar el paralelismo entre las dos leyes absolutas de las que se derivaba la termodinámica, la nueva formulación ponía también de relieve la diferencia decisiva que existía entre ellas. La energía total de un sistema aislado tiene que permanecer constante en el tiempo; su entropía sólo puede aumentar o, en el caso límite ideal, permanecer constante. La ecuación (5) prohibía no sólo el paso espontáneo de calor de una temperatura inferior a otra superior, sino cualquier proceso que disminuyera la entropía de un sistema aislado. Desde este ángulo, el segundo principio se convirtió enseguida para Planck en «El principio del aumento de entropía»²⁸. Su función, subrayada por Planck en el párrafo inicial de su tesis doctoral, era la de determinar la dirección en que evolucionan los procesos naturales «de manera que la regresión del mundo a un estado anteriormente ocupado sea imposible»²⁹.

La reformulación de Planck del segundo principio tiene presunta trascendencia para el desarrollo subsiguiente de la termodinámica, pero su importancia aquí es más restringida. El principio, en su nueva forma, se prestaba especialmente bien al estudio del equilibrio y de la aproximación de un sistema cerrado al mismo. El propio Planck lo señaló al final de un trabajo publicado tres años después de la aparición de su tesis. El título era «Evaporación, fusión y sublimación», y el texto principal exponía varios teoremas termodinámicos importantes. La sección final comenzaba así:

Los teoremas anteriormente enumerados son todos ellos consecuencias estrictas de una sola proposición: que el equilibrio estable corresponde al máximo de entropía. Esa proposición se sigue a su vez de otra más general, que dice

que en cualquier proceso natural la suma de las entropías de todos los cuerpos participantes aumenta. Aplicada a los fenómenos térmicos, esta ley es la expresión más general del segundo principio de la teoría mecánica del calor, como he demostrado con detalle [en otro lugar] ³⁰.

Ahora bien, la radiación negra es un caso de equilibrio térmico, y el pasaje anterior deja entrever cómo Planck abordaría más tarde el asunto. Si se inyecta una distribución inicial arbitraria de energía en una cavidad aislada, la distribución tenderá al equilibrio a medida que la energía es absorbida y reemitida por cualquier mota de material negro que contenga la cavidad. La aproximación al equilibrio térmico es irreversible y la entropía tiene, por tanto, que aumentar hasta llegar al equilibrio. Si uno tuviera una fórmula para la entropía de la radiación como función de las variables del campo, entonces la función de distribución del cuerpo negro sería aquella que maximizase la entropía total de la radiación en la cavidad. Ese es el enfoque que Planck comenzaría a explorar a finales de 1894, llegando a una primera conclusión en 1899. La formulación de Clausius del segundo principio no ofrecía ningún punto de ataque tan claro.

Sin embargo, no es probable que Planck tuviese en la mente el problema del cuerpo negro cuando defendió su tesis en 1879. Sus investigaciones publicadas en los quince años siguientes discurrieron por cauces muy parecidos a los iniciales. Muchos de sus artículos, así como un librito sobre la conservación de la energía ³¹, estaban pensados para extender y clarificar los fundamentos de la termodinámica, un campo no muy bien entendido aún, sobre todo entre un grupo notable de antimecanicistas conocidos por el nombre de energetistas. Aceptaban éstos el primer principio de la termodinámica como la ley fundamental de la ciencia y aspiraban a reducir materia y fuerza a meras manifestaciones de la energía. Descartando la distinción entre procesos reversibles e irreversibles, creían poder derivar una versión totalmente general del segundo principio a partir del primero ³². Planck se refería a ellos al escribir más tarde sobre las dificultades de abolir la idea de «que la transmisión de calor desde una temperatura más alta hasta otra más baja venía a ser como la caída de un peso desde una altura mayor a otra menor» ³³. Otros de los primeros artículos publicados por Planck versaban sobre aplicaciones de la termodinámica, inicialmente a problemas físicos como la saturación, el cambio de fase y el equilibrio. Luego, entre 1887 y 1894, prestó cada vez más atención a un nuevo campo lleno de interés, la química física, recién inaugurada por los artículos de investigación de Arrhenius y van't Hoff. Planck deploraría después, evidente-

mente con toda justicia, la escasa atención que se había prestado a los aspectos siquiera más básicos de su teoría termodinámica³⁴. Con todo, esa teoría, o sus aplicaciones (lo más probable es que lo segundo), eran lo bastante importantes y famosas como para justificar su nombramiento en 1885 para ocupar una cátedra especial de física matemática en Kiel, y más tarde, en 1889, en la Universidad de Berlín, como sucesor de Kirchhoff³⁵.

El traslado a Berlín colocó a Planck, huelga decirlo, no sólo en el centro de la física germana sino, más claramente aún, en lo que poco después sería el centro mundial de investigación teórica y experimental sobre la radiación negra. Wien, Lummer, Pringsheim, Rubens y Kurlbaum trabajaban todos ellos allí, en la Universidad, en la Technische Hochschule o en la Physikalisch-Technische Reichsanstalt, en la localidad vecina de Charlottenburg. En semejante escenario no es maravilla que Planck dejara la química física y se dedicara a la teoría de la radiación. A mediados de los años noventa era poco menos que imposible que un físico ignorara que Kirchhoff, Boltzmann y Wien habían establecido firmemente la aplicabilidad del argumento termodinámico a la radiación. Lo que Planck había comenzado a hacer al aplicar la termodinámica a la química podía esperar conseguirlo también con la teoría de la radiación. En realidad, y eso lo demostraremos en las páginas que siguen, el programa en el que se embarcó en 1894 tenía una meta mucho más ambiciosa, pero acaso jamás lo hubiera seguido si la investigación sobre el problema del cuerpo negro no hubiese ofrecido subproductos de índole más familiar.

Planck y la teoría cinética de los gases

El objetivo primario de Planck al abordar el problema del cuerpo negro era reconciliar el segundo principio con la mecánica. Hacia mediados de los años noventa eran notorios (y, en Inglaterra, muy debatidos) los problemas que entrañaba la relación entre ambos. Planck, sin embargo, se había percatado mucho antes de las dificultades y había sugerido en 1881 la dirección de la que esperaba emergiera la solución. Su idea parece, vista retrospectivamente, harto inverosímil, pero fue la que trece años más tarde motivó su vuelta a la radiación negra. El primer paso para reconstruir el hilo de sus ideas requiere una digresión sobre las primeras etapas evolutivas de la teoría cinética de los gases.

La creencia de que el calor era el movimiento de partículas materiales había presidido la ciencia del siglo XVII y no había sido per-

dida de vista desde entonces, ni siquiera durante los treinta años, aproximadamente entre 1790 y 1820, en que la mayoría de los físicos suscribieron la teoría del calórico. Pero transformar la idea del «modo de movimiento» en una teoría cuantitativa de mayor alcance requería elaborar un modelo de agregados materiales al que las matemáticas pudieran aplicarse fácilmente. Los modelos de gases demostraron finalmente tener la sencillez requerida, pero no antes de morir el siglo XVIII. Anteriormente se pensaba que los gases eran una especie química con entidad propia (cuyo único miembro, antes del siglo XVIII, era el aire). Sus partículas, de las que normalmente se pensaba que llenaban el espacio, sólo podían rotar o vibrar *in situ*³⁶. Así pues, los modelos de gases encerraban para los futuros partidarios de la teoría cinética todas las complejidades que caracterizaban aún a los líquidos y sólidos. La situación sólo cambió cuando la nueva química de Lavoisier convenció a los científicos de que los gases no eran más que un estado físico concreto de sustancias que también podían existir en forma sólida y líquida. Cuando se supo que el vapor, por ejemplo, era un gas como cualquier otro, estimaciones fáciles de imaginar demostraron que sus moléculas no podían ocupar sino una fracción minúscula del volumen llenado por el gas. En cuanto al espacio vacío, se pensó primero que estaba lleno de fluido calórico, idea que explicaba limpiamente las propiedades uniformes de los gases. Sin embargo, después de 1820, y a medida que remitió la creencia en el calórico, empezaron a concebirse modelos de gases en los cuales las moléculas viajaban cierta distancia en línea recta entre dos choques sucesivos³⁷.

Tras descubrirse, a mediados de siglo, la interconvertibilidad de calor y trabajo, los modelos de esta especie revelaron ser hartamente convincentes y comenzaron a proliferar. El primero que despertó gran interés se contenía en un par de artículos publicados por Clausius en 1857 y 1858³⁸. Clausius llevaba trabajando en ellos durante algún tiempo y había demorado su publicación para que la micromecánica especulativa que en ellos aparecía no menoscabara, por asociación, la recepción y comprensión de su trabajo puramente termodinámico; como resultado de esa demora, los artículos son muy ricos en hallazgos e ideas. El primer artículo empezaba por demostrar que si la presión del gas se debe al impacto mecánico de las moléculas contra las paredes del recipiente, entonces $\frac{2}{3}pV = \frac{1}{2}nmv^2$, donde p es la presión, V el volumen y n el número de moléculas del gas, cada una de ellas con masa m y velocidad v . Comparando este resultado con la ley de Boyle-Charles, Clausius señalaba que la temperatura absoluta ha de ser proporcional a la energía cinética de traslación de una molécula.

Este resultado había sido derivado ya varias veces con anterioridad, pero los artículos de Clausius lo llevaban enseguida más lejos. En el primero se contiene, por ejemplo, la primera distinción impresa³⁹ entre el movimiento de traslación de las moléculas, por un lado, y su movimiento rotatorio y vibratorio, por otro. Sugiere también que el cociente entre la energía cinética total y la energía de traslación tiene que ser fijo para un gas dado, y establece la relación entre ese cociente y la razón de los calores específicos a presión constante y volumen constante. El segundo artículo introduce los conceptos de recorrido libre medio y esfera de acción molecular y los utiliza para explicar la lenta tasa de difusión gaseosa observada. La elaboración sistemática de la teoría cinética de los gases data de estos artículos, el segundo de los cuales se publicó el año que nació Planck.

Los artículos de Clausius captaron enseguida el interés de James Clerk Maxwell (1831-79), cuya primera contribución a la teoría cinética se publicó en 1860⁴⁰. El artículo ampliaba y mejoraba los resultados de Clausius en varios aspectos significativos, el más importante de los cuales era la aplicación de conceptos estadísticos a la distribución de velocidades moleculares en un gas. Clausius sabía que esas velocidades eran muy variables, tanto de una molécula a otra como, dentro de una misma molécula, entre dos momentos distintos; pero a efectos de cálculo había utilizado una velocidad fija v . Maxwell, adaptando un argumento muy usual de la teoría de errores⁴¹, propuso que la fracción de moléculas con velocidades entre v y $v + dv$ tiene que venir dada por

$$\frac{4}{\alpha^3 \sqrt{\pi}} v^2 e^{-(v^2/\alpha^2)} dv, \quad (6)$$

donde α es una constante que se demuestra fácilmente que vale $2/3$ del valor medio de v . La base del argumento por el que Maxwell llegó en principio a esa ley de distribución era debatible; en 1867 presentó una derivación muy mejorada⁴² y desde entonces ha habido muchas más. Dos de ellas, ambas debidas a Boltzmann, ejercieron importante influjo sobre la evolución de la teoría del cuerpo negro de Planck y constituirán, por tanto, temas centrales en el capítulo siguiente.

La ley de distribución le abrió desde el principio nuevos caminos a Maxwell. La utilizó, por ejemplo, para demostrar que una mezcla de gases sólo podía estar en equilibrio si las moléculas de cada uno de ellos tienen la misma energía media de traslación. Puesto que dos gases en equilibrio tienen también la misma temperatura,

cabía dar mayor precisión a los resultados que Clausius obtuviera de comparar la teoría cinética con las leyes de los gases: la temperatura absoluta es proporcional a la energía media de traslación por molécula, donde la constante de proporcionalidad es independiente del gas; volúmenes iguales de dos gases a las mismas temperatura y presión han de contener, por tanto, el mismo número de moléculas. En otro lugar del artículo de 1860 Maxwell mejora el cálculo de Clausius para el recorrido libre medio y aplica el resultado a la teoría de la viscosidad, magnitud que, para su sorpresa, era independiente de la presión. Finalmente, después de estudiar otros problemas relativos a la difusión y conducción del calor, Maxwell estudió el problema general del equilibrio entre moléculas complejas y llegó a la conclusión de que las energías medias de traslación y de rotación por molécula tienen que ser iguales. Este hallazgo, junto con su resultado para mezclas de gases, auguraba el teorema de equipartición, resultado general que él y Boltzmann deducirían más tarde. Casi todo el abanico de problemas que durante una generación ocuparían a los expertos en la teoría cinética estaban ya en 1860 sobre el tapete.

Dos aspectos conexos de esa constelación de problemas merecen especial encarecimiento, porque ambos tienen que ver con la manera en que las consideraciones estadísticas entraron en la investigación del problema del cuerpo negro y porque ambos cambiaron rápidamente poco después. En primer lugar, hasta pasado el año 1900 el tema de investigación de los hombres que aplicaron la estadística y la mecánica molecular al estudio del calor era la teoría de los gases, no la mecánica estadística. Desde el *Tratado de la teoría cinética de los gases* (1876) de Watson, pasando por las *Lecciones sobre la teoría de los gases* (1896, 1898) de Boltzmann, hasta la *Teoría dinámica de los gases* (1904) de Jeans, era la expresión «teoría de los gases» la que normalmente se elegía para describir su trabajo⁴³. En segundo lugar, como el objetivo de esa teoría era explicar el comportamiento observable de los gases (calores específicos, viscosidad, conductividad térmica, etc.), muy pocos de sus defensores estaban realmente interesados en la termodinámica. De cuando en cuando, en algún comentario de la teoría de los gases, quizá se señalara que cuando es válida la distribución de Maxwell, dQ/T es una diferencial exacta⁴⁴. Hubo también, como veremos en breve, algunos estudios aislados de la base estadística del segundo principio. Pero sólo Boltzmann intentó elaborar una teoría estadística de la entropía, y ese aspecto de su labor fue totalmente ignorado por los demás teóricos de los gases hasta que Planck lo resucitó a finales de 1900. En resumen, el conjunto de temas que hoy abarca la expresión «mecánica estadística» o

«termodinámica estadística» apenas existía durante el siglo XIX. Aparecen por vez primera en 1902, en un famoso libro de J. Willard Gibbs (1839-1903) y en un artículo casi olvidado de Albert Einstein (1879-1955)⁴⁵. Con la rápida asimilación de esas obras, la física estadística se convirtió en un campo diferente, con el cual no contaba Planck en la época en que fraguó su actitud hacia la relación entre la mecánica y el segundo principio.

Aunque Planck probablemente no siguió de cerca la evolución técnica de la teoría de los gases, sí conocía al menos sus líneas maestras. Clausius, a quien admiraba, continuó siendo importante contribuyente a ese campo. Después de la muerte de éste en 1888, Planck ayudó a preparar para la prensa su *Teoría cinética de los gases*⁴⁶. Poco después se encargó él sólo de editar póstumamente las *Lecciones sobre la teoría del calor* de Kirchhoff⁴⁷, tarea que le brindó un contacto lo bastante estrecho con la teoría de los gases para provocar una confrontación significativa con Boltzmann. Tal confrontación, junto con otros elementos de juicio que examinaremos más adelante, sugiere que hasta los últimos años del siglo el conocimiento que tenía Planck de los trabajos de Boltzmann sobre la teoría era fragmentario, aunque sin duda sabía de su existencia y probablemente conocía las líneas principales. Planck no tenía gran interés por la teoría de los gases, pero tampoco le repugnaba. Su actitud difería notablemente de la de los energetistas y otros antimecanicistas de la época.

Planck era ante todo un adepto convencido, pero no dogmático, a la mecánica o a la cosmovisión mecanicista. Según él, ésta no poseía aún ni la generalidad ni la base empírica virtualmente irrefutable que caracterizaban a la termodinámica. Pero —como escribió en 1887— su evolución había venido marcada por una larga serie de éxitos sonados y, por tanto, era probable que continuara «señalando la dirección en que debe moverse la investigación... Uno debería utilizar todos los medios a su alcance», prosigue, «para extraer las consecuencias últimas de la visión mecánica en todas las áreas de la física, la química, etc.»⁴⁸. Una carta que examinaremos más adelante sugiere que Planck inició su investigación sobre el cuerpo negro en respuesta a esa directriz.

La actitud de Planck hacia la articulación atómica o molecular de la mecánica era más equívoca. En su mayor parte está, sin embargo, bien representada por los comentarios que hace al principio de su *Habilitationsschrift*, la segunda tesis que, en 1880, le permitió ejercer en Munich. Para estudiar equilibrios entre materiales isótropos —comenzaba diciendo Planck— uno necesita conocer las fuerzas que actúan en el interior de los cuerpos. Esas fuerzas dependen, según Planck, «no sólo de la posición relativa de las partículas más peque-

ñas del cuerpo, sino también de su temperatura». El valor especial de la termodinámica, subrayaba luego, es que proporciona un modo de investigar la dependencia, respecto de la temperatura, de estas fuerzas entre las partículas, «sin que sea necesario introducir supuestos especiales acerca de la constitución molecular del cuerpo»⁴⁹. Al igual que en muchos pasajes de su obra posterior, Planck parece dar aquí simplemente por sentada la existencia de átomos y moléculas⁵⁰. Insistía, sin embargo, en que el físico hiciera un uso mínimo de hipótesis especiales sobre su estructura y sobre las fuerzas entre ellos.

Ese punto de vista, aplicado a la investigación de la teoría de los gases, sugiere no tanto que dicha investigación sea básicamente equivocada como que es un error de estrategia. Una de las manifestaciones de Planck al respecto, leída ante las Secciones de Física y Química de la anual *Naturforscherversammlung* en 1891, pero rara vez publicada, explicita esa idea:

Quienquiera que haya estudiado las obras de Maxwell y Boltzmann —los dos científicos que han ahondado más en el análisis del movimiento molecular— difícilmente escapará a la impresión de que la notable intuición física y habilidad matemática desplegada en la conquista de estos problemas está precariamente recompensada por la fertilidad de los resultados obtenidos. Una curiosa situación ha venido recientemente a reforzar ese juicio. La honda analogía entre el comportamiento de la materia en soluciones diluidas y en gases perfectos no fue descubierta por la teoría cinética. Al contrario, la teoría cinética, aun después de ese hallazgo, ha tenido que superar grandes dificultades para explicar este comportamiento, de manera que, al menos en el futuro próximo, no cabe esperar que contribuya a ulteriores progresos en este problema⁵¹.

Tres años después de estos comentarios, Boltzmann iniciaba su crítica de las *Lecciones* de Kirchhoff, atribuyendo a su publicador, Planck, la opinión de que cualquier empeño dedicado a la teoría de los gases era una pérdida de tiempo y de talento⁵². La paráfrasis parece justa (y comprensible el resentimiento mostrado en su expresión); pero también está el reverso de la moneda. En la medida en que el escepticismo de Planck hacia la teoría de los gases emanaba de consideraciones estratégicas, no hubiese hecho falta más que una necesidad o un logro demostrado para que cambiara de opinión.

El caso es que el propio trabajo de Planck iba a desvelar una tal necesidad y que entonces cambió de opinión. Pero en ese lance su claudicación fue mayor que lo que sugiere cualquiera de sus usuales comentarios sobre el *status* de la mecánica molecular. Planck tenía motivos de otra índole para desconfiar de la teoría cinética, lo cual reforzó sin duda las expresiones de escepticismo como las que hemos señalado. Mas, quizá porque se basaban exclusivamente en su propia

y nada típica actitud hacia el segundo principio, sólo los expresó públicamente en una ocasión durante los años anteriores al inicio del programa de investigación sobre el cuerpo negro que dichos motivos promovieron. La ocasión vino, sin embargo, muy pronto, sólo dos años después de que leyera la tesis. Tanto biográfica como lógicamente, las reservas de Planck hacia la teoría de los gases están muy relacionadas con su especial actitud hacia el segundo principio.

Como ya señalamos anteriormente, Planck había dado, en el capítulo de conclusiones de su trabajo de 1882 «Evaporación, fusión y sublimación», un nuevo enunciado de su formulación de dicho principio. Tras hacer hincapié en la especial congruencia de esa formulación para los problemas del equilibrio, prosigue así:

Para concluir, quisiera llamar explícitamente la atención sobre un hecho ya conocido. Desarrollado consistentemente, el segundo principio de la teoría mecánica del calor es incompatible con el supuesto de los átomos finitos *. [Acercas de la nota correspondiente, véase más adelante.] Cabe, por tanto, prever que la ulterior evolución de la teoría conducirá a una batalla entre ambas hipótesis, en la cual una de las dos sucumbirá. Cualquier intento de predecir en estos momentos el resultado del conflicto sería prematuro. No obstante, diversos signos actuales parecen indicar que la teoría atómica, pese a su gran éxito, tendrá que ser abandonada en último término en favor del supuesto de la materia continua ⁵³.

Quince años más tarde Planck esbozó prácticamente la misma postura en una importante carta que examinaremos en breve. No es la mecánica, sino su formulación atomista la que choca con el segundo principio; las consiguientes dificultades cabe supuestamente eliminarlas desarrollando la cosmovisión mecánica para un continuo. Planck quizá no estuviera todavía pensando en el éter al escribir este pasaje, pero fue eso en lo que se convertiría su medio continuo.

El asterisco que aparece en la cita anterior remite a otra de la sección penúltima de la *Teoría del calor* de Maxwell. El libro fue publicado originalmente en 1871 en una serie de «Libros de texto científicos adaptados al uso de artesanos y estudiantes de las escuelas públicas y de ciencias» y apareció en traducción alemana en 1877 y 1878. La referencia de Planck remite a una sección de dos páginas titulada «Limitaciones del Segundo Principio de la Termodinámica», el primer lugar donde se señaló la naturaleza estadística del segundo principio. Este principio, decía Maxwell,

... es sin duda cierto en la medida en que sólo podemos manejar los cuerpos a través de su masa, careciendo de capacidad para percibir o manipular las distintas moléculas de que están compuestos. Pero si imaginamos un ser cuyas facultades estén tan avezadas que pueda seguir el curso de cada molécula, ese

ser, cuyos atributos son aún tan esencialmente finitos como los nuestros, sería capaz de hacer lo que hoy por hoy nos resulta imposible. Porque hemos visto que las moléculas en un recipiente lleno de aire a temperatura uniforme se mueven con velocidades que en absoluto son uniformes, aunque la velocidad media de un gran número de ellas, seleccionadas arbitrariamente, es casi exactamente uniforme. Supongamos ahora que el recipiente está dividido en dos porciones, A y B, mediante una división en la que hay un pequeño orificio, y que un ser, que puede distinguir cada molécula por separado, abre y cierra la compuerta, permitiendo que sólo las moléculas más rápidas pasen de A a B y sólo las más lentas de B a A. De esta manera, y sin gasto de trabajo, aumentará la temperatura de B y disminuirá la de A, en contradicción con el segundo principio de la termodinámica ⁵⁴.

El «ser» especial que es capaz de hacer que el calor fluya de un cuerpo más frío a otro más caliente es, huelga decirlo, el que desde entonces se conoce por el «diablillo de Maxwell» ⁵⁵.

En Inglaterra se aceptó enseguida la visión de Maxwell del segundo principio. Thomson la elaboró algo más en 1874; poco después P. G. Tait (1831-1901) la incluyó en la segunda edición de su utilizadísimo *Esquema de la termodinámica* ⁵⁶; y Maxwell la aireó aún más en una larga recensión del libro de Tait, publicada en *Nature* a principios de 1878. «La verdad del segundo principio», escribió Maxwell, «es, por tanto, una verdad estadística, no matemática, porque depende del hecho de que los cuerpos que manejamos consisten en millones de moléculas... De ahí que el segundo principio de la termodinámica se viole continuamente —y en no pequeña medida— en cualquier grupo pequeño de moléculas pertenecientes a un cuerpo real» ⁵⁷. A partir de entonces, el problema del segundo principio desapareció de la teoría de los gases inglesa durante casi veinte años.

Las actitudes continentales eran mucho más variadas. En un extremo estaban los energetistas, que rechazaban el atomismo, la mecánica y la independencia del segundo principio. En el otro estaban Clausius y Boltzmann, quienes admitían que el segundo principio era sólo macroscópico, pero —diríase que insatisfechos con esa conclusión— seguían mostrando gran interés por los sistemas mecánicos que exhibían analogías no estadísticas con dicho principio ⁵⁸. Ninguna de las dos posturas satisfacía a Planck, quien creía en la mecánica y pensaba que el segundo principio era tan absoluto como el primero. Más tarde, recordando los años anteriores al cambio de siglo, escribió: «En aquella época pensaba que el principio del aumento de la entropía era válido sin excepción, como el principio de conservación de la energía, mientras que para [Maxwell y] Boltzmann este principio era sólo una ley de probabilidades y, por tanto, estaba sujeta a ex-

cepciones»⁵⁹. Mientras Planck mantuvo esa idea, no podría haber aceptado el enfoque estadístico.

Pero ¿por qué la mantenía, o al menos por qué durante tanto tiempo? Aparte de Planck, no se conoce a nadie que en los años ochenta concibiera todavía el *status* del segundo principio como él lo concebía. Tampoco había razones claras para hacerlo, porque hasta 1896 nadie sugirió siquiera que las «excepciones» a las que estaba sujeto el principio podrían ser observables o tener consecuencias físicas⁶⁰. Clausius rechazó con las siguientes palabras la afirmación de Tait de que Maxwell había refutado su versión del segundo principio:

El exceso de energía cinética que en un momento dado puede pasar de un cuerpo más frío a otro más caliente en virtud de una desviación accidental del comportamiento medio [de las moléculas] es una magnitud del mismo orden que la masa de una sola molécula comparada con las masas directamente accesibles a nuestros sentidos. Sin embargo, las magnitudes de ese orden son despreciables a efectos de las consideraciones que atañen al segundo principio⁶¹.

¿Por qué no adoptó Planck una postura similar? ¿No es posible que su memoria autobiográfica no captara del todo la esencia de su objeción al enfoque probabilístico?

Respuesta concluyente no la hay, pero una verosímil está directamente relacionada con la reformulación del segundo principio que Planck elaboró en su tesis doctoral y en publicaciones subsiguientes: todos los sistemas físicos aislados se mueven irreversiblemente de estados de entropía menor a estados de entropía mayor. En la tesis propiamente dicha no aparece aún del todo explícita una generalización tan fuerte. Planck introduce allí el término «naturales» para designar procesos a los que se aplica el signo de desigualdad de la ecuación (5); si es el signo de igualdad el que vale, los procesos se denominan «neutros». La terminología sugiere que los procesos neutros son una idealización, pero en su tesis Planck no llega a decirlo⁶². Sin embargo, tres años después la implicación terminológica tenía ya un carácter explícito y central:

Hay en la naturaleza una función (para la cual podemos retener la designación de Clausius de entropía) que aumenta perpetuamente, en el sentido de que la suma de las entropías de todos los cuerpos que participan en cualquier proceso es mayor al final que al principio. Hay que pensar, pues, que la entropía viene determinada completamente por el estado de un cuerpo (*es decir, la totalidad de las posiciones y velocidades de todas sus partes*)... Aquellos procesos para los cuales la entropía es igual en el estado inicial que en el final, los procesos directamente reversibles, por ejemplo, constituyen un caso límite. Pero esta clase de procesos no se dan realmente, sino que hay que considerarlos una idealización⁶³.

Este pasaje convierte la irreversibilidad en el núcleo del segundo principio, y la frase en cursiva sugiere que la irreversibilidad de que se habla es microscópica. Nadie, aparte de Planck, había adoptado esa posición. Los energetistas no creían en los átomos ni reconocían la distinción entre cambio reversible e irreversible. Clausius, que en esto pensaba distinto, había elaborado, sin embargo, la termodinámica a base de procesos reversibles, introduciendo los irreversibles como caso especial. En ambas versiones de la *Teoría mecánica del calor*, el segundo principio aparece por primera vez en el capítulo tercero en la forma $\oint dQ/T = 0$, que en adelante es aplicada a diversos problemas físicos. No es sino hasta el capítulo décimo cuando Clausius se ocupa de «Procesos que no son reversibles» y da un «Complemento de la expresión matemática del segundo principio» al escribir $\oint dQ/T \leq 0$ ⁶⁴. A esas alturas sólo restan tres capítulos del libro.

Así, pues, para Planck una explicación mecánica del segundo principio tenía que ser una explicación de la irreversibilidad, preferiblemente microscópica, cosa que el enfoque estadístico, según él, no había logrado dar. En cuanto a Maxwell, su tratamiento era sugerente, pero ni siquiera había tocado el problema general. Thomson y Boltzmann habían ido más lejos, afirmando que el estado final de un proceso irreversible es más probable que el estado inicial⁶⁵. Boltzmann había dado incluso razones para suponer que la entropía de un estado es proporcional al logaritmo de su probabilidad. No está claro cómo ni cuándo oyó Planck por primera vez de este enfoque (puede que ni siquiera conociera los escritos de Thomson), pero lo cierto es que se mostró completamente insatisfecho con él cuando lo conoció. Así se desprende claramente de una larga carta que escribió en la primavera de 1897, cuando su investigación del cuerpo negro estaba ya en marcha.

La carta requiere una breve introducción. Ernst Zermelo (1871-1923), joven ayudante de Planck en Berlín, elaboró en 1895 lo que desde entonces se conoce como la paradoja de la recurrencia. Aplicando un teorema matemático publicado por Poincaré cinco años antes, Zermelo afirmó que el segundo principio no admite ninguna demostración mecánica, porque cualquier sistema mecánico abandonado a su suerte tiene que volver en último término a una configuración arbitrariamente próxima a aquella de la que partió. «Por tanto», escribía Zermelo, «en semejante sistema *son imposibles los procesos irreversibles*, porque (aparte de estados iniciales singulares) ninguna función continua univaluada de las variables de estado, como es la entropía, puede aumentar continuamente; si hay un incremento finito, tiene que haber un decremento correspondiente al recurrir el estado inicial»⁶⁶.

La réplica de Boltzmann señalaba que el segundo principio no era simplemente mecánico, sino también estadístico; y la polémica prosiguió hasta finales de 1896. A principios del año siguiente Planck hizo un comentario al respecto en una carta a su amigo Leo Graetz (1856-1941). El problema de reconciliar el segundo principio con la mecánica, dice Planck allí, es «el más importante de los que ocupan a la física teórica en este momento». Y prosigue así:

En la cuestión principal estoy con Zermelo, porque pienso que es completamente inútil [intentar] derivar la velocidad de procesos irreversibles —viscosidad o conducción del calor en gases, por ejemplo— de una manera realmente rigurosa a partir de la actual teoría de los gases. Habida cuenta de que el propio Boltzmann admite que incluso la *dirección* en la que actúan la viscosidad y la conducción del calor sólo puede derivarse de consideraciones probabilísticas, ¿cómo puede ser que la *magnitud* de estos efectos tenga en todas las condiciones un valor enteramente determinado? Si nada se conoce de antemano, el cálculo de probabilidades puede servir para determinar el estado más probable. Pero *dado un estado [inicial] improbable, no puede servir para calcular el siguiente [estado]*. Este viene determinado, no por la probabilidad, sino por la mecánica. El mantener que en la naturaleza el cambio siempre procede de [estados de] probabilidad más baja a probabilidad más alta carecería totalmente de fundamento.

La cuestión no es si el segundo principio admite o no excepciones, sino otra más fundamental: la probabilidad por sí sola ¿puede determinar la dirección en que evoluciona un sistema? La respuesta negativa de Planck parece haber sido la razón fundamental para rechazar versiones estadísticas del segundo principio.

Poco después de rebatir la proposición de que la naturaleza procede hacia estados más probables, la carta de Planck vuelve sobre el problema de la irreversibilidad:

Sin embargo, Zermelo va más lejos [que yo], y pienso que incorrectamente. Cree que el segundo principio, considerado como una ley natural, es incompatible con cualquier visión mecánica de la naturaleza. Pero el problema se torna esencialmente diferente si uno considera materia continua en lugar de masas puntuales discretas como las moléculas de la teoría de los gases. Creo y espero que se pueda encontrar una significación estrictamente mecánica del segundo principio por este camino, pero el problema es evidentemente hartamente difícil y requiere su tiempo.

La esperanza de Planck es la que ya expresara en 1881, pero la relación con sus investigaciones había cambiado entretanto. Su empeño por extraer la irreversibilidad de la mecánica del continuo había co-

menzado, efectivamente, dos años antes. Otro pasaje de la carta sugiere el espíritu de la empresa:

Sólo veo un modo de llegar a una conclusión definitiva sobre la cuestión. Hay que abrazar de antemano una de las dos posiciones [mecánica o estadística] y ver hasta dónde puede avanzar uno *ad lucem* o *ad absurdum*. La tarea será sin duda más fácil y prometedora si uno supone que el segundo principio es estrictamente válido (cosa que ciertamente no cabe demostrar a partir de la teoría cinética de los gases en su forma actual), en lugar de recurrir a hipótesis .. sobre el estado inicial [improbable] del mundo, con el solo fin de *salvar* la teoría de los gases. . Eso es renunciar a hallazgos más profundos⁶⁷.

Cuando Planck escribió las líneas anteriores habían comenzado a aparecer ya los primeros informes de su investigación sobre el cuerpo negro. Su contenido nos ocupará en breve, pero el primer anuncio público de su objetivo pertenece al presente contexto. El pasaje que sigue es la sección inicial de un escrito que Planck leyó ante la Academia Prusiana de Ciencias a principios de febrero de 1897. Es la introducción de la primera entrega de una serie, «Sobre los procesos de radiación irreversibles», que le ocuparía hasta el verano de 1899.

El principio de conservación de la energía exige que todos los sucesos naturales sean en último término analizables en lo que se denominan efectos conservadores, como son, por ejemplo, los que tienen lugar en el movimiento de un sistema de puntos materiales mutuamente atractivos o repulsivos, o también en medios completamente elásticos, u ondas electromagnéticas en aislantes. Por otro lado, las fuerzas no conservadoras —como el rozamiento, los choques inelásticos, la resistencia galvánica— no son de naturaleza elemental porque no satisfacen independientemente el principio de la energía. Por consiguiente, en un sistema físico completo han de reducirse a los primeros [es decir, a efectos conservadores, todos ellos evidentemente reversibles].

Por otro lado, el principio del aumento de la entropía enseña que todos los cambios en la naturaleza proceden en una dirección. Cuando, pongamos por caso, un sistema está aislado de su entorno, tarde o temprano ha de aparecer un equilibrio o estado estacionario, del cual el sistema no se desvía bajo ninguna circunstancia mientras las condiciones externas permanezcan iguales.

De esta oposición surge la tarea fundamental de la física teórica, la reducción del cambio unidireccional a efectos conservadores⁶⁸.

Esa «tarea fundamental» es la que había llevado a Planck al problema del cuerpo negro. Tras un párrafo intermedio en el que esboza el fracaso de anteriores intentos de resolverlo, Planck da a su auditorio una idea de en qué cifra sus esperanzas:

Creo que debo reconocer como un proceso unidireccional compuesto por efectos enteramente conservadores la influencia de un resonador vibrante sin

rozamiento o sin resistencia sobre la onda que lo excita... Cualquier resonador de esa especie es excitado al absorber energía de la vibración que incide sobre él y se amortigua al radiar energía. Sin embargo, la energía radiada no es en general de la misma clase que la absorbida, de manera que las vibraciones del resonador alteran el carácter de las ondas electromagnéticas propagadas en su vecindad. Puede demostrarse que estas alteraciones son unidireccionales en varios respectos y que tienen una tendencia equilibradora [*ausgleichende*] ⁶⁹.

En ausencia de uno o más resonadores, señalaba Planck, no se produciría tal equilibrio. Las ondas eléctricas vendrían gobernadas por las ecuaciones de Maxwell solamente, y éstas, al igual que las ecuaciones de la mecánica, son invariantes al invertir el sentido del tiempo. Pero un resonador, dice Planck, alteraría el campo, absorbiendo, por ejemplo, energía de una onda plana incidente y reemitiéndola en la forma de una onda esférica. Además, debido a que su amplitud no varía sino lentamente con la del campo, un resonador eliminará gradualmente las fluctuaciones en la intensidad de la radiación que incide sobre él. Por último, dado que el resonador tiene un intervalo de respuesta finito debido al amortiguamiento por radiación, interactuará a través del campo con resonadores de frecuencias vecinas, y esa interacción modificará la distribución del «color» o longitud de onda de la radiación, al igual que los choques entre moléculas alteran la distribución de las velocidades moleculares. Planck señalaba que el análisis de la última de estas tendencias equilibradoras debería brindar «importantes conclusiones acerca de la distribución de energía radiante en el estado estacionario» ⁷⁰, es decir acerca de la forma de la función universal de Kirchhoff.

Planck sobre el continuo y el electromagnetismo

Las páginas anteriores han seguido paso a paso la andadura de Planck hasta el problema del cuerpo negro. Pero resta una pregunta evidente. ¿Por qué suponía Planck que el recurrir al continuo permitiría una explicación mecánica o quasi-mecánica de la irreversibilidad y, por tanto, «la reducción de los procesos unidireccionales a efectos conservadores»? La cuestión hay que estudiarla a su vez por partida doble, una vez en relación con los años inmediatamente posteriores a la finalización de la tesis de Planck, cuando evidentemente sólo era consciente de que el diablillo de Maxwell podía trastornar el segundo principio, y luego otra para los años noventa, cuando se centró en la irreversibilidad y concentró su atención en el campo electromagnético. Para ninguno de los dos períodos es posible dar una respuesta completa, en parte por falta de información relevante

acerca de Planck, y en parte porque las actitudes de finales del XIX hacia la mecánica, el continuo y el campo electromagnético están muy poco estudiadas ⁷¹. Lo que sí podemos es aislar algunas consideraciones que hacen al caso y cuyo examen proporcionará también información —que necesitaremos en otro lugar— acerca del estado de la teoría electromagnética en la época en que Planck estaba realizando su labor sobre el cuerpo negro.

Es probable que cuando Planck anunció en 1882 su creencia, reconocidamente prematura, de que la teoría atómica, pese a su gran éxito, tendría que dar paso en último término a la hipótesis de la materia continua, estuviera pensando en lo siguiente: En un continuo, que Planck quizá imaginara atestado de trocitos masivos, el movimiento en regiones vecinas está estrictamente correlacionado. Cuando el orificio vigilado por el diablillo de Maxwell está abierto, las regiones a ambos lados de él son vecinas y se mueven conjuntamente. A través del orificio se puede transmitir a pesar de todo energía, pero sólo de las regiones de movimiento más violento a las de movimiento menos violento. Planck, que era buen músico y a menudo utilizaba analogías acústicas en su trabajo, puede que pensara desde el principio en la respuesta resonante de una cuerda tensa, acoplada mediante un muelle u otro medio continuo a una fuente impulsora ⁷².

Tal sugerencia, aunque no pasa de ser especulativa, viene apoyada indirectamente por las ideas de Helmholtz sobre el *status* de la mecánica del continuo. Planck asistió en 1877 a la conferencia que dio Helmholtz sobre el tema, y sus apuntes de clase hacen referencia a una distinción importante, que aquí nos interesa y que muchos años más tarde aún se analizaba en la versión publicada de sus lecciones. Helmholtz comenzaba allí por recordar a los lectores su anterior tratamiento de la mecánica de partículas. «En aquel entonces éramos conscientes», decía Helmholtz, «de que esa representación era sólo una de las abstracciones simplificadoras de la observación cuyas consecuencias pueden representar con idónea integridad y brevedad los hechos en ciertas áreas de la experiencia». Los fenómenos elásticos, proseguía Helmholtz, no puede elaborarlos con plena generalidad una teoría que entraña una representación corpuscular de la materia. Y terminaba diciendo que para tratar la elasticidad «utilizaremos, por el contrario, la *concepción límite opuesta* de la constitución de la materia, a saber, aquella en la que la materia llena continuamente el espacio ocupado» ⁷³. Ni aquí ni en ningún otro lugar de su comentario aparece indicación alguna de que una de las «representaciones» se ajusta a la realidad mientras que la otra no es más que una idealización conveniente. Las dos son más bien abstracciones polares, útiles en diferentes ámbitos de la experiencia. Otros casos, su-

giere Helmholtz, puede que exijan un compromiso entre ambas, por ejemplo la teoría de la dispersión óptica, problema íntimamente relacionado con el que Planck propuso en relación con los resonadores ⁷⁴.

Planck, que creía en la mecánica pero rehuía los modelos, habría congeñado con esta actitud. La distinción a la que se refieren sus notas sobre las lecciones de Helmholtz pretendía articularla y reforzarla. La mecánica corpuscular, señalaba Helmholtz, reconoce dos clases de movimiento. Una es el «movimiento ordenado», del que todas las partículas participan juntas (su ejemplo es el movimiento de un enjambre de mosquitos). La otra es el «movimiento desordenado», los movimientos independientes que las partículas (o mosquitos) realizan dentro del espacio que ocupa su agregado. Para Helmholtz, el rasgo distintivo de la mecánica del continuo era la prohibición del movimiento desordenado ⁷⁵. Pero con él desaparecía la función para la cual Maxwell concibiera su diablillo.

Reflexiones de esta especie pululaban sin duda todavía en la mente de Planck cuando en 1894 abordó la radiación negra, pero el contexto había cambiado entretanto. El problema era ahora demostrar que la irreversibilidad podía caracterizar a un sistema gobernado por fuerzas conservadoras. Para elaborar una solución abandonó además las ecuaciones de la mecánica y se fijó en las que gobiernan el campo electromagnético. A esas alturas, este segundo paso no suponía una gran zancada para Planck. Había elegido el problema del cuerpo negro porque su principal especialidad, la termodinámica, era allí de incuestionable importancia. Como resultado de ello, tuvo que arrancar de las ecuaciones del campo, que habían tenido un carácter central en los argumentos termodinámicos que le ocupaban. Pero en 1895, y luego otra vez en 1897, insistió en que su método de demostrar la irreversibilidad podía aplicarse igual de bien a las vibraciones mecánicas de resonadores acústicos en un medio continuo de aire ⁷⁶.

Es muy posible que Planck pensara que la formulación electromagnética era más fundamental: los resonadores acústicos no pueden funcionar en el vacío ⁷⁷; para el aire, a diferencia del éter electromagnético, había una representación corpuscular satisfactoria. Pero durante los primeros años de su investigación sobre el cuerpo negro la teoría electromagnética era para Planck una clase especial de mecánica del continuo, de manera que sus anteriores esperanzas en torno al continuo valían íntegras para aquélla. Hasta 1897 no desaparecieron de sus escritos las referencias a una prueba acústica equivalente de la irreversibilidad, y sólo a finales de 1900 comenzaron sus artículos a sugerir que la transición de las ecuaciones de Newton a

las de Maxwell podría involucrar a los fundamentos mismos. Este cambio de perspectiva fue importante tanto para Planck como para otros, pero no desempeñó ningún papel visible en el pensamiento de aquél hasta principios del siglo xx.

La íntima asociación entre electromagnetismo y mecánica, aunque no era el único punto de vista en curso, estaba muy difundida a mediados de los años noventa. La propia obra de Maxwell constituía un precedente claro. En su *Tratado de electricidad y magnetismo*, publicado en 1873, la ruta hacia las ecuaciones que gobiernan el campo comenzaba con una serie de lagrangianas en las que las posiciones de los circuitos y los valores de las corrientes en ellos servían de coordenadas generalizadas. Aunque la estructura del medio en que se movían corrientes y circuitos permanecía sin especificar, Maxwell seguía creyendo que era posible retroceder desde estas ecuaciones mecánicas, que gobiernan las variables macroscópicas, a los movimientos ocultos de masas invisibles. Al mismo tiempo, pensaba que las variables y las ecuaciones que las gobernaban eran mecánicas, y recurrió continuamente a analogías de esa índole al elaborar las ecuaciones y clarificar sus efectos⁷⁸. Actitudes muy parecidas hacia la base mecánica del electromagnetismo cabe encontrarlas en los escritos pertinentes de Helmholtz, Boltzmann y Hertz. Incluso H. A. Lorentz (1853-1928), quien pronto se daría a conocer por sus intentos precursores de derivar la mecánica a partir del electromagnetismo, trató el campo como un sistema dinámico en la primera versión de su teoría de los electrones, publicada en 1892⁷⁹. Ese mismo continuo conceptual, a modo de puente entre teorías mecánicas y electromagnéticas, es rasgo frecuente en los artículos técnicos de investigación durante los años ochenta y noventa; la teoría de la dispersión óptica proporciona a este respecto un ejemplo especialmente claro e idóneo. La teoría de la dispersión estuvo principalmente basada, hasta finales de los ochenta, en las leyes de la mecánica; después cada vez más en las leyes de la teoría electromagnética. Pero muchas de las ecuaciones aparecían en ambas modalidades, y los adeptos de una podían tomar libremente los resultados obtenidos por la otra; apenas había conciencia de una división conceptual entre las dos⁸⁰.

Las anteriores observaciones sobre la mecánica del continuo, sometidas a ulterior investigación, han de proporcionar el contexto en el cual contemplar las referencias, al principio chocantes, que Planck hizo a ese tema. Y puede que además expliquen su antigua creencia de que la mecánica del continuo derrotaría al diablillo de Maxwell. En cambio, no dan ninguna pista acerca de su convicción de que la irreversibilidad podía derivarse del estudio de efectos puramente

conservadores. ¿Cómo es que Planck, quien reconocía que las ecuaciones que gobernaban el campo en una cavidad reflectora vacía eran reversibles en el tiempo, pudo haber supuesto que la inserción de un resonador podía generar efectos unidireccionales? Parte de la respuesta ya la hemos dado. Es posible que su intuición le dijera que *los efectos equilibradores del resonador —por ejemplo, la conversión de una onda plana, que viaja en una sola dirección, a una onda esférica, que se desplaza en todas las direcciones— no podían invertirse*. Pero en 1896 tenía Planck otra razón más concreta para abrigar fe en su programa de investigación: tiene que ver con el estado de la teoría electromagnética en los años noventa, y su examen nos llevará rápidamente a los primeros escritos de Planck sobre el cuerpo negro y a su primerísima contribución significativa a la teoría del campo electromagnético.

Antes de la aparición de la teoría de los electrones de Lorentz durante los años noventa, ninguna de las principales formulaciones de la teoría de Maxwell describía la interacción entre las magnitudes del campo (desplazamientos del éter) y la materia⁸¹. Maxwell y muchos de sus principales sucesores, entre ellos Hertz, negaban la existencia de cargas eléctricas aisladas y, por consiguiente, de partículas materiales cargadas sobre las que pudiera actuar directamente el campo. La corriente eléctrica figuraba naturalmente en las ecuaciones del campo, pero normalmente en calidad de una magnitud adicional, otra clase de polarización del éter, y no como carga en movimiento. Las tres magnitudes del campo —eléctrica, magnética y corriente— existían y satisfacían las ecuaciones de Maxwell, tanto en el espacio libre como en el interior de los cuerpos, y sus valores en medios diferentes venían relacionados entre sí por constantes de proporcionalidad y condiciones de contorno adecuadas. Aunque Planck concebía así el electromagnetismo, su «resonador vibrante sin resistencia» no podía haber sido el vibrador mecánico portador de carga en que, como electrón ligado, se convertiría más tarde. Era, por el contrario, una corriente oscilante diminuta y, por tanto, una magnitud del campo. Las técnicas idóneas para su estudio eran una versión microscópica de aquellas que Hertz aplicara a los circuitos sintonizados y dipolos con los que, algunos años antes, había generado y detectado ondas electromagnéticas.

Estas diferencias son trascendentales. Si Planck hubiese analizado los circuitos sintonizados de Hertz con las ecuaciones del campo del siglo xx, en las cuales figuran cargas aisladas y la corriente viene representada como carga en movimiento, habría reconocido inmediatamente que las ecuaciones que atañen al problema del resonador son plenamente reversibles en el tiempo, igual que las del campo en

el espacio libre. Pero lo cierto es que Planck siguió a Hertz a la hora de representar un resonador físico por medio de condiciones de contorno sobre una superficie exterior a él. En tales circunstancias, la reversibilidad era una característica a investigar, porque no saltaba a la vista. Los dos primeros escritos de Planck sobre el cuerpo negro pusieron los cimientos para su exploración, y lo que emergió del segundo de ellos fue la primera expresión teórica de lo que hoy se denomina amortiguamiento por radiación. Al introducir en la ecuación diferencial del resonador un pequeño término que representaba ese amortiguamiento, la ecuación dejaba de ser reversible en el tiempo, precisamente la clase de efecto en que se cifraban las esperanzas de Planck de cara al continuo. Claro está que en su tratamiento aparecían aproximaciones, y su eliminación habría restaurado la reversibilidad, no en su ecuación del resonador, que hoy sigue en uso, sino en las ecuaciones para el resonador más el campo. Planck, sin embargo, no lo sabría hasta pasados algunos años, y para entonces era intrascendente. Hacía mucho que había abandonado la esperanza de que los procesos irreversibles pudiesen ser generados por efectos conservadores solamente.

El estudio detallado de los dos escritos en los que Planck estableció las propiedades de sus resonadores amortiguados exige una larga excursión por la teoría electromagnética de finales de siglo, lo cual desbordaría el objetivo central de este libro. Bástenos con un breve esquema que dé cuerpo a lo antedicho y prepare simultáneamente el terreno a lo que veremos después. Ambos escritos comienzan subrayando la novedad conceptual de la situación que Planck se propone explorar. El rasgo esencial es, para él, la noción de «amortiguamiento conservador»⁸². Los resonadores han de carecer de resistencia si son eléctricos, de rozamiento si son acústicos. Es decir, sólo pueden perder energía por radiación, de manera que la energía total es retenida en una forma directamente mecánica. Planck admite que en los procesos radiativos reales existe también un «amortiguamiento consumidor», que convierte energía vibratoria en calor por rozamiento o resistencia eléctrica. Pero estos efectos consumidores cabe minimizarlos en la práctica, y es preciso eliminarlos de la teoría para lograr «la reducción del cambio unidireccional a efectos conservadores»⁸³.

El primer escrito de Planck, presentado a la Academia Prusiana en la primavera de 1895, estudia el caso de un resonador en equilibrio con un campo incidente. Modelando explícitamente el tratamiento según un trabajo que Hertz publicara seis años antes⁸⁴, Planck obtuvo primero una solución de las ecuaciones de Maxwell para el espacio libre, en la forma de un tren de ondas esféricas que

se expande con velocidad c y longitud de onda λ desde el origen de coordenadas, donde está situado el resonador. Suponiendo que el oscilador es sólo capaz de describir oscilaciones lineales, Planck restringió su atención a ondas expansivas simétricas respecto a su eje. El campo así especificado es el emitido por el resonador (para ser más exactos, el «resonador» se define como la corriente oscilante localizada que permite que el campo especificado satisfaga las ecuaciones del campo en el origen), y queda totalmente determinado por dos constantes, una que fija la amplitud y otra la fase. En el siguiente escrito y en lo sucesivo, Planck lo llamaría el «campo secundario».

Planck introdujo luego una radiación primaria de la que el resonador podía recibir energía. Por razones de sencillez, estaba restringida a un tren de ondas planas, polarizadas paralelamente al eje del resonador y con longitud de onda igual a la de la radiación secundaria; por tanto, su naturaleza venía también especificada por un par de constantes que fijaban la amplitud y la fase. Sumando los dos campos, Planck logró calcular el flujo de energía neto a través de una pequeña superficie esférica alrededor del origen. Para el equilibrio se exigía que ese flujo fuese igual a cero: el resonador emite entonces tanta energía como la que absorbe. Suponiendo que la resonancia era máxima, de manera que las dos constantes de fase fuesen iguales, Planck consiguió finalmente calcular el cociente entre los factores de amplitud de la radiación secundaria y primaria para el equilibrio. Dicho cociente resultó depender sólo de la longitud de onda, no de la estructura concreta del resonador. La estructura, demostró Planck, sólo afectaría el campo muy cerca del origen, mientras que él había integrado sobre una superficie más exterior.

Este era precisamente el tipo de resultado que Planck había buscado. Tras señalar, hacia el final del artículo, que sus métodos valían igualmente para vibraciones acústicas en el aire, proseguía así:

Pero no son problemas acústicos ni estrictamente eléctricos los que han motivado la investigación precedente. Fue impulsada más bien por la cuestión de los procesos de radiación estacionarios en el seno de un medio mecánico en reposo, a temperatura constante y rodeados por cuerpos a la misma temperatura.

Refiriéndose al cálculo del cociente entre emisión y absorción, continúa luego:

La ley de Kirchhoff para la proporcionalidad de las capacidades de emisión y absorción es consecuencia inconfundible de este comportamiento. Para calcular amplitudes de vibración no es preciso contemplar la estructura detallada de la partícula emisora; basta con que las dimensiones del centro de vibración sean pequeñas comparadas con la longitud de onda ⁸⁵.

Este resultado es la primera contribución de Planck a la teoría del cuerpo negro, pero su contenido es exiguo y está limitado por numerosas hipótesis especiales, en particular las restricciones al equilibrio y a un campo primario cuya frecuencia es precisamente la del resonador. Al cabo de un año Planck presentó a la Academia un segundo trabajo que prescindía de la primera restricción y relajaba la segunda. Los campos primario y secundario eran tratados allí de forma muy parecida a como lo habían sido anteriormente, salvo que ahora se permitía que sus amplitudes variasen. Por otro lado, se dejaba que el flujo neto de energía a través de la pequeña esfera de prueba se desviara ligeramente de cero, de suerte que la energía acumulada en la esfera pudiera cambiar lentamente. Al carecer de información sobre la estructura del resonador, Planck supuso llanamente que su cálculo no se vería afectado al extrapolar al interior de la esfera el campo del dipolo fuera de ella. La energía U del dipolo que crea ese campo se sabía que era

$$U = \frac{1}{2}Kf^2 + \frac{1}{2}Lf^{\dot{}}^2, \quad (7)$$

donde f es el momento dipolar, y K y L son constantes que dependen del resonador. Dado que cualquier flujo neto a través de la esfera tiene que aparecer dentro de ella como un cambio de la energía dipolar, Planck logró finalmente combinar su anterior cálculo del flujo con la ecuación (7) y obtener una ecuación diferencial para el propio resonador. Resultó ser

$$Kf + Lf^{\dot{}} - \frac{2}{3c^3} \ddot{f} = E, \quad (8a)$$

donde E es el campo eléctrico en la dirección del eje del resonador, debido a la radiación primaria.

Planck se apresuró a señalar que un resonador gobernado por la ecuación (8a) tiene un período natural τ_0 y una constante σ de amortiguamiento logarítmico dados por

$$\tau_0 = 2\pi \sqrt{\frac{L}{K}}, \quad \text{y} \quad \sigma = \frac{2\pi}{3c^3} \sqrt{\frac{K}{L^3}}. \quad (9)$$

La condición de que la energía del resonador responda lentamente a variaciones en el campo externo, reescrita en función de los anteriores parámetros, se convierte en $\sigma \ll 1$. Para un resonador que

satisface esta condición Planck demostró además que su primera ecuación del resonador es equivalente a

$$Kf + \frac{2K}{3c^3L} \dot{f} + L\ddot{f} = E, \quad (8b)$$

forma que en lo sucesivo utilizaría de modo intercambiable con la ecuación (8a). Ambas exhibían la característica que probablemente más le interesaba. El término de amortiguamiento por radiación —el tercero por la izquierda en (8a), el segundo por la izquierda en (8b)— cambia de signo bajo inversión temporal, mientras que los demás términos permanecen iguales. De este resultado emanaba probablemente la confianza que tenía Planck en que se hallaba en buen camino hacia una prueba de la irreversibilidad.

Sin embargo, Planck no tocó ese tema, suponemos que porque aún no tenía esa prueba. Sus resonadores eran entidades imaginarias, de estructura no especificada. El recurrir a ellos en la teoría del cuerpo negro venía sólo legitimado por la ley de Kirchhoff, que establecía que el campo del cuerpo negro no dependía del material de la cavidad. El problema del cuerpo negro versaba, tanto teórica como experimentalmente, sobre campos, no resonadores, y era, por tanto, a campos a los que Planck tenía que extender ahora su trabajo. La serie de artículos «Sobre los procesos de radiación irreversibles», cuyos párrafos iniciales hemos reproducido antes, emprendieron esa tarea; su estudio constituye el tema del capítulo 3.

Antes de pasar al trabajo de Planck sobre cambios irreversibles en el campo electromagnético, es esencial tomar un largo desvío. A lo largo de la mayor parte de 1897 Planck continuó creyendo que podía probar la irreversibilidad directamente, sin la ayuda de hipótesis estadísticas ni otras hipótesis especiales. Esa prueba había sido su objetivo inicial cuando abordó el problema del cuerpo negro. Pero en la primavera de 1898 se había percatado ya de que la empresa era imposible, y los conceptos empleados en sus trabajos subsiguientes empezaron a parecerse cada vez más a los que elaborara Boltzmann para la teoría de los gases. Algunos aspectos de esta semejanza puede que fueran producto de un descubrimiento independiente, pero explicarlos todos ellos por ese camino es imposible. Así pues, es imprescindible comprender algunos aspectos concretos del pensamiento de Boltzmann para poder estudiar la evolución de Planck después de 1897, sobre todo porque parte de lo que Planck halló en Boltzmann se ha perdido de vista durante la posterior evolución de la mecánica estadística.

Capítulo 2

LA HERENCIA ESTADÍSTICA DE PLANCK: BOLTZMANN SOBRE LA IRREVERSIBILIDAD

La radiación electromagnética en una cavidad perfectamente absorbente no es el único sistema físico que se mueve irreversiblemente hacia el equilibrio. Por ejemplo, si la distribución de velocidades de las moléculas de un gas es inicialmente diferente de la de Maxwell, los choques intermoleculares producirán con el tiempo esa distribución, y de ahí en adelante la mantendrán. Al menos así debería ser si la distribución de Maxwell fuese, como quería su autor, la única que permanece estable mientras las moléculas continúan chocando dentro del gas. El interés —como el que tenía Planck— por el segundo principio de la termodinámica no era, pues, el único motivo para estudiar la irreversibilidad. La manera natural de demostrar la unicidad de la distribución de Maxwell consiste en probar que una distribución inicial arbitraria de velocidades moleculares tiene que evolucionar con el tiempo hacia la forma de Maxwell y estabilizarse en ella. El problema electromagnético de Planck, aunque inicialmente no fue uno de sus motivos, había tenido una contrapartida exacta en la teoría de los gases ¹.

Sin embargo, hasta finales del siglo XIX sólo Boltzmann dedicó cierta atención a una teoría cinética de la irreversibilidad. Su primera formulación apareció en 1872 ², muy al principio de su carrera, y a lo largo de su vida profesional volvió repetidas veces sobre el tema, en parte para generalizar y ampliar su primer resultado, y en parte para defenderlo contra críticas a menudo convincentes. Tales críticas, y la consiguiente respuesta de Boltzmann, constituyen el

origen de tres conjuntos interrelacionados de ideas que reemergían en la investigación de Planck a medida que se aproximó a la versión de la teoría del cuerpo negro que en último término transformó la física³. El primer conjunto se arracima alrededor del así llamado teorema de H de Boltzmann, una aparente demostración, basada en la mecánica, de que un gas tiene que evolucionar hacia el equilibrio a partir de un estado inicial arbitrario. Esa demostración y la interpretación inicial que le diera Boltzmann son los temas de las dos secciones que siguen. La tercera está dedicada a un segundo conjunto de ideas, derivado de otro tratamiento muy distinto de la irreversibilidad, éste de carácter probabilístico o combinatorio, que Boltzmann elaboró en 1877 para defender el teorema de H contra una paradoja, pero que no dejó de modificar su idea de qué era lo que el teorema probaba. Ni siquiera con esas alteraciones se libró el teorema de dificultades, y la brega que sostuvo Boltzmann con ellas dio como resultado un tercer cúmulo conceptual centrado en la noción de «desorden molecular», que examinaremos en las secciones cuarta y quinta. En el capítulo 3 estudiaremos cómo Planck recurrió simultáneamente al primero y tercero de estos conjuntos de ideas. Su primera utilización del segundo es tema central del capítulo 4.

El teorema de H de Boltzmann

La prueba de la irreversibilidad de Boltzmann, el teorema de H , apareció en varias versiones; Planck probablemente topara inicialmente con la forma algo simplificada que Boltzmann elaboró para el capítulo primero de sus *Lecciones sobre la teoría de los gases*, cuyo primer volumen se publicó en 1896⁴. Más importante para nuestros propósitos que la prueba en sí es el comentario anexo, que incluye la única presentación elaborada que hizo Boltzmann de una noción que acababa de concebir, la de desorden molecular. Desgraciadamente, el comentario resulta incomprensible sin un conocimiento previo de la estructura de la demostración de Boltzmann y de los debates que antes había provocado.

Tras una breve introducción, «Una analogía mecánica para el comportamiento de los gases», Boltzmann comienza el primer capítulo de la *Teoría de los gases* pidiendo a sus lectores que piensen en un recipiente lleno de un gas que consiste en moléculas esféricas idénticas y perfectamente elásticas. Luego introduce una función f de la velocidad y del tiempo, de suerte que $f(u, v, w, t)du dv dw$ (abreviada generalmente en lo sucesivo $f dw$) es el número de moléculas por unidad de volumen que en el momento t tienen compo-

entes de la velocidad comprendidas entre los límites u y $u + du$, v y $v + dv$, y w y $w + dw$ ⁵. Dicha función, $f(u, v, w, t)$, especifica la distribución de velocidades de las moléculas en el recipiente en cada instante. Por razones de sencillez, Boltzmann introduce luego dos supuestos adicionales que después muestra cómo eliminar: las moléculas no están expuestas a ninguna fuerza exterior, y las paredes del recipiente son perfectamente lisas y elásticas. Sobre estos supuestos escribe:

... el gas está expuesto a las mismas condiciones en todos los puntos del recipiente. De ahí se sigue que si al comienzo de un cierto intervalo temporal el número de moléculas por unidad de volumen que tienen componentes de velocidad comprendidas entre los [anteriores] límites es, por término medio, el mismo en cualquier lugar del gas..., lo mismo será cierto en cualquier instante futuro⁶.

En otro lugar Boltzmann menciona otra condición exigida también por el argumento que se propone exponer. Su deducción requiere suponer que el volumen $d\omega$ «es infinitesimal, pero que sin embargo contiene un número muy grande de moléculas»⁷.

Por motivos de sencillez, Boltzmann considera que sus moléculas son esferas perfectamente elásticas de diámetro σ , y luego estudia la colisión entre dos de ellas, una contenida inicialmente en la celda de velocidad $d\omega$, la otra en $d\omega_1$. Con el fin de especificar más aún el choque, postula que la recta que une los centros de las dos moléculas en el instante de la colisión está situada en un cono infinitesimal de ángulo sólido $d\lambda$ y de dirección axial dada. A todas las colisiones entre moléculas que parten de $d\omega$ y $d\omega_1$ y cuya línea de centros está contenida en $d\lambda$ «las llamaremos, en aras de la brevedad», escribe Boltzmann, «colisiones de la clase especificada»⁸.

El siguiente problema de Boltzmann consiste en calcular el número dv de tales colisiones que ocurren en la unidad de volumen durante el intervalo de tiempo dt . Con ese fin elabora una técnica, hoy usual, que creó Clausius para investigar el recorrido libre medio de las moléculas de un gas. Imaginemos una esfera móvil de radio σ (dos veces el radio de una molécula), que se mueve con velocidad g , igual a la velocidad relativa de dos moléculas contenidas en $d\omega$ y $d\omega_1$, respectivamente. Cualquier colisión de la clase especificada es equivalente a un encuentro entre la esfera y un punto fijo, con tal de que ese punto fijo yazga sobre el elemento de superficie interceptado por el cono $d\lambda$ sobre la esfera. A medida que la esfera se mueve durante el tiempo dt , ese elemento de superficie barre un cilindro de volumen $\sigma^2 d\lambda g \cos \theta dt$, donde θ es el ángulo entre la dirección del movimiento de la esfera y el eje del cono ($-\pi/2 < \theta < \pi/2$).

Si la esfera representa a una molécula inicialmente en $d\omega$, la densidad de puntos con los que puede efectuar una colisión de la clase especificada es $f_1 d\omega$, y el número total de esas colisiones durante dt será $f_1 d\omega_1 \sigma^2 d\lambda g \cos \theta dt$ (f_1 es aquí una abreviatura de $f(u_1, v_1, w_1, t)$; abreviaturas análogas aparecerán en lo sucesivo sin previo comentario). Dado que además las moléculas en $d\omega$ tienen una densidad $f d\omega$ y que cualquiera de ellas puede efectuar una colisión de la clase especificada, el número total de tales colisiones que ocurren en un volumen unidad durante dt viene dado por ⁹

$$d\nu = f d\omega f_1 d\omega_1 \sigma^2 d\lambda g \cos \theta dt. \quad (1)$$

Un físico que estudiara hoy el mismo problema describiría esa ecuación diciendo que da el número medio de colisiones. Pero Boltzmann, aunque seguramente conocía la diferencia, no distingue explícitamente entre el número medio y el número real de colisiones, hecho que muy pronto cobrará importancia.

Habiendo analizado la tasa con que tienen lugar las colisiones, Boltzmann recurre a las leyes de la mecánica para determinar las celdas de velocidad, $d\omega'$ y $d\omega'_1$, en las que las moléculas que inicialmente estaban en $d\omega$ y $d\omega_1$ se encontrarán después de una colisión. Estas nuevas celdas tienen, según demuestra, dos propiedades importantes. Primero, $d\omega' d\omega'_1 = d\omega d\omega_1$. Segundo, una colisión entre moléculas que inicialmente se hallaban en las nuevas celdas $d\omega'$, $d\omega'_1$ devolverá a esas moléculas a las celdas originales $d\omega$, $d\omega_1$. Boltzmann contrasta estas colisiones, que denomina «colisiones de la clase inversa» ¹⁰, con aquellas que se originaron en $d\omega$, $d\omega_1$. Estas últimas, sus colisiones de la clase especificada, evacúan moléculas de $d\omega$ y $d\omega_1$, reduciendo así los valores de f y f_1 . Las colisiones inversas, por otro lado, devuelven moléculas a $d\omega$ y $d\omega_1$, aumentando así los correspondientes valores de la función de distribución. Ambas clases de colisiones ocurren en el gas en todo momento, y las tasas con que las moléculas entran en $d\omega$ y $d\omega_1$, y salen de allí pueden calcularse fácilmente con la ecuación (1). Combinando resultados previamente obtenidos, Boltzmann llega a una fórmula de la tasa con que varía la propia función de distribución. Resulta ser ¹¹

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \iint (f'f'_1 - ff_1) \sigma^2 g \cos \theta d\omega_1 d\lambda. \quad (2)$$

La fórmula anterior es un caso especial de la así llamada ecuación de Boltzmann, acaso su contribución más importante a la ciencia (su centenario se celebró con un congreso especial en Viena en 1972).

Pero lo cierto es que entró en la física, no por derecho propio, sino sencillamente como paso intermedio hacia el teorema de H , y Boltzmann apenas se detuvo en su argumento antes de aplicarlo: inmediatamente después de presentar la ecuación (2) en la cuarta sección numerada del primer capítulo de la *Teoría de los gases*, procede a aplicarla en una nueva sección titulada «Prueba de que la distribución de velocidades de Maxwell es la única posible»¹². Su argumento es matemáticamente complejo pero conceptualmente directo, de manera que aquí bastará con dar el resultado. Boltzmann define primero una función $H(t)$ mediante la ecuación¹³

$$H(t) = \int f \log f \, d\omega. \quad (3)$$

Demuestra luego que

$$\frac{dH}{dt} = -\frac{1}{2} \iint \int [\log(f'f'_1) - \log(ff_1)][f'f'_1 - ff_1] \sigma^2 g \cos \theta \, d\omega \, d\omega_1 \, d\lambda. \quad (4)$$

En el integrando de la ecuación, las dos expresiones entre corchetes son, o ambas positivas, o ambas negativas, o ambas nulas, de manera que $dH/dt \leq 0$. Además, el signo de igualdad se da sólo si $f'f'_1 = ff_1$, condición de la que es fácil demostrar que se sigue la distribución de Maxwell. Los resultados anteriores constituyen el teorema de H de Boltzmann. La función H , definida por la ecuación (3) para una distribución inicial arbitraria, sólo puede disminuir hasta un mínimo con el tiempo. Cuando alcanza ese valor mínimo, la distribución se convierte en la de Maxwell, que de ahí en adelante se mantiene. «Hemos demostrado», dijo Boltzmann, «que la magnitud que hemos llamado H sólo puede decrecer, de manera que la distribución de velocidades tiene necesariamente que acercarse más y más a la de Maxwell»¹⁴.

Tras una sección intermedia, «El significado matemático de la magnitud H » (que examinaremos en una parte posterior de este capítulo), Boltzmann pone el teorema de H a trabajar. Primero demuestra, con técnicas a la sazón ya usuales, que cuando $dH/dt = 0$ y es válida la distribución de Maxwell, entonces las leyes de Boyle, de Charles y de Avogrado se siguen todas ellas si se iguala la temperatura a la energía media de traslación de una molécula. Igualando luego el contenido calorífico Q a la energía cinética total, Boltzmann deriva una expresión para el calor específico de un gas. Finalmente, vuelve a la función H , calculada ahora para la totalidad de un gas en un recipiente, y no para un volumen unidad, y demuestra, a través

de un argumento prolijo pero que aquí no interesa, un teorema trascendental sobre aquélla. Cuando H ha alcanzado su valor mínimo o de equilibrio H_{\min} , sólo puede diferir de la entropía del gas, cambiada de signo, en una constante aditiva arbitraria. En resumen, Boltzmann demuestra que

$$\Delta H_{\min} = -\frac{\Delta Q}{T} = -\Delta S, \quad (5)$$

donde la variación Δ está tomada a lo largo de un camino reversible y el gas se mantiene en equilibrio. Al menos para procesos reversibles, Boltzmann ha derivado el segundo principio combinando premisas mecánicas y estadísticas ¹⁵.

La primera interpretación del teorema de H

El anterior esquema del teorema de H y de sus consecuencias inmediatas está modelado según la exposición que dio Boltzmann en el primer capítulo de la *Teoría de los gases*, porque es de presumir que Planck, quien no cita ninguna otra fuente donde aparece el teorema, lo encontrara allí ¹⁶. Con todo, las partes de la *Teoría de los gases* que hemos seleccionado aquí para su estudio difieren sólo en detalles matemáticos de las correspondientes porciones en la presentación original que hiciera Boltzmann del teorema en 1872. El paralelismo no se extiende, sin embargo, a los párrafos de la *Teoría de los gases* en los que Boltzmann comenta los supuestos exigidos por su derivación y describe el significado de los resultados. En el momento de escribir estos pasajes interpretativos, sus ideas sobre los temas que plantean se hallaban en un estado de flujo: nacidas en los debates del congreso anual de la British Association en 1894, probablemente fueron formadas también por una polémica breve pero aguda con Planck, al final mismo de ese año. El resultado es que el estudio que hace Boltzmann del teorema de H en el volumen 1 de la *Teoría de los gases* incluye elementos que eran muy nuevos, así como otros que desaparecerían muy pronto de sus escritos.

Uno de estos elementos, el concepto de «desorden molecular», exhibe ambas características. El único enunciado extenso que dio Boltzmann de él es el de la *Teoría de los gases*, y parece ser que abandonó dicha noción muy poco después de su publicación en 1896. Pese a una vida tan efímera (para una subsiguiente reencarnación véase el final de este capítulo), el «desorden molecular» desempeñó un papel importante en la evolución de la física; Planck lo halló en

la *Teoría de los gases* y en 1898 aplicó al problema del cuerpo negro un equivalente electromagnético: su concepto de «radiación natural». Ambos son, por los criterios actuales, nociones hartamente extrañas, y ambas sobreviven o sucumben juntas. Para comprender la posición de Planck hay que entender, por tanto, la de Boltzmann. Teniendo en cuenta que esta última fue efímera y que no está expresada de manera completa, lo mejor para rescatarla es emprender una excursión por ciertos aspectos del pensamiento de Boltzmann de los que el propio Planck no era consciente sino en parte. A lo largo del camino encontraremos otras contribuciones de Boltzmann, igualmente vitales para Planck.

Fijémonos primero en un conflicto o tensión evidente que hay en el texto de la *Teoría de los gases* y que el concepto de desorden molecular estaba destinado a eliminar. Cuando Boltzmann publicó originalmente el teorema de H en 1872, hablaba de él en unos términos que, tomados literalmente, significan que los valores de f y H en un momento cualquiera t están estrictamente determinados por sus valores en un momento anterior t_0 . Por ejemplo, poco después de derivar la ecuación de Boltzmann, dice que la ecuación (2) demuestra que: «Si la función de distribución [$f(u, v, w, t)$] está en cualquier momento determinada por la fórmula [para la distribución de Maxwell], entonces $\partial f/\partial t = 0$, es decir *la distribución ya no cambia con el tiempo.*» Más adelante, después de elaborar el teorema de H , escribe en un tono parecido: «Puede, pues, demostrarse que para el movimiento atómico de sistemas de un número arbitrariamente grande de puntos materiales siempre existe una cierta magnitud [la función H] que no puede aumentar debido al movimiento atómico»¹⁷. Para enunciados semejantes el modelo es a todas luces una mecánica no estadística, una mecánica en la que los valores de las coordenadas de un sistema vienen determinados, en cualquier momento, por ecuaciones de movimiento dadas y condiciones iniciales especificadas. Ahora bien, el modelo no es del todo apropiado, cosa que cualquier estudiante de física reconoce hoy de inmediato, pero que se les pasó totalmente inadvertida a Boltzmann y a sus coetáneos durante todo el siglo XIX. La estadística entra en la derivación de Boltzmann al principio, en el cálculo del número de colisiones, ecuación (1), y el carácter estadístico de este parámetro pasa luego a las derivaciones de la ecuación de Boltzmann y del teorema de H . Dados los valores de f y H en t_0 , las ecuaciones (2) y (4) permiten sólo calcular los valores más probables de dichas funciones en un momento posterior. H , por ejemplo, *puede* aumentar con el tiempo; de hecho, muy rara vez aumenta.

Puede ser que Boltzmann pensara en 1872 que sus resultados eran de esa especie determinista que su fraseología descriptiva sugiere. La *Teoría del calor* de Maxwell, con su análisis del diablillo clasificador, acababa de aparecer. Boltzmann había buscado durante los años sesenta una prueba estrictamente mecánica del segundo principio, y quizá no se hubiese percatado aún de la magnitud del cambio introducido al recurrir él a las técnicas estadísticas de Maxwell¹⁸. Pero es claro que sí cayó en la cuenta durante la década siguiente a su primera elaboración del teorema de H . Durante el año 1877, por ejemplo, en su primer estudio de la paradoja de Loschmidt, que veremos más adelante, Boltzmann identificó un conjunto de condiciones iniciales a partir de las cuales H aumentaría necesariamente durante un tiempo. Ese caso es, según escribió entonces,

... extraordinariamente improbable, y para fines prácticos cabe considerarlo imposible. Análogamente, mezclar una botella de hidrógeno y nitrógeno de tal manera que al cabo de un mes se haya depositado hidrógeno químicamente puro en la mitad inferior, nitrógeno en la superior, cabe considerarlo imposible, pese a que desde el punto de vista de la teoría de probabilidades ese resultado es sólo extremadamente improbable, no imposible¹⁹.

Los pasajes de esta especie, en los que Boltzmann parece entender la física estadística igual que Maxwell y sus discípulos ingleses, son muy raros en sus escritos anteriores a 1894. Pero haberlos los hay, incluso en el volumen 1 de la *Teoría de los gases*; por ejemplo: «El hecho de que ahora H aumente no contradice las leyes de la probabilidad, porque éstas implican sólo la improbabilidad, no la imposibilidad, de un aumento de H »²⁰. En ese volumen (a diferencia del 2) se yuxtaponen repetidas veces tales enunciados con pasajes incompatibles que retienen todas las implicaciones no estadísticas del trabajo original de Boltzmann de 1872. Dos de ellos ya han sido citados: «si al comienzo de un cierto intervalo temporal [el valor de la función de distribución] es, por término medio, el mismo en cualquier lugar del gas..., lo mismo será cierto en cualquier instante futuro»; y «la magnitud que hemos llamados H sólo puede disminuir». Otros aparecen en el estudio que haremos más adelante sobre el desorden molecular. La yuxtaposición es lo que crea ese conflicto o tensión que, como antes dijimos, es inherente al texto de Boltzmann. Uno se pregunta por qué está ahí, por qué Boltzmann no había sido capaz, veinticuatro años después de formular el teorema de H , de abandonar una fraseología determinista al describir sus resultados. La cuestión es importante, porque pronto veremos que era más que fraseología lo que allí había encerrado.

La respuesta más convincente, en apoyo de la cual irán apareciendo más adelante otras pruebas, reside en la estructura de la derivación de Boltzmann. Para llevarla a cabo, hace que la función de distribución f dependa explícitamente del tiempo, halla una ecuación diferencial para su dependencia temporal y toma su forma en t_0 como condición inicial que la solución apropiada de la ecuación debe satisfacer. Este tratamiento es precisamente el que conviene a una función de las coordenadas de un sistema en la mecánica clásica no estadística, pero no sirve para el problema de Boltzmann. La forma de $f(u, v, w, t_0)$ describe la distribución real de velocidades moleculares en t_0 , y podría parecer que, dada una ecuación para $\partial f/\partial t$, proporciona una condición inicial capaz de funcionar como las condiciones iniciales de la mecánica clásica. Pero lo cierto es que f es una distribución de grano poco fino; una misma forma de f en t_0 es compatible con un número infinito de disposiciones de las moléculas dentro de cada celda $d\omega$. Cada una de estas disposiciones se corresponde con una condición inicial diferente para un sistema mecánico completamente especificado, y cada una desemboca en una trayectoria distinta del sistema con el tiempo. Así pues, la forma real atribuida a f en t_0 no determina la forma de f en instantes posteriores, excepto aquellos tan próximos a t_0 que no hayan dado lugar a que ocurran demasiadas colisiones intermoleculares. Al igual que su fórmula para el número de colisiones, ecuación (1), las ecuaciones de Boltzmann para la tasa temporal de cambio de f y H determinan tan sólo valores medios o más probables. Hay muchas otras tasas de cambio que son compatibles tanto con la distribución inicial dada como con la mecánica.

Boltzmann acabó por reconocer muchos de los problemas que nacen de ese error de percepción inicial: algunos de ellos en 1877, otros en 1894 y después. Esta progresiva toma de conciencia —una de cuyas etapas engendró la noción de desorden molecular— la seguiremos paso a paso más adelante. Boltzmann, sin embargo, nunca revisó su prueba del teorema de H para eliminar la dependencia explícita de f respecto a t o para permitir que una forma inicial dada de f generara una familia de curvas f . Los conceptos y el vocabulario que habrían exigido dichas revisiones no estaban aún elaborados. Y ese debió de ser el motivo, creo yo, de que aun cuando él pensase de otro modo, su fraseología siguió a menudo sugiriendo que f y H eran funciones temporales univaluadas y de buen comportamiento, funciones cuyos valores en el instante t venían determinados por sus valores iniciales en t_0 . No es maravilla que las premisas esencialmente estadísticas de la derivación de Boltzmann parezcan esfumarse de los resultados sin dejar ni rastro.

La manera de contemplar Boltzmann la dependencia temporal de f y H tuvo otra consecuencia importante. Al no dejar espacio para fluctuaciones, oscurecía inevitablemente la existencia de condiciones físicas en las cuales los teoremas que había obtenido fallarían. Con excepciones aisladas, algunas de las cuales aparecerán más adelante, tanto la ecuación de Boltzmann como el teorema de H aparecen en sus escritos como resultados puramente matemáticos cuya validez es independiente de la situación física. Sin embargo, veremos en breve que ambos fallan cuando la densidad del gas es suficientemente alta para que el recorrido libre medio molecular sea del mismo orden de magnitud que la distancia media entre moléculas. Y también se echa de ver, con sólo contemplar el número de colisiones, que también fallan cuando la densidad del gas se hace demasiado baja. Para una unidad dada de tiempo y una densidad del gas convenientemente elegida, la tasa de colisiones será alta, y las tasas real y media de colisiones casi coincidirán. Sin embargo, para densidades mucho más bajas la tasa de colisiones será pequeña y su valor en intervalos de tiempo sucesivos fluctuará generosamente, dando lugar a variaciones correspondientes en las derivadas de f y H respecto al tiempo. La ecuación de Boltzmann o el teorema de H sólo constituye una aproximación probable al comportamiento real en condiciones físicas convenientemente elegidas y para períodos de tiempo adecuadamente limitados. Boltzmann, sin embargo, permaneció insensible a la necesidad de especificar esas condiciones físicas, y es probable que un ejemplo de esa insensibilidad fuese significativo para Planck.

La paradoja de Loschmidt y la definición combinatoria de la entropía

La primera etapa de la transición de Boltzmann hacia una comprensión más plenamente probabilística del teorema de H comenzó a principios de 1876, cuando el físico austríaco Josef Loschmidt (1821-95) presentó a la Academia de Ciencias de Viena un trabajo que rebatía la conclusión de Maxwell de que la temperatura de una columna de gas en equilibrio tiene que ser, de acuerdo con la teoría cinética, independiente de la altura²¹. Hacia el final del trabajo Loschmidt enunciaba casi de pasada un teorema que pretendía demostrar la imposibilidad de derivar el segundo principio a partir de la mecánica. Según él, si el orden o la entropía es una función especificable de las posiciones y velocidades de las partículas de un sistema, y si esa función aumenta a lo largo de un movimiento particular del sistema, entonces al invertir la dirección del tiempo en

las ecuaciones del movimiento quedará especificada una trayectoria a lo largo de la cual la entropía tiene que disminuir. Por cada movimiento mecánicamente posible que conduce al equilibrio hay otro, igual de posible, que conduce en dirección contraria y que, por tanto, es incompatible con el segundo principio. Este enunciado expone lo que desde entonces se ha denominado la paradoja de la reversibilidad.

Aunque el desafío de Loschmidt no iba dirigido contra Boltzmann en particular, éste se hizo enseguida eco del mismo. Su primera réplica, un trabajo presentado a la Academia a principios de 1877, sugiere que había meditado a fondo sobre el problema durante el año anterior. Gran parte de su contenido, sin exceptuar el pasaje que acabamos de citar sobre la mezcla de hidrógeno-nitrógeno, era nuevo, en especial la dirección que Boltzmann creía había que seguir para salvar el teorema de H de las dificultades planteadas por la reversibilidad:

El teorema de Loschmidt sólo nos enseña a reconocer estados iniciales que, al cabo de un tiempo determinado t_1 , conducen a un estado altamente no uniforme. Sin embargo, no prueba que no haya infinitamente más condiciones iniciales que, al cabo del mismo intervalo t_1 , conducirían a una [distribución] uniforme. Al contrario, del propio teorema se sigue que como *hay infinitamente más estados uniformes que no uniformes*, el número de estados que conducen a una distribución uniforme al cabo de un intervalo temporal t_1 tiene que ser mucho mayor que el número de los que conducen a una distribución no uniforme. Pero estos últimos son precisamente los que, según Loschmidt, hay que elegir como condiciones iniciales para que ocurra un estado no uniforme al cabo del tiempo t_1 ²².

Boltzmann no daba justificación ninguna de la cláusula esencial que aparece en cursiva, pero la frase que sigue inmediatamente después del pasaje citado indica que sabía dónde buscarla. Escribe: «Uno podría incluso calcular la probabilidad de los diversos estados a partir de sus números relativos, [procedimiento] que podría conducir a un método interesante de calcular el equilibrio térmico.» Ese cálculo de la probabilidad de estados es el tema que abordó Boltzmann en un importante artículo presentado al otoño siguiente ²³. Planck lo siguió muy de cerca al derivar su ley de distribución a finales de 1900. Lo que de allí tomó no tiene, como veremos, ninguna otra fuente. Aunque introducido aquí por su contribución a la evolución del concepto de desorden molecular, el artículo en el que Boltzmann calculó por primera vez la probabilidad de estados es también importante por otra razón, y es preciso examinarlo con gran detalle.

Tras una breve introducción, cuyo propósito primordial es aportar pruebas de que su enfoque probabilístico es anterior al de Oskar

Emil Meyer (1834-1909)²⁴, Boltzmann comienza a elaborar para los lectores los conceptos y técnicas necesarios para calcular el estado más probable. Puesto que ambos eran a la sazón poco corrientes, el autor avanza despacio, reproduciendo sin duda hasta cierto punto el camino que él mismo había andado. Cuando llega al teorema buscado, el lector ha pasado por tres conjuntos distintos de cálculos, cada uno de ellos ligeramente más complejo y al mismo tiempo más físico que el anterior. Aunque el lector actual no necesita una guía tan detallada, es claro que Planck sí la requería. Lo cierto es que las tres derivaciones de Boltzmann, así como las relaciones entre ellas, son importantes para comprender el pensamiento de Planck.

El primer modelo de Boltzmann es especialmente simple y explícitamente ficticio. Imaginemos, dice Boltzmann, una colección de n moléculas, restringida cada una de ellas a una energía de la siguiente lista finita: $0, \epsilon, 2\epsilon, 3\epsilon, \dots, p\epsilon$, donde $p\epsilon$ es la energía total disponible. Si w_k es el número de moléculas de la colección que tienen energía $k\epsilon$, entonces el conjunto de números w_0, w_1, \dots, w_p es suficiente para definir un estado [*Zustandvertheilung*] del gas²⁵. Como para Boltzmann las distintas moléculas son distinguibles, un mismo estado puede alcanzarse de varios modos, a cada uno de los cuales Boltzmann llama una complejión distinta. Hay, por ejemplo, n maneras diferentes (complejiones) de alcanzar el estado en el que una molécula tiene energía $p\epsilon$ y todas las demás cero. En un plano más general, si una complejión viene especificada por un conjunto de n números k_i , cada uno de los cuales fija la energía ($k_i\epsilon$) del átomo i -ésimo, una segunda complejión perteneciente al mismo estado puede alcanzarse por cualquier permutación de dos moléculas, i y j , que tengan energías diferentes. El número de tales permutaciones es, aplicando técnicas combinatorias conocidas,

$$Z = \frac{n!}{(w_0!)(w_1!) \cdots (w_p!)}, \quad (6)$$

donde Z es la «permutabilidad» (no la «probabilidad»)²⁶.

Boltzmann imagina luego una gran urna llena de trocitos de papel bien mezclados; cada trocito lleva un número del 0 a p inclusive y cada número está contenido el mismo número de veces en la urna. El número de la primera papeleta extraída determina el número (k_1) de elementos de energía a atribuir al primer átomo, el de la segunda determina la energía del segundo átomo, y así sucesivamente hasta haber extraído n papeletas y determinado una complejión. En ese momento se reintegran las papeletas a la urna y se vuelven a mezclar. Repitiendo la extracción se determina una segunda complejión, y al

cabo de numerosas extracciones cada posible complejión está representada aproximadamente el mismo número de veces. Finalmente, se descartan todas las complejiones excepto aquellas para las que la energía total de los n átomos sea precisamente $p\varepsilon$. Dentro de este subconjunto, todas las complejiones compatibles con la condición de la energía total ocurren más o menos con la misma frecuencia. Pero si estas complejiones restantes las clasificamos en pilas que representen, no diferentes complejiones, sino diferentes estados, entonces los estados con números altos de permutaciones contendrán más complejiones que los de números bajos. El estado más probable será aquel para el cual Z en la ecuación (6) sea mayor. Cabe calcularlo maximizando Z con las dos restricciones siguientes:

$$\sum_{k=0}^p w_k = n, \quad y \quad \sum_{k=0}^p kw_k = p.$$

Como n es fijo, el problema equivale a minimizar el denominador de la ecuación (6) o, en pro de una mayor sencillez de cálculos, a minimizar su logaritmo.

Boltzmann busca, por tanto, el mínimo de

$$M = \sum_{k=0}^p \log[(w_k)!],$$

expresión que para valores grandes de w_k cabe reescribirla con ayuda de una aproximación *standard*, hoy denominada fórmula de Stirling. La magnitud a minimizar se convierte así en

$$M' = \sum_{k=0}^p w_k \log w_k,$$

donde M' difiere de M en una constante dependiente de ε que no influye en la localización del mínimo. Las técnicas normales del cálculo de variaciones llevan directamente a la conclusión de que, para $p \gg n$, Z será máximo si las w_k vienen dadas por

$$w_k = \frac{n\varepsilon}{\mu} e^{-k\varepsilon/\mu}, \quad (7)$$

donde μ es la energía media de una molécula. Esta fórmula especifica la distribución de energía más probable, que es lo que buscaba Boltzmann.

Una vez establecidos los conceptos y técnicas mediante un caso ficticio, Boltzmann retrocede un paso en dirección a un modelo físicamente realizable, permitiendo que las moléculas tomen valores continuos de energía²⁷. Dado que su análisis vuelve a exigir factoriales, comienza por dividir el continuo de energía en pequeños intervalos finitos, de 0 a ϵ , de ϵ a 2ϵ , de 2ϵ a 3ϵ , etc. Luego escribe las w_k , que de nuevo definen el estado del gas, en la forma $w_k = \epsilon f(k\epsilon)$, donde $\epsilon f(k\epsilon)$ es el número de moléculas con energías entre $k\epsilon$ y $(k+1)\epsilon$. A partir de ahí la resolución procede de manera muy parecida a la de antes. La función a minimizar, exceptuando de nuevo una constante que depende de ϵ , es

$$M' = \epsilon \sum_0^{\infty} f(k\epsilon) \log f(k\epsilon),$$

y la minimización está sometida a las restricciones

$$n = \sum_0^{\infty} \epsilon f(k\epsilon), \quad \text{y} \quad E_T = p\epsilon = \sum_0^{\infty} k\epsilon^2 f(k\epsilon),$$

donde E_T es la energía total del gas. Para valores suficientemente pequeños de ϵ , estas sumas cabe aproximarlas mediante integrales, de suerte que el problema matemático final es minimizar la integral

$$M' = \int_0^{\infty} f(E) \log f(E) dE,$$

sujeta a las restricciones

$$n = \int_0^{\infty} f(E) dE, \quad \text{y} \quad E_T = \int_0^{\infty} E f(E) dE.$$

Operaciones normales conducen directamente a la forma de f para la que M' es mínimo: el número de moléculas con energía entre E y $E + dE$ ha de venir dado por

$$f(E) dE = C e^{-nE} dE. \quad (8)$$

Es de presumir que este análisis del caso continuo era necesario para preparar el camino al siguiente paso de Boltzmann. Señalemos, sin embargo, que como $E = k\epsilon$ y $w_k = \epsilon f(k\epsilon)$, la ecuación (8) se sigue

directamente de la (7) cuando ϵ es pequeño. En ese sentido la segunda derivación de Boltzmann es redundante, y esta redundancia se revelará esencial para la interpretación de los primeros escritos de Planck que haremos en el capítulo 5.

Boltzmann señala inmediatamente que la ecuación (8) se corresponde con la distribución de Maxwell en dos dimensiones, no tres. Para estudiar el caso tridimensional —prosigue— hay que pasar a la situación física real, dividiendo no el continuo de energía, sino un espacio de velocidades tridimensional²⁸. Si las componentes permisibles de la velocidad u , v , w están especificadas en pequeños intervalos finitos, de $a\epsilon$ a $(a + 1)\epsilon$, de $b\zeta$ a $(b + 1)\zeta$, y de $c\eta$ a $(c + 1)\eta$, donde a , b y c son enteros entre $-\infty$ y $+\infty$, entonces las w_k que especifican un estado se convierten en

$$w_{abc} = \epsilon\zeta\eta f(a\epsilon, b\zeta, c\eta),$$

y el correspondiente número de permutaciones es

$$Z = \frac{n!}{\prod_{-\infty}^{+\infty} \prod_{-\infty}^{+\infty} \prod_{-\infty}^{+\infty} w_{abc}!}$$

Boltzmann describe entonces un nuevo modo de numerar las papeletas en la urna, de manera que Z se convierte en la frecuencia relativa de ocurrencia de la correspondiente distribución en el espacio de velocidades, para luego intentar, como antes, maximizar Z a base de minimizar el producto del denominador de la expresión de Z . Con ese fin escribe primero en forma de sumas el logaritmo de la expresión a minimizar y las restricciones pertinentes, descarta una constante que depende de los valores de ϵ , ζ y η y finalmente sustituye las sumas por integrales. El problema se reduce así a maximizar la expresión

$$\Omega = - \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} f(u, v, w) \log f(u, v, w) du dv dw,$$

sujeta a las restricciones

$$n = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} f(u, v, w) du dv dw,$$

y

$$E_T = \frac{m}{2} \int \int \int_{-\infty}^{+\infty} (u^2 + v^2 + w^2) f(u, v, w) du dv dw.$$

En esta forma, señala Boltzmann, el problema del máximo ya ha sido resuelto. Las dos restricciones son simples expresiones de la conservación de la materia y de la energía, y la magnitud Ω no es otra cosa que la función H cambiada de signo, función que él había introducido cinco años antes. En aquel entonces Boltzmann había demostrado que H alcanza un mínimo cuando f corresponde a la distribución de Maxwell, por lo cual no necesitaba repetir la demostración²⁹. La referencia a ésta completa su prueba de que el caso del equilibrio térmico, que antes se había demostrado correspondía a una H mínima, corresponde también al estado más probable del gas.

Es muy interesante observar que Boltzmann no se arroga, ni aquí ni en otros lugares del trabajo, nada más que lo dicho. En particular, no afirma en ninguna parte haber cumplido la promesa que en principio le llevó a la combinatoria. De los estados iniciales identificados por Loschmidt, aquellos a partir de los cuales H tiene que aumentar, no hay mención ninguna, y mucho menos se dice que son harto improbables. Boltzmann quizá se había percatado ya de que ningún teorema como ése se sigue de la noción de probabilidad que ha estado elaborando, cuestión que examinaremos en la sección siguiente. Pero, inmediatamente después del argumento que acabamos de describir, lo que Boltzmann sí hace es dar el primer paso de una serie de ellos que, reformulados brevemente en el volumen 1 de la *Teoría de los gases*, hacen que el logaritmo de la probabilidad sea proporcional a un función de entropía generalizada. Refiriéndose a la primera fórmula del conjunto más reciente, Boltzmann escribe:

Llamaremos a la magnitud Ω la medida de permutabilidad. Difiere del logaritmo de la permutabilidad en una constante aditiva solamente, y tiene una importancia especial para el material que sigue. Señalaré también una ventaja de suprimir la constante: la medida total de permutabilidad de la unión de un par de cuerpos es entonces igual a la suma de sus medidas de permutabilidad individuales³⁰.

Por «el material que sigue» Boltzmann entiende el comentario con que finaliza el trabajo, tras generalizaciones muy extensas de los teoremas ya presentados. Boltzmann piensa evidentemente que el trabajo demuestra una tesis importante, pero la demostración falla

claramente en aspectos que nos remitirán a una de las principales críticas del enfoque probabilístico que Planck enunció en su carta a Graetz.

La sección final de Boltzmann lleva por título «La relación de la entropía con la magnitud que he llamado probabilidad de una distribución»³¹, y comienza por demostrar que $\int dQ/T = 2\Omega/3 + C$ para un gas monoatómico perfecto en equilibrio. Si se ignora la constante de integración C , la entropía del gas tiene que ser entonces igual a dos tercios de la medida de permutabilidad Ω . Por el segundo principio, prosigue Boltzmann, se sabe que la entropía total de todos los cuerpos involucrados en un cambio de estado dado tiene que aumentar o, para procesos reversibles, permanecer constante, y lo mismo ha de ser, por tanto, cierto de la medida de permutabilidad para sistemas en equilibrio. Boltzmann extiende inmediatamente esa característica de Ω a las transiciones de un gas entre estados de no equilibrio, es decir entre estados que no obedecen la distribución de Maxwell y para los cuales no se habían definido anteriormente la entropía ni la temperatura. A diferencia de la entropía de un gas, señala Boltzmann, «la magnitud que he llamado medida de permutabilidad puede siempre calcularse; y naturalmente, su valor será necesariamente mayor después del cambio de estado que antes»³². Estos resultados son los que se agrupan en un párrafo especial en cursiva, hacia el final del trabajo de Boltzmann:

Considérese un sistema arbitrario de cuerpos que experimentan un cambio arbitrario entre estados, no necesariamente caracterizados por el equilibrio; la medida total de permutabilidad de todos los cuerpos aumentará entonces continuamente durante el cambio de estado, y a lo sumo permanecerá constante si a lo largo de la transformación todos los cuerpos se aproximan infinitamente al equilibrio térmico (un cambio de estado reversible)³³.

Sustituyamos «medida de permutabilidad» por «entropía» y el enunciado de Boltzmann se convierte en el que Planck presentaría dos años más tarde en su tesis como la formulación más fundamental del segundo principio. Por lo mismo, es precisamente la clase de enunciado que Planck esperaba derivar de la teoría electromagnética cuando abordó el problema del cuerpo negro en 1894. En aquel entonces pensaba que el empeño de Boltzmann había fracasado, y en esta ocasión, al menos, estaba claramente en lo cierto. Incluso en el caso en que los estados inicial y final son estados de equilibrio, Boltzmann ha tenido que recurrir al segundo principio para demostrar que la medida de permutabilidad tiene que aumentar. Para el caso de no equilibrio ni siquiera ha dado argumento alguno.

La sección final de Boltzmann no lo explicita en ninguna parte, pero hay un buen motivo para que pensara que su argumento era más fuerte de lo que realmente era. El título de la sección se refería a la «relación de la entropía con... la probabilidad de una distribución», y la medida de permutabilidad de un estado es, por definición, proporcional al logaritmo de su probabilidad. Por tanto, la generalización final de Boltzmann sobre la medida de permutabilidad se transforma directamente en el enunciado de que todos los cambios naturales progresan de estados de menor a mayor probabilidad. Es casi seguro que en 1877, cuando escribió el pasaje anterior, tenía esa formulación en la mente: al comienzo del mismo trabajo había escrito: «a partir de él [un estado altamente improbable], el sistema se apresurará hacia estados cada vez más probables, hasta que finalmente alcanza el más probable de todos». En cualquier caso, la formulación es la que introdujo al resumir su derivación combinatoria en una de las primeras secciones de la *Teoría de los gases*, bajo el título «Significado matemático de la magnitud H »³⁴. Boltzmann abandonó allí por completo el término «medida de permutabilidad» y demostraba sencillamente que $-H$ es proporcional al logaritmo de la probabilidad W y que ambas son proporcionales a la entropía para estados de equilibrio. La generalización a estados de no equilibrio era introducida luego, con la afirmación de que «En la naturaleza, las transformaciones tienden siempre a avanzar de estados menos probables a estados más probables». Afirmación que, a su vez, le permitió extraer la conclusión de que «En un aspecto hemos generalizado incluso el principio de entropía, al demostrar cómo hay que definir ésta para un estado de no equilibrio del gas»³⁵. Las conclusiones anteriores son, huelga decirlo, harto creíbles, pero en la *Teoría de los gases* siguen careciendo de prueba. Planck tuvo que tener esta laguna en la cabeza cuando, a principios de 1897, escribió a Graetz:

Si no se conoce nada de antemano, el cálculo de probabilidades puede servir para determinar el estado más probable. Pero dado un estado [inicial] improbable, no puede servir para calcular el siguiente [estado]. Este viene determinado, no por la probabilidad, sino por la mecánica. Mantener que los cambios de la naturaleza proceden siempre desde [estados de] menor a mayor probabilidad carecería totalmente de fundamento³⁶.

En asuntos de irreversibilidad y entropía, el peso de la demostración gravitaba en 1897 todavía sobre la mecánica y el teorema de H , no sobre el enfoque combinatorio. Y el teorema de H estaba amenazado por la reversibilidad de Loschmidt y por la paradoja de recurrencia de Zermelo.

La confluencia de «molecular» y «molar»

Inmediatamente después de dar una definición de la medida de permutabilidad, Boltzmann vuelve a echar una mirada al camino andado y analiza brevemente dos temas que serán importantes para comprender la obra de Planck. El primero es la idoneidad de las técnicas utilizadas al numerar las papeletas extraídas de la urna. El breve análisis de Boltzmann pone de manifiesto otra base importante —y en este caso sorprendente—, para retener una fraseología determinista en el teorema de H y, al mismo tiempo, el enfoque plenamente probabilista, es decir el enfoque con que textualmente están asociados todos los pasajes probabilísticos antes mencionados.

Boltzmann había señalado previamente la importancia del método utilizado para poblar la urna. Si se numeran papeletas para distribuir las moléculas al azar en el espacio de velocidades, resulta la distribución de Maxwell. Pero si distribuimos las moléculas al azar entre el continuo de energía, obtenemos una distribución muy distinta, que es incompatible con el equilibrio térmico. La justificación que da Boltzmann del primero merece la pena citarla entera, porque las conclusiones a extraer de ella pueden ser debatibles.

La razón de por qué sólo esa distribución de las papeletas conduce al estado [final] correcto no se les escapará a quienes hayan estudiado con profundidad problemas de esta índole. Es como sigue: considérense todas aquellas moléculas cuyas coordenadas se contienen en un instante dado en el intervalo entre

$$x \text{ y } x + dx, \quad y \text{ e } y + dy, \quad z \text{ y } z + dz$$

y cuyas componentes de la velocidad yacen en el intervalo entre

$$u \text{ y } u + du, \quad v \text{ y } v + dv, \quad w \text{ y } w + dw.$$

Permitamos ahora que todas estas moléculas choquen con una molécula determinada en condiciones especificadas [*gegebenen Verhältnisse*], de suerte que al cabo de un tiempo dado sus coordenadas estén en el intervalo comprendido entre los límites

$$X \text{ y } X + dX, \quad Y \text{ e } Y + dY, \quad Z \text{ y } Z + dZ$$

y las componentes de su velocidad, en el intervalo entre

$$U \text{ y } U + dU, \quad V \text{ y } V + dV, \quad W \text{ y } W + dW.$$

Entonces se cumple siempre que

$$dx \, dy \, dz \, du \, dv \, dw = dX \, dY \, dZ \, dU \, dV \, dW.$$

Este teorema es válido con carácter aún más general. Si en el tiempo cero las componentes de las coordenadas y de la velocidad de moléculas elegidas arbitra-

riamente (puntos materiales) yacen dentro de los [del primer par de] límites, y sobre estas partículas actúan fuerzas arbitrarias, y si, transcurrido uno y el mismo tiempo t , las componentes de las coordenadas y de la velocidad de todas estas moléculas yacen dentro de los del [segundo par de] límites, entonces se satisface siempre la [última] ecuación³⁷.

Boltzmann termina remitiendo a la *Teoría cinética de los gases* (p. 12) de Watson para una versión completa y aún más general de este teorema, y señala que si la energía y los dos ángulos que determinan la dirección del movimiento reemplazan a las tres componentes de la velocidad en las ecuaciones del movimiento, entonces la ecuación invariante de la cita anterior contiene la raíz cuadrada de la energía, así como su diferencial. Estas consideraciones proporcionan, dice Boltzmann, la base para una prueba de que sólo el último de sus métodos de distribuir las papeletas resultaría en un estado final máximamente probable que se corresponde con la distribución de Maxwell.

La intuición de Boltzmann es sensata, y la buena física viene precedida de intuición sensata. El resultado de Watson, que su autor atribuyera a Boltzmann y Maxwell³⁸, es un caso especial de una proposición general conocida en este siglo como el teorema de Liouville. Versa éste sobre la trayectoria de un sistema mecánico aislado, descrito en un espacio fásico que, para los propósitos presentes, podemos pensar que tiene $6N$ dimensiones (es decir el espacio de fases que conviene a un gas compuesto de N moléculas monoatómicas que interactúan bajo fuerzas centrales). Si el punto que especifica la posición de semejante sistema está contenido en un volumen $d\omega$ $6N$ -dimensional en el tiempo t_0 , entonces el teorema de Liouville afirma que en cualquier instante futuro se contendrá en un volumen igual de grande del espacio fásico. El teorema, junto con alguna forma de hipótesis ergódica o similar, puede utilizarse para demostrar que volúmenes iguales del espacio fásico (o del espacio de posiciones-velocidades) son equiprobables.

Boltzmann, claro está, conocía el teorema y columbraba su interés. Sin embargo, en el pasaje que acabamos de citar lo reescribe como un teorema en el espacio de seis dimensiones, no en el de $6N$. Una molécula aislada, dice, se contendrá en todo instante en una celda N -dimensional infinitesimal del mismo tamaño. Si inicialmente hay N moléculas en esa celda, andando el tiempo todas ellas se moverán juntas en ella. Pero ese enunciado sólo puede ser correcto si las distintas moléculas se limitan a interacciones con centros de dispersión fijos y no ejercen fuerza alguna sobre otras moléculas, idea sugerida realmente por la frase de Boltzmann «choquen con una molécula de-

terminada en condiciones especificadas». Ahora bien, en un gas todas las moléculas pueden interactuar; ninguna de ellas puede permanecer fija en una colisión. Por otro lado, el teorema de Liouville se aplica sólo al punto que especifica la posición del sistema entero en el espacio $6N$ -dimensional; moléculas que al principio estaban en la misma celda N -dimensional se dispersarán generosamente a medida que el gas evolucione con el tiempo. A menos que uno lo amplíe por caminos que el comentario de Boltzmann no indica, su argumento, con ser muy sugerente, no permite extraer conclusiones sobre la probabilidad relativa de las diferentes localizaciones posibles de las moléculas en el espacio fásico.

A un físico de nuestros días, acostumbrado como está a saber que incluso las partículas vecinas de un gas se dispersan rápidamente, le saltan a la vista las dificultades físicas que entraña el recurrir, como hace Boltzmann, a moléculas que se mueven juntas. El propio Boltzmann seguramente habría reconocido cosa tan obvia si alguien se lo hubiese advertido. Pero nadie se lo advirtió y, por lo que yo sé, no está corregido en ningún lugar de su obra posterior. Al contrario, sólo hay otro pasaje donde Boltzmann toca la justificación de su método de numerar las papeletas, y allí se plantea exactamente la misma dificultad. Al derivar el teorema de H en el volumen 1 de la *Teoría de los gases*, considera, como ya vimos, dos moléculas distintas contenidas inicialmente en elementos de volumen dw y dw_1 , y demuestra sin dificultad que el producto $dw dw_1$ se conserva después de una colisión. Más tarde, al comentar la numeración de las papeletas, se refiere a esa demostración diciendo: «como hemos visto, si el punto de velocidad de una de las moléculas que chocan está en un volumen infinitesimal antes de la colisión, entonces estará después en un volumen de tamaño exactamente igual, permaneciendo constantes las demás variables que caracterizan la colisión»³⁹. La frase final hace que el enunciado sea literalmente correcto, pero al mismo tiempo le priva de todo interés. Si la colisión es entre moléculas, ambas deben verse afectadas; las «demás variables» que la caracterizan no pueden mantenerse constantes; y la celda que contiene a una molécula concreta tiene, por tanto, que cambiar generalmente de tamaño. Así pues, todavía en 1896 Boltzmann atribuye a veces a celdas individuales del espacio de fases o de velocidades el comportamiento mecánico, pero no estadístico, que sabe no puede atribuirse a moléculas individuales.

Lo que sugieren estas digresiones sobre el comportamiento de las celdas es que el error de Boltzmann era, en parte, elemento esencial de su punto de vista. Quiero decir que ayudó a preservar algo muy parecido a su primera interpretación, enunciada en términos deter-

ministas, del teorema de *H*. Loschmidt le había persuadido —si es que hacía falta persuasión— de que dicho teorema no podía ser enteramente determinista, que había algunas configuraciones iniciales a partir de las cuales *H* aumentaría durante algún tiempo. Pero Boltzmann introdujo de inmediato una interpretación casi equivalente, trasladando el foco de interés de las moléculas individuales a las celdas que las rodean. Las celdas pasan por el espacio fásico de acuerdo con las leyes de Newton, casi de la misma manera en que los planetas y las estrellas se mueven por los cielos, o como la esfera de radio σ se movía entre centros de dispersión fijos en el tratamiento boltzmanniano del problema de las colisiones.

Como enunciado de la posición de Boltzmann, esta última frase es naturalmente demasiado explícita: sin duda la habría rechazado de inmediato. Pero la frase sí capta algo de sus ideas sobre el tema, y lo captado cabe precisarlo más si nos remitimos a una distinción introducida en nuestro anterior examen del teorema de *H*. Hasta 1896, fecha en que elaboró por primera vez el concepto de desorden molecular, Boltzmann, al hablar de las coordenadas de las celdas, dijo más de una vez cosas que literalmente sólo se aplican a las coordenadas moleculares, y viceversa. Confundía, o concebía como una sola, dos nociones muy diferentes de estado, orden y probabilidad. Uno de los conjuntos de conceptos, al que en 1896 hubiese aplicado el término «molar», se aplica a la función *f*, es decir a la distribución de moléculas entre las celdas, sin especificar nada sobre la posición molecular dentro de las mismas. El otro conjunto, para el que Boltzmann proporcionó simultáneamente el término «molecular», viene determinado por la posición dentro de las celdas, es decir por la especificación precisa, requerida por condiciones iniciales no estadísticas, de la posición y velocidad de cada molécula. Si Boltzmann fue capaz de preservar durante tanto tiempo un modo predominantemente determinista de analizar su teorema de *H*, en incómodo equilibrio con su formulación mayormente combinatoria y probabilística, fue sólo a base de un ir y venir subconsciente entre estas dos concepciones, en último término independientes.

Dos pasajes de los escritos de 1877 que acabamos de comentar aclararán lo que está en juego y al mismo tiempo proporcionarán algunos requisitos conceptuales para el estudio del desorden molecular. El primero es de la réplica inicial de Boltzmann a Loschmidt y fue citado al principio de la sección anterior:

El teorema de Loschmidt sólo nos enseña a reconocer estados iniciales que, al cabo de un tiempo determinado t_1 , conducen a un estado altamente no uniforme. Sin embargo, no prueba que no haya infinitamente más condiciones ini-

ciales que, al cabo del mismo intervalo t_1 , conducirían a una [distribución] uniforme.

En la primera de estas dos oraciones, la expresión «estados iniciales» hay que leerla en el sentido molecular. La paradoja de Loschmidt consiste en seguir hacia atrás las trayectorias *precisas* de moléculas que previamente se han movido de un estado ordenado a otro desordenado. Si leemos de esta manera términos como «estado» y «condiciones iniciales», tal como exige la paradoja de Loschmidt, entonces por cada estado que conduce de desorden a orden hay otro que lleva de orden a desorden. El teorema que la segunda oración de la cita identifica con la resolución de la paradoja es entonces sencillamente falso. Pero si en la segunda oración leemos la expresión «condiciones iniciales» en el sentido molar, tal como Boltzmann la utiliza al calcular la probabilidad de estados, entonces el teorema es correcto, pero deja de ser una réplica a Loschmidt. «Estado» y «condiciones iniciales», utilizados en ese sentido, dependen sólo del número de moléculas dentro de cada celda, y no de su disposición. Hay entonces muchos más estados desordenados que ordenados. Además, para cualquier tamaño dado de la celda, los dos sentidos son independientes. Aún después de especificar una distribución que sea altamente improbable en el sentido molar, cabe disponer las condiciones iniciales moleculares dentro de las celdas de tal suerte que el gas se mueva hacia un estado aún menos probable. Las técnicas combinatorias de Boltzmann no han resuelto la paradoja de Loschmidt.

Un pasaje aún más revelador aparece en la introducción al trabajo de 1877, en el que Boltzmann trabajó por primera vez con técnicas combinatorias. Tras citar el pasaje que acabamos de comentar (y acotar su observación final: «Cabría incluso calcular la probabilidad de los diversos estados a partir de sus números relativos»), Boltzmann procede a parafrasear sus propias palabras y a indicar lo que pretende demostrar el artículo en cuestión.

El pasaje explicita, pues, que uno puede calcular el estado de equilibrio térmico investigando la probabilidad de los diversos estados posibles del sistema. El estado inicial será en la mayoría de los casos un estado altamente improbable; a partir de él, el sistema se apresurará hacia estados cada vez más probables, hasta que finalmente alcance el más probable de todos, es decir el equilibrio térmico⁴⁰.

Obsérvese que Boltzmann ha invertido la terminología utilizada en el pasaje que cita. Allí, los estados iniciales improbables conducían a violaciones del teorema de H ; aquí, son puntos de partida de procesos que lo ejemplifican. El hecho de que el pasaje tenga, sin embargo,

sentido se debe a que Boltzmann ha desplazado simultáneamente la acepción de «estado», de lo molecular a lo molar. Pero este desplazamiento tiene otro efecto aparte del de salvar la frase; hace también que los resultados obtenidos en el trabajo sean irrelevantes para el teorema determinista que anuncian las palabras finales de Boltzmann. Pegas de esta especie no podían quedar ocultas indefinidamente.

Vayamos ahora con el segundo comentario analítico en el trabajo combinatorio de Boltzmann⁴¹. Se ocupa del proceso por el que Boltzmann, en la segunda y tercera de sus derivaciones, pasa de sumas a integrales, y evocará una segunda distinción introducida antes al examinar el teorema de *H*. El empleo de la combinatoria, dice Boltzmann, exige comenzar por dividir el continuo de velocidades o de energía en celdas finitas de tamaño ϵ ó ϵ , ζ , η . Estas celdas tienen que ser además suficientemente grandes para que cada una contenga muchas moléculas. En resumen, las cantidades w_k ó w_{abc} tienen que ser muy grandes. Mientras las celdas conserven su tamaño inicial, pueden descartarse las magnitudes pequeñas y las constantes dependientes del tamaño que no pueden afectar la forma del mínimo. De esta manera se llega a una suma cuyo valor hay que maximizar; por ejemplo ésta:

$$\Omega = - \sum_{-\infty}^{+\infty} \sum_{-\infty}^{+\infty} \epsilon \zeta \eta f(a\epsilon, b\zeta, c\eta) \log f(a\epsilon, b\zeta, c\eta).$$

Según Boltzmann, es sólo al llegar a este punto cuando se pueden reducir aún más las magnitudes ϵ , ζ , η , y pasar a una integral. Por otro lado, aun entonces hay que recordar que los símbolos dE o du , dv , dw , aunque aparecen como diferenciales matemáticas, representan celdas suficientemente grandes para contener muchas moléculas. «A primera vista puede que eso parezca extraño», escribe Boltzmann, «porque el número [total] de moléculas del gas, aunque es grande, sigue siendo finito, mientras que du , dv , dw son diferenciales matemáticas. Pero mirando más de cerca hay que conceder que el supuesto se explica por sí mismo, porque todas las aplicaciones del cálculo diferencial a la teoría de los gases dependen de él»⁴².

La última oración es naturalmente un *non sequitur* y sugiere que hay algo en el argumento que se le escapa a Boltzmann. La legitimidad del paso a una forma integral depende, no de un proceso matemático de paso al límite, sino de la validez de una hipótesis física, la cual no es ni mucho menos evidente. Para valores razonables de la densidad del gas y , por tanto, de n , tiene que ser posible elegir un tamaño de las celdas lo bastante grande como para que cada una de ellas contenga muchas moléculas, pero suficientemente pequeño

para que la variación de f sea exigua al pasar del centro de una celda al de la siguiente. Boltzmann ve en la primera de estas condiciones una condición meramente matemática, y a la segunda ni siquiera alude nunca, omisión que presumimos vino facilitada por sus ideas, poco estudiadas, acerca de la relación entre lo continuo y lo discreto⁴³. La subsiguiente insensibilidad de Planck hacia una diferencia importante entre su distribución de energía en los resonadores y la distribución de Boltzmann entre las moléculas de un gas cabe atribuirle en parte a este aspecto del pensamiento de Boltzmann. Hasta después de 1906 Planck no se percató del hecho —o al menos de sus consecuencias— de que en circunstancias físicas bastante usuales su función de distribución varía notablemente de una celda a otra.

El desorden molecular

Boltzmann separó en 1895 ó 1896 los conceptos de molecular y molar; los orígenes de este acontecimiento se sitúan en una compleja sucesión de encuentros que comienzan durante la segunda mitad de 1894. Aunque los trabajos de Boltzmann sobre la teoría de los gases no eran demasiado conocidos en Alemania, eran seguidos de cerca en Inglaterra, donde unos cuantos sucesores de Maxwell trabajaban activamente en el tema. Un largo informe sobre el estado de la cuestión, presentado por G. H. Bryan (1864-1928) al congreso de la British Association for the Advancement of Science celebrado en Oxford en agosto de 1894, da pruebas sorprendentes de la difusión y nivel de interés que existía⁴⁴. Boltzmann estuvo allí presente y participó activamente en el dinámico intercambio que siguió. El debate, recapitulado y ampliado en una serie de cartas a *Nature* durante los doce meses siguientes, ejerció un impacto sustancial sobre la idea que tenía Boltzmann de lo que él mismo había hecho⁴⁵.

Pocos son los detalles del debate que necesitamos traer aquí a colación, porque las partes interesantes versaban sobre cuestiones ya comentadas⁴⁶. E. P. Culverwell (1855-1931), quien dijo de sí mismo que era relativamente ajeno a la teoría de los gases, reinventó la paradoja de Loschmidt con el fin de preguntar cómo una cosa como el teorema de H podía derivarse de la mecánica solamente. Su carta finalizaba con el inquisidor ruego de que «alguien me diga exactamente lo que prueba el teorema de H »⁴⁷. La respuesta principal se la dio enseguida S. H. Burbury (1831-1911), en una carta que exponía una breve demostración del teorema de H y destacaba el papel esencial que desempeñaba en ella un supuesto especial. «Si las coordenadas de la colisión las tomamos al azar», escribía Burbury, «en-

tonces es válida la siguiente condición, a saber: Para cualquier dirección dada de R [la velocidad relativa de las moléculas que chocan] antes de la colisión, todas las direcciones después de ella son igual de probables. Llamémosla la Condición A.» Cuando volvió a escribir al mes siguiente, la Condición era explícitamente la hipótesis de que todas las coordenadas moleculares son independientes o no correlacionadas. Esa hipótesis acaso no fuese, subrayaba Burbury, una base única para una demostración del teorema de H , pero desde luego era suficiente y también verosímil⁴⁸.

Estas cartas y otras animaron a Boltzmann a explicar una vez más sus ideas, y la explicación fue de una índole que hasta entonces le había sido ajena. En una extensa carta a *Nature*, en febrero de 1895, analizó la forma de la curva H y por primera vez admitió que muy de cuando en cuando podía alcanzar picos más altos que su valor mínimo establecido. Luego proseguía así:

Lo que demostré en mis trabajos es lo siguiente: es extremadamente probable que H se encuentre muy cerca de su valor mínimo; si es mayor, puede crecer o decrecer, pero la probabilidad de que decrezca es siempre mayor. La propia teoría de probabilidades muestra que la probabilidad de tales casos [en los que H aumenta] no es matemáticamente nula, sino sólo extremadamente pequeña⁴⁹.

Por primera vez unía Boltzmann un enunciado en apariencia plenamente probabilístico al estudio, no del teorema de H combinatorio, sino del mecánico.

Este importante paso vino seguido cuatro meses después por otro más decisivo aún. Aunque Boltzmann lo describió en una carta a *Nature* en la que comentaba una comunicación de Burbury, ese segundo paso había venido probablemente propiciado por un conjunto de sucesos que no tenían que ver con los debates que surgieron del congreso de la British Association y que evidentemente no estaban relacionados con ellos. Es irónico que dichos sucesos (equivalentes a una confrontación) involucraran profundamente a Max Planck, cuya edición póstuma de las *Lecciones sobre la teoría del calor*⁵⁰ de Kirchhoff había sido publicada a principios de 1894. De las dieciocho lecciones que constituyen el volumen, las seis últimas versan sobre la teoría de los gases, y su preparación para la imprenta fue la primera vez que Planck abordó públicamente el tema de Boltzmann. Este respondió en mayo, en un congreso de la Academia de Munich, iniciando sus comentarios con palabras de alabanza para el libro y con la opinión de que sus propios méritos lo convertían en blanco idóneo de un comentario crítico⁵¹. La crítica vino encabezada por una observación que ofendió profundamente a Planck: «Ni siquiera

aquellos que —como el editor del [volumen] ...en cuestión— piensan que la teoría de los gases es inmerecedora del acumen derrochado en ella desearían que quienes efectivamente escriben sobre el tema derrocharan menos.» Pasando luego a asuntos de sustancia, Boltzmann se centró en la derivación de Kirchhoff-Planck de la distribución de Maxwell, haciendo hincapié en que entrañaba un supuesto sin justificar y que en cualquier caso era poco convincente.

La derivación que aparece en las lecciones emplea una función de distribución $f(x, y, z, u, v, w)$ tal, que $f dx dy dz du dv dw$ es la probabilidad de encontrar una molécula con coordenadas de posición entre x y $x + dx$, etc., y con velocidad en el intervalo de u a $u + du$, etcétera. Si se eligen dos intervalos de coordenadas de manera que cualquier par de moléculas contenidas una en cada intervalo choquen, entonces la probabilidad de que efectivamente ocurra tal colisión viene dada por el producto $f(x_1, \dots, w_1) f(x_2, \dots, w_2)$, donde los subíndices 1 y 2 se refieren a la primera y segunda molécula, respectivamente, y donde se supone que las moléculas son independientes. Hasta aquí Boltzmann no tiene nada que objetar, pero en cambio rechaza tajantemente el paso que sigue. Para llegar a la distribución de Maxwell por la ruta seguida en las lecciones es preciso calcular la probabilidad de colisiones inversas, probabilidad que se toma igual a $f(x'_1, \dots, w'_1) f(x'_2, \dots, w'_2)$, donde las primas indican las coordenadas de las moléculas después del choque. La justificación del empleo de la forma producto descansa otra vez en el supuesto de que las dos moléculas son independientes, y es ese supuesto el que rechaza Boltzmann. Aunque es legítimo, señala, tratar como independientes las moléculas que aún no han chocado, no cabe hacer lo propio con un par especialmente seleccionado porque están retrocediendo de una colisión reciente ⁵².

Planck dio la réplica en una reunión de la Academia, celebrada en noviembre ⁵³. Allí se defendió primero contra lo que él consideraba una acusación de irresponsabilidad editorial. Había sido completamente fiel, insiste, a los textos manuscritos de Kirchhoff; si la responsabilidad editorial exige la preparación de un libro nuevo, ¿quién estaría dispuesto a ver pasar una obra póstuma por la imprenta? En cuanto a la crítica sustantiva de Boltzmann, prosigue Planck, él mismo había notado la cuestión y sugiere ahora el siguiente remedio. Aunque en general uno no puede igualar la probabilidad de una colisión inversa al producto de las funciones de distribución de dos moléculas independientes, sí puede hacerlo al buscar la forma de la distribución de equilibrio, o de Maxwell. Equilibrio es, por definición, el estado en el que la función de distribución no es afectada por las colisiones. Aunque puede que las moléculas concretas que retro-

ceden de una colisión no sean independientes, la probabilidad de una colisión inversa cabe calcularla —puesto que el estado del gas no ha variado— por la misma fórmula que se emplea para calcular la de la correspondiente colisión directa.

La respuesta suscitó interés en Boltzmann. En una reunión de la Academia en enero de 1895 la trató con gran respeto, insistiendo sólo en que el argumento de Planck no bastaría para probar que la distribución de Maxwell era única⁵⁴. Mas no pararía ahí la cosa, porque Boltzmann no se había percatado aún ni de la fuerza plena de su crítica ni de la consecuencia que para ella tendría la respuesta de Planck. Al derivar su teorema de H , Boltzmann, al igual que Kirchhoff, había utilizado el producto de funciones de distribución para calcular los efectos tanto de las colisiones directas como inversas. Sin embargo, como su función había representado una distribución real y no una distribución más probable, la cuestión de la independencia estadística quedaba al menos enmascarada. Ahora bien, en el marco más probabilístico de sus cartas de 1895 a *Nature* —escritas después de su respuesta a Planck— era tanto más fácil que resaltase el problema de las colisiones inversas. Boltzmann había aprendido de Burbury que la demostración del teorema de H exigía recurrir a algún supuesto explícito, la Condición A u otra equivalente, no derivable de las premisas sobre las que descansara previamente su teoría. Teniendo esto en cuenta, su crítica a Kirchhoff cabe reformularla de la siguiente manera. Aunque las moléculas que intervienen en una colisión directa pueden ser independientes y obedecer así la Condición A, la correlación de sus movimientos subsiguientes impide aplicar esa Condición a las colisiones inversas⁵⁵. Por consiguiente, si la crítica de Boltzmann a Kirchhoff hubiese sido absolutamente intachable, que no lo era, entonces se volvería igualmente contra su propia prueba del teorema de H . Además, la defensa de Planck del argumento de Kirchhoff no valdría de nada en esa aplicación, porque el teorema de Boltzmann, a diferencia del de Kirchhoff, se extendía al caso de no equilibrio.

No obstante, el análisis del argumento de Planck pudo muy bien haber proporcionado la clave para salvar el teorema de H . Al invocar el carácter estacionario de la distribución de equilibrio con el fin de demostrar la independencia de las moléculas que experimentan colisiones inversas, el argumento aísla un enigma. Si las colisiones introducen efectivamente correlaciones y, por tanto, orden, ¿cómo es posible que la función de distribución permanezca invariable? La cuestión, una vez formulada de esta manera, es directa. Imaginemos que dos moléculas que salen de una colisión están contenidas en elementos infinitesimales $d\omega$ y $d\omega_1$ del espacio de velocidades. Sus

coordenadas están entonces correlacionadas, pero no necesariamente las de las demás moléculas *en la misma celda*. Por otro lado, si el número de esas otras moléculas es grande, el efecto de la correlación debida al primer par será despreciable. La presencia de muchas moléculas por celda y la ausencia de interrelaciones especiales entre ellas son, por tanto, necesarias para que la función de distribución sea estacionaria y el argumento de Planck quede a salvo.

Boltzmann asimiló estas posibilidades por etapas, la primera de las cuales está recogida en una versión muy revisada de su réplica de enero a Planck, enviada a los *Annalen* antes de cerrar, a principios de mayo, el número en que apareció. Las revisiones son notables porque por primera vez aparece en ellas la expresión «molecularmente desordenado», aunque la noción a la que Boltzmann adjunta la frase es casi la Condición A de Burbury, y no el concepto elaborado en la *Teoría de los gases*. «Para la demostración [del teorema de H]», escribe, «es necesario suponer que el estado del gas es y permanece molecularmente desordenado, es decir que las moléculas de una clase determinada [contenidas en una celda o par de celdas dado] no siempre, o ni siquiera preponderantemente, chocan de un cierto modo, sino que la frecuencia de cada clase de colisión puede calcularse a partir de las leyes de la probabilidad»⁵⁶.

En una carta enviada en julio a *Nature*, Boltzmann elabora aún más la cuestión, de un modo que aclara todavía más su relación con el argumento de Planck y con la Condición A:

Mr. Burbury señala efectivamente el punto más débil de la demostración del teorema de H . Si la condición (A) se satisface en $t = 0$, no es una necesidad mecánica que se satisfaga en todos los instantes subsiguientes. Pero suponemos que el recorrido medio de una molécula es muy largo en comparación con la distancia media de dos moléculas vecinas; entonces la posición espacial absoluta del lugar donde ocurre un impacto de una molécula dada estará muy lejos del lugar donde ocurra el siguiente impacto de la misma molécula. Por ese motivo, la distribución de las moléculas que circundan el lugar del segundo impacto será independiente de las condiciones en la vecindad del lugar donde ocurrió el primero y, por tanto, independiente del movimiento de la propia molécula. La probabilidad de que una segunda molécula que se mueve con velocidad caiga dentro del espacio atravesado por la primera molécula puede entonces hallarse multiplicando el volumen de este espacio por la función f . Esa es la condición (A).

Sólo con la condición de que todas las moléculas fuesen ordenadas intencionalmente de un modo particular sería posible que la frecuencia (número por unidad de volumen) de las moléculas con una velocidad dada dependiese de que éstas estuvieran o no a punto de encontrar otras moléculas. La condición (A) es sencillamente esta, que las leyes de la probabilidad son aplicables al cálculo del número de colisiones⁵⁷.

La Condición A, tal como la formula aquí Boltzmann, estipula que las moléculas están situadas al azar tanto dentro de las celdas como entre ellas. La versión de Burbury se ocupaba sólo de esto último. Esta carta de Boltzmann y la versión revisada de su réplica a Planck son los lugares donde empieza a emerger la distinción entre orden molecular y molar. La posición resultante es muy próxima a la de la física contemporánea. Si Boltzmann hubiese podido parar ahí, los pasajes sobre el desorden molecular en la *Teoría de los gases* no habrían sido escritos, y la historia subsiguiente, tanto de la teoría cinética como del problema del cuerpo negro, habría sido, como poco, ligeramente distinta. Pero reconciliar la Condición A con la derivación de Boltzmann del teorema de H entraña una dificultad fundamental, y puede que aquél la descubriese al intentar yuxtaponer ambas para el primer capítulo de sus lecciones⁵⁸. Para que la función de distribución f sea una función explícita del tiempo y para que el número de colisiones, ecuación (1), pueda utilizarse en la derivación de una fórmula para $\partial f/\partial t$, las «leyes de la probabilidad» empleadas al derivar el número de colisiones tienen que proporcionar un resultado exacto, no ya el más probable. La dificultad es aquella a la que aludimos en la primera sección de este capítulo como probable motivo de que Boltzmann se demorara en abandonar una interpretación del teorema de H expresada en términos deterministas.

Sin embargo, el contexto de la dificultad es ahora diferente, y por fin nos devuelve a los pasajes interpretativos que acompañan a la presentación matemática del teorema de H con que comenzó este capítulo. Constituyen aquéllos el único estudio extenso que hizo Boltzmann del desorden molecular, noción que entra inmediatamente después de la primera introducción de una fórmula, equivalente a la ecuación (1), para el número de colisiones entre moléculas contenidas en las celdas $d\omega$ y $d\omega'$. «Detrás de esa fórmula», dice Boltzmann enseguida, «yace un supuesto especial, como ha demostrado claramente Burbury, en concreto»⁵⁹. Para sacar ese supuesto a la luz explica a continuación lo que él entiende, no por desorden molecular, sino por desorden molar. Es el supuesto de que la función de distribución sea independiente de la posición dentro del recipiente, y ha sido introducido únicamente para simplificar la primera demostración del teorema de H que se da en el libro. Como más tarde demostrará, la misma demostración puede realizarse para un gas que posea orden molar, un gas en el que la temperatura, la densidad y la distribución de velocidades varían de un lugar a otro. Pero incluso presuponiendo desorden molecular, prosigue Boltzmann en un pasaje que más tarde citaría Planck⁶⁰,

... pares de moléculas vecinas (o grupos de varias moléculas contenidas en un espacio infinitesimal) pueden exhibir determinadas regularidades. De una distribución que exhibe regularidades de esta especie diremos que está molecularmente ordenada. Una distribución molecularmente ordenada (por considerar sólo dos ejemplos de la infinidad de casos posibles) sería una distribución en la que la velocidad de cada molécula estuviera dirigida hacia su vecina más próxima, o en la cual cada molécula con velocidad menor que cierto valor límite tuviese 10 moléculas especialmente lentas en su inmediata vecindad... ⁶¹.

Está claro que estos ejemplos no definen el desorden molecular ni aclaran demasiado el concepto. Pero la definición no se hace esperar. Si una de estas disposiciones moleculares especiales se diese en todo el gas, la condición de desorden molar quedaría satisfecha, pero no así la de desorden molecular. La teoría de probabilidades no sería entonces aplicable, y la derivación del número de colisiones se vería en peligro. Para salvarla, sugiere Boltzmann, hay que estipular la validez de la ecuación (1), medida que, de pasada, proporciona la definición que falta. «La validez de [la ecuación (1)] cabe... por tanto, considerarla», termina el párrafo Boltzmann, «como una definición del enunciado: la distribución es molecularmente desordenada.» Este artificio —el de definir un concepto como la condición exigida para la validez de una ecuación previamente derivada— es precisamente el que Planck utilizaría dos años más tarde para definir un concepto propio y afín, la radiación natural. En uno y otro caso, el efecto es el de garantizar que la distribución más probable se actualice.

Tras definir el desorden molecular, Boltzmann pasa inmediatamente a indicar por qué hace falta el concepto:

Si en un gas la longitud del recorrido libre medio es grande comparada con la distancia entre moléculas vecinas, entonces las moléculas concretas que sean vecinas cambiarán rápidamente con el tiempo. En estas circunstancias, es muy probable que una distribución molecularmente ordenada pero molarmente desordenada se torne bien pronto molecularmente desordenada también... Pero si, tras calcular de antemano la trayectoria de cada molécula, elegimos deliberadamente una distribución inicial idónea, violando así deliberadamente las leyes de la probabilidad, entonces podemos producir regularidades duraderas [de no equilibrio] o construir una distribución casi molecularmente desordenada que, al cabo de un tiempo, se convierta en molecularmente ordenada. También Kirchhoff mete el supuesto de que el estado es molecularmente desordenado dentro ya de la definición del concepto de probabilidad ⁶².

Puesto que las distribuciones iniciales elegidas a base de «violación de las leyes de la probabilidad [!]» pueden resultar en violaciones del teorema de *H*, hay que desterrarlas de antemano. «Por consiguiente»,

finaliza Boltzmann, «establecemos ahora explícitamente el supuesto de que el movimiento sea... molecularmente desordenado y siga siéndolo en todos los instantes futuros»⁶³.

Estos pasajes no dejan de ser extraños. Durante algunos años ha sido costumbre leerlos en el sentido de que proponen una hipótesis de aleatoriedad, más o menos equivalente a la Condición A de Burbury⁶⁴. La referencia de Boltzmann a Burbury y su crítica descripción de la base de la derivación de Kirchhoff apoyan esa lectura y sugieren que no es del todo equivocada. Pero, como ya veremos, ni Planck ni los demás contemporáneos de Boltzmann equiparaban el desorden molecular a la aleatoriedad, y es fácil ver por qué. A lo largo de estos pasajes, la función de distribución de Boltzmann sigue especificando una distribución real, no la más probable. El orden molecular es de suyo una disposición real de moléculas próximas, como demuestran los ejemplos de Boltzmann. Su «supuesto especial» no exige, lisa y llanamente, que tales disposiciones sean improbables, sino que jamás ocurran, ni inicialmente ni a medida que avanza el movimiento. Finalmente, aun después de introducir en 1896 el supuesto especial, el teorema de H siguió siendo, debido a todas las equivocaciones de Boltzmann, el mismo teorema expresado en términos deterministas que elaborara inicialmente en 1872⁶⁵.

Habida cuenta que las equivocaciones de la *Teoría de los gases* son tanto sustantivas cuanto nuevas (datan principalmente de 1894), son importantes para entender la futura evolución de Boltzmann. Ninguna lectura unívoca de los pasajes anteriores logrará captar del todo la naturaleza del pensamiento de su autor a mediados de los años noventa. No obstante, una de las maneras en que hay que leer la hipótesis del desorden molecular es como prohibición de ciertas configuraciones reales de las moléculas dentro de las celdas individuales, configuraciones que las leyes de la mecánica, por sí solas, permitirían. Según esa lectura, el desorden molecular es una hipótesis física que hay que contrastar experimentalmente. En cualquier caso, Planck así lo leyó, desde poco después de que apareciera el volumen 1 de la *Teoría de los gases* hasta algún tiempo después de 1906.

Epílogo: el desorden molecular y la definición combinatoria después de 1896

Exceptuando una cuestión menor que trataremos en breve, las páginas anteriores completan la descripción de la herencia mecánico-estadística de Planck. Pero cerrar el capítulo en este punto sería dejar el problema estadístico de la irreversibilidad en una situación extraña

y aun inestable. Planck, que se dedicaba más a la radiación que a los gases, se dio durante algunos años por contento con lo que había aprendido de Boltzmann a finales de los años noventa; no así los estudiosos de la teoría de los gases. Antes de abandonar este tema y embarcarnos en la teoría del cuerpo negro y en el cuanto, diremos algunas palabras, por fuerza provisionales, acerca del futuro de dos formulaciones que hemos mencionado, para así evitar frustraciones provocadas por una exposición prematuramente finalizada.

El desorden molecular, tal como fue presentado en el volumen 1 de la *Teoría de los gases*, era evidentemente un concepto problemático. Pudo haber sido aclarado y elaborado, pero durante muchos años no lo fue. Aunque Planck siguió aplicando a la radiación una idea equivalente hasta 1906 como mínimo, el concepto de desorden molecular había quedado para entonces eliminado de la teoría de los gases. Boltzmann mismo no vuelve a utilizarlo hasta 1896. En particular, está ausente del volumen 2 de su *Teoría de los gases*, publicado en 1898. Al volver a derivar Boltzmann allí el teorema de H , recurre exclusivamente a la independencia de las coordenadas moleculares fuera de la esfera limitada de interacción molecular. Y el aumento de H con el tiempo lo trata consistentemente como un suceso altamente improbable, no imposible. Hablando de la distribución de equilibrio, Boltzmann subraya que: «Para un número finito de moléculas en un recipiente rígido de paredes completamente lisas, la distribución de Maxwell no puede regir exactamente y en todo momento»⁶⁶. El abandono del concepto de desorden molecular no es, por tanto, sino un índice de la medida en que el pensamiento de Boltzmann había seguido evolucionando en los dos años transcurridos desde 1896.

En otras latitudes también se polemizaba en torno a la noción de desorden molecular, pero de ordinario por los problemas que presentaba, no en tanto que premisa útil. En 1899, por ejemplo, publicó Burbury un libro destinado a explorar los límites de la Condición A, que, según la conclusión final, eran severos. Allí no utiliza el desorden molecular, pero lo reconoce como una premisa de Boltzmann, y en algún momento pregunta si un movimiento concreto que está examinando es o no «molekular-ungeordnet» en el sentido de Boltzmann. Es significativo que siempre deje la frase en alemán y a menudo entre comillas. Al investigar un movimiento que satisface la Condición A cuando el tiempo fluye en un sentido, pero que la viola al invertir el tiempo, Burbury escribe:

Hemos de considerar ahora el supuesto de Boltzmann de que el movimiento es «molekular-ungeordnet». Suponiendo que en el curso directo el movimien-

to es molecular-ungeordnet, ¿es molecular-ungeordnet en el curso inverso o no? Pienso que la respuesta de Boltzmann a esta pregunta sería negativa... Siendo esto así, entonces «molecular-ungeordnet», en tanto que aplicado a este teorema, tiene exactamente las mismas propiedades que mi Condición A ⁶⁷.

Es claro que Burbury estaba intrigado por saber qué podía significar «molekular-ungeordnet» si, como sugiere el texto de Boltzmann, significaba más que la Condición A. Su ansiedad estalló públicamente cuatro años después. J. H. Jeans (1877-1946), en un artículo publicado en el número de noviembre de 1902 del *Philosophical Magazine*, había introducido «el supuesto de Boltzmann de que el gas está en un estado "molekular-ungeordnet"», en el transcurso de una demostración del teorema de equipartición. Dos meses después respondía Burbury, citando primero esa cláusula y después prosiguiendo así:

No veo la utilidad de hacerlo [el supuesto del desorden molecular] a menos que podamos razonar a partir de él, cosa que no podemos hasta saber qué significa. Es posible creer que no entendemos. No es posible razonar sobre lo que no entendemos. Ahora bien, Boltzmann no nos da ninguna explicación idónea de «molekular-ungeordnet». Ni tampoco Mr. Jeans. Boltzmann no utiliza el supuesto en el argumento. Tampoco Mr. Jeans. A menos, claro, que la muy concreta suposición que ambos (según creo) hacen, y que enunciamos más adelante, haya que tomarla como la interpretación de «molekular-ungeordnet». A la condición así supuesta yo la llamo Condición A ⁶⁸.

Jeans admitió abiertamente la cuestión —aunque sin hacer referencia a la crítica de Burbury— en un extenso trabajo publicado el mes de junio siguiente. Señaló que la noción de «un estado molekular-ungeordnet» era, como poco, vaga. Tal como la utilizó Boltzmann —proseguía Jeans— tenía como consecuencia que H nunca podía aumentar, mientras que según la mecánica ha de aumentar en el movimiento inverso, lo cual es una contradicción. Finalmente, desarrollando su propio enfoque, Jeans derivó una expresión para la probabilidad de encontrar un par de moléculas, cada una de ellas en una de dos regiones especificadas del espacio de posiciones-velocidades. Y continuaba luego así:

La probabilidad dada por [esta] expresión es exactamente la que uno encontraría en un gas homogéneo, con la ayuda del supuesto «molekular-ungeordnet». Sin embargo, todo lo que supone este supuesto equivale a excluir una cierta clase de sistemas, mientras que acabamos de ver que el resultado obtenido sólo es verdadero en la inteligencia de que se incluyan todos los sistemas concebibles —tanto *geordnet* como *ungeordnet*. Parece, pues, que el efecto de este supuesto es sencillamente el de anular sus propios propósitos ⁶⁹.

En la época en que apareció este pasaje, a mediados de 1903, el concepto de Boltzmann de desorden molecular como prohibición de estados físicamente permisibles estaba en vías de desaparecer rápidamente de la teoría de los gases. Es más, fuera del Volumen 1 de la *Teoría de los gases* nunca había tenido una función significativa.

Pero las dificultades que habían llevado a Boltzmann a ese concepto subsistieron. Tales dificultades las plantea, con mayor o menor urgencia, cualquier problema que requiera utilizar la ecuación (2), la ecuación de Boltzmann —por ejemplo, viscosidad, conductividad térmica, y, recientemente, turbulencia del plasma—, y el término «desorden molecular» (o «caos molecular») ha figurado repetidamente en su estudio. A veces ha sido entendido como una estipulación de aleatoriedad, pero este empleo no sirve de mucho, porque está poco claro qué quiere decir que una función de distribución $f(u, v, w, t)$ describe una distribución aleatoria de moléculas en el instante t_0 . En otras ocasiones se ha aplicado el término a alguna condición matemática que la función de distribución ha de satisfacer en t_0 para que la ecuación de Boltzmann sea aplicable en un intervalo subsiguiente $t_0 + \tau$. En este caso la dificultad estriba en especificar condiciones sobre f en t_0 que garanticen, en circunstancias de interés físico, la aplicabilidad de la ecuación de Boltzmann durante un intervalo de tiempo significativo. La bibliografía sobre estos problemas es inmensa, e incompletas y debatidas las soluciones que existen⁷⁰. Por muy imperfecto y efímero que fuese el concepto original de Boltzmann de desorden molecular, lo cierto es que apuntaba a un problema profundo y recalcitrante de la física estadística.

En agudo contraste con el desorden molecular, Planck tomó de Boltzmann un segundo conjunto de conceptos que apenas habían tomado cuerpo. El cálculo de probabilidades y la definición combinatoria de la entropía no adquirieron su actual posición central en la mecánica estadística hasta algún tiempo después de 1910. A lo largo del siglo XIX los principales enfoques de la teoría de los gases comenzaban por las leyes de la mecánica, que luego se utilizaban para seguir la trayectoria de moléculas durante un choque, o de sistemas más complejos a través del espacio físico. En este aspecto, que no en todos, se asemejan al enfoque que empleó Boltzmann para derivar el teorema de H , oscureciendo así el punto por donde los supuestos probabilísticos entraban en las derivaciones y la manera en que influían en ellas. Los elementos que distinguen el trabajo de Boltzmann de 1877 —la identificación de estados equiprobables, la referencia a la extracción de papeletas de una urna o a la tirada de un dado, y el empleo explícito del cálculo de probabilidades— brillaban por su ausencia. Hasta que Planck los aplicó a la teoría de la radiación

no comenzaron a ocupar el lugar que hoy poseen. Parte de este cambio de *status* tuvo que deberse a los persistentes esfuerzos que se hicieron alrededor de 1906 por entender el trabajo de Planck, el cual, a diferencia de la teoría de los gases, dependía evidentemente por entero de ellos ⁷¹.

En el siglo XIX hubo sin duda algunas excepciones, y la más sobresaliente es la del propio Boltzmann. Pero su ejemplo sirve sobre todo para confirmar la regla, porque el enfoque combinatorio presentado en su trabajo de 1877 no fue nunca un ingrediente destacado en sus obras. Lo había elaborado en un intento de resolver la paradoja de Loschmidt. En la otra ocasión en que llegó a esbozar su contenido —la sección «El significado matemático de la magnitud H », en el volumen 1 de la *Teoría de los gases*— el motivo fue el mismo. Sólo conozco otros cinco trabajos, escritos todos ellos a raíz de su respuesta inicial a Loschmidt, en los que Boltzmann utiliza el cálculo de probabilidades, y sólo en el último de ellos lo aplica a un problema físico. Del resto, dos son breves respuestas a O. E. Meyer, y los otros dos son cortas elaboraciones de la teoría matemática de probabilidades que construyó en 1877 ⁷². En resumen, para Boltzmann el cálculo de probabilidades era fundamentalmente una técnica para escapar de la paradoja; el enfoque mecánico de la teoría de los gases, ejemplificado aquí por el teorema de H , fue siempre su herramienta fundamental, el instrumento al que volvió una y otra vez. Es natural, pues, que aunque al teorema de H se le dedicó mucho estudio en todas partes, su empleo del cálculo de probabilidades permaneciera casi desconocido. Según mis conocimientos actuales, el esquema que trazara Bryan en su informe de 1894 para la British Association es el único estudio publicado sobre este aspecto del trabajo de Boltzmann, antes de que Planck lo retomara en diciembre de 1900. Y Bryan no dice nada de la relación entre probabilidad y entropía ⁷³.

Pocos autores aplicaron siquiera el cálculo de probabilidades a la teoría de los gases. A lo largo y a lo ancho de una copiosa bibliografía sólo he encontrado hasta ahora cuatro. William Thomson (1824-1907) utilizó, en una conferencia medio divulgativa pronunciada en 1874, la teoría de probabilidades (y, en un apéndice, la combinatoria) para explicar la naturaleza de las transiciones orden-desorden ⁷⁴. O. E. Meyer, como señalamos antes, derivó en 1877 la distribución de Maxwell a partir de la teoría de probabilidades, y Kirchhoff, antes de pasar al tratamiento más usual que Boltzmann criticara, hizo lo propio en la decimotercera lección de las publicadas por Planck en 1894. En ese mismo año Burbury aplicó la teoría de errores a una prueba de la distribución de equilibrio, indicando al final cómo podía

representarse la «Función de Mínimo de Boltzmann» con las técnicas elaboradas en dicha prueba⁷⁵. Pero todos estos casos no pasan de ser ejemplos dispersos y evidentemente poco conocidos. Cuando Jeans reelaboró en 1903 la distribución de Maxwell y otros resultados sobre la base del cálculo de probabilidades, creyó justificado calificar su enfoque de «nuevo»⁷⁶.

Así pues, cuando en diciembre de 1900 Planck abandonó durante un tiempo el teorema de H electromagnético, que hacía poco había elaborado, y recurrió a la combinatoria, estaba apartándose de la principal trayectoria evolutiva seguida anteriormente por la física. El cambio fue además drástico en un respecto, porque la relación cuantitativa entre entropía y probabilidad sólo se menciona, y brevemente, en el volumen I de la *Teoría de los gases*, y con mayor extensión en el trabajo de 1877 de Boltzmann. Planck fue al parecer la primera persona, fuera de Boltzmann, que la utilizó. En esas circunstancias no es maravilla que su primer trabajo con la combinatoria se ciñese mucho al modelo del artículo de 1877 de Boltzmann, incluidos algunos detalles idiosincrásicos. Ni tampoco es extraño que a otros se les hiciera cuesta arriba seguir los primeros trabajos cuánticos de Planck, aunque en eso tuvo que ver algo más que la escasa familiaridad con la definición combinatoria de Boltzmann.

Capítulo 3

PLANCK Y EL TEOREMA DE H ELECTROMAGNETICO, 1897-1899

Volvamos ahora al trabajo de Planck sobre los cambios irreversibles en el campo de radiación. Ya señalamos antes que durante los años 1895 y 1896 su investigación había girado principalmente en torno a la respuesta de resonadores a un campo y que había conquistado una primera cima al derivar una ecuación diferencial temporalmente asimétrica para un resonador amortiguado por la radiación. Luego, a principios de 1897, Planck terminó la primera entrega de una serie de cinco titulada «Sobre procesos de radiación irreversibles»¹, serie que hasta mediados de 1899 constituyó toda su investigación publicada. Los cinco trabajos, así como el artículo principal que recapituló sus resultados para los *Annalen* a principios de 1900, versaban sobre el comportamiento de un sistema entero, compuesto de uno o más resonadores que interaccionan con un campo. Tales sistemas eran su modelo para una cavidad del cuerpo negro, y Planck esperaba que analizándolos podría probar la irreversibilidad y también extraer «conclusiones importantes» acerca de la forma de la función universal de Kirchhoff².

Aun antes de introducir su modelo del cuerpo negro en la primera entrega de la serie, Planck anunció que el área en la que esperaba triunfar era un área en la que la teoría cinética había fracasado.

Es cierto que la teoría cinética de los gases se ha propuesto explicar la aproximación al equilibrio térmico-mecánico . sobre la base de efectos conservado-

res, a saber, como resultado final de todas las colisiones entre las numerosas moléculas que, concebidas como punos, interaccionan a través de fuerzas conservadoras. Pero una investigación más detenida [debida a Zermelo] demuestra que los movimientos moleculares supuestos por la teoría cinética de los gases no son en ningún sentido unidireccionales, que, en términos completamente generales, cualquier estado que haya existido una vez volverá a ocurrir, andando el tiempo, un número de veces arbitrario con cualquier grado de aproximación. Desde la posición de la teoría cinética de los gases no podrá darse ninguna teoría rigurosa de la viscosidad sin recurrir a alguna hipótesis adicional [no mecánica] ³.

Una «hipótesis adicional» del tipo que Planck esperaba evitar era la del desorden molecular, y en una serie de pasajes comentados en el Capítulo 1 indicaba inmediatamente en qué cifraba esa esperanza. Tras comenzar diciendo: «Creo que debo reconocer como un proceso unidireccional compuesto enteramente por efectos conservadores la influencia de un resonador que vibra sin rozamiento o sin resistencia sobre la onda que lo excita», Planck prosigue luego con una descripción cualitativa de la «tendencia equilibradora» de un resonador ⁴. Al promediar inhomogeneidades en las direcciones de propagación, en las fases y en las amplitudes de las diversas componentes de un campo inicialmente arbitrario, los resonadores garantizarán que ese campo avance hacia el equilibrio. El objetivo de Planck en las tres primeras entregas de la serie era elaborar estas ideas. En la cuarta dio un giro abrupto, y a partir de entonces su teoría del cuerpo negro vino a parecerse cada vez más a la teoría de Boltzmann de la irreversibilidad en gases.

La radiación de cavidad sin estadística

La forma inicial de la teoría del cuerpo negro de Planck está expuesta en las entregas primera y tercera (la segunda, una breve réplica a las críticas, la comentaremos después). El análisis es matemáticamente complejo, pero a nosotros sólo nos interesa aquí un aspecto ⁵. Por motivos de sencillez Planck toma como cavidad una esfera conductora en cuyo centro puede colocarse un resonador. Especifica luego un campo concreto libre de resonador (el «campo primario» de sus anteriores escritos) en términos de una función de potencial $\phi(t - r/c)$, desarrollada en una serie de Fourier de largo período base T . En el centro de la esfera ϕ viene dada por

$$\phi = \sum_n D_n \cos\left(\frac{2\pi n t}{T} - \theta_n\right), \quad (1)$$

y Planck demuestra que la componente del campo eléctrico paralela al eje z es $4\phi/3c^3$. Este es el campo que, en un estadio posterior de su derivación, excitará al resonador.

Sin embargo, Planck no introduce aún el resonador en la cavidad. En lugar de ello continúa explorando el caso libre de resonador, elaborando entretanto conceptos y técnicas que seguirán siendo básicos para su teoría del cuerpo negro hasta después de 1906. Reescribiendo la ecuación (1) con $t - r/c$ en lugar de t , Planck demuestra sin dificultad que la tasa con que se radia energía hacia afuera a través de una esfera de radio r alrededor del origen es

$$\frac{dE}{dt} = \sum_n \left\{ C_n \cos\left(\frac{2\pi n}{T} \left(t - \frac{r}{c}\right) - \theta_n\right) \right\}^2,$$

con $C_n = (2/3c^3)^{1/2}(2n\pi/T)^2 D_n$, ecuación que, a su vez, la reescribe en la siguiente forma, más engorrosa pero físicamente más elocuente,

$$\begin{aligned} \frac{dE}{dt} = & \frac{1}{2} \sum_n C_n^2 \left\{ 1 + \cos\left(\frac{4\pi n}{T} \left(t - \frac{r}{c}\right) - 2\theta_n\right) \right\} \\ & + \sum_\alpha \sum_n C_{n+\alpha} C_n \left\{ \cos\left(\frac{2\pi\alpha}{T} \left(t - \frac{r}{c}\right) - \theta_{n+\alpha} - \theta_n\right) \right. \\ & \left. + \cos\left(\frac{2\pi(2n+\alpha)}{T} \left(t - \frac{r}{c}\right) - \theta_{n+\alpha} - \theta_n\right) \right\}. \end{aligned} \quad (2)$$

Esta es la ecuación cuyo significado físico procede a analizar.

De entrada ha supuesto Planck que los coeficientes D_n en la ecuación (1) sólo contribuyen significativamente al campo para valores grandes de n , valores que se corresponden con longitudes de onda pequeñas en comparación con el diámetro de la cavidad, y físicamente, por tanto, con frecuencias en el infrarrojo y por encima de él. Este supuesto se aplica con mayor fuerza aún a los coeficientes C_n en la ecuación (2), de manera que allí cabe desprestigiar todos los términos cuya n sea pequeña. Los términos que quedan se dividen en dos clases. Dentro de cada una de las sumas de la ecuación (2), el primer término varía lentamente con el tiempo (frecuencia 0 ó α/T), el segundo rápidamente (frecuencia $2n/T$ ó $(2n + \alpha)/T$). Pero cualquier medición de la energía radiante, señala Planck, determina, no el valor instantáneo de dE/dt , sino una tasa de radiación media a lo largo de un intervalo que es grande en comparación con el período de la correspondiente radiación, pero corto al lado del período base T

de la serie. A ese promedio no deberían contribuir los términos de alta frecuencia de la ecuación (2).

Planck, tras realizar el conveniente proceso de promediación, demuestra que los términos de variación rápida no contribuyen. Lo que resta es una fórmula de lo que él llama «la "intensidad de radiación J en el instante t "»⁶. De ahí en adelante J será su medida básica de la intensidad del campo, la magnitud cuya evolución en el tiempo sigue Planck para demostrar la irreversibilidad. Pero al introducir J por primera vez, pone «intensidad» entre comillas, en parte porque J representa la tasa con que se radia energía a través de una esfera entera y no a través de la superficie unidad, y en parte porque es un promedio para un intervalo en torno a t y no el valor en t propiamente dicho.

Transformaciones directas de la ecuación (2) dan la fórmula

$$J = \frac{1}{2} \sum_n C_n^2 + \sum_\alpha \left\{ A_\alpha \operatorname{sen} \frac{2\pi\alpha}{T} \left(t - \frac{r}{c} \right) + B_\alpha \cos \frac{2\pi\alpha}{T} \left(t - \frac{r}{c} \right) \right\}, (3)$$

donde

$$\begin{aligned} A_\alpha &= \sum_n C_{n+\alpha} C_n \operatorname{sen}(\theta_{n+\alpha} - \theta_n), \\ B_\alpha &= \sum_n C_{n+\alpha} C_n \cos(\theta_{n+\alpha} - \theta_n). \end{aligned} \quad (4a)$$

Como los coeficientes A_α y B_α , a diferencia de C_n y D_n , hacen su contribución más significativa para valores pequeños del índice de sumación, J es una magnitud de variación lenta y en ese respecto difiere de ϕ y de dE/dt . Hasta 1906, gran parte de la ulterior evolución de la teoría planckiana del cuerpo negro depende de la obtención de otras series de Fourier que, al igual que la ecuación (3), representen la intensidad lentamente variable de un campo de variación rápida. Las técnicas de transformación y aproximación elaboradas para derivar las ecuaciones (3) y (4a), lo mismo que los conceptos creados paralelamente, son fundamentales para toda la teoría clásica de la radiación de Planck. Concretamente, y aunque Planck no lo había reconocido aún, la distinción entre magnitudes de variación lenta y rápida es paralela a la que se hace en la teoría de los gases entre magnitudes macroscópicas y microscópicas. Las primeras son mensurables, las segundas no, y sólo aquellas son objeto de pruebas de irreversibilidad.

Una vez elaboradas estas técnicas para el caso libre de resonador, Planck las aplica de inmediato al comportamiento de la radiación en una cavidad que tiene un resonador en el centro. De la ecua-

ción (1) deriva el campo primario excitador en el origen, lo inserta en la ecuación del resonador (1-8a), y halla una serie de Fourier para el momento del resonador f en función del tiempo. A partir de ella calcula el campo secundario radiado hacia afuera por el resonador y lo suma a la componente del campo primario que se mueve hacia afuera. Aplicando al campo total resultante las operaciones elaboradas para el caso libre de campo, obtiene un nuevo par de fórmulas para la intensidad del campo. La fórmula de J , ecuación (3), retiene su forma, pero los coeficientes A_α y B_α se redefinen así:

$$A_\alpha = \sum_n C_{n+\alpha} C_n \operatorname{sen} \left(\frac{2\pi \Delta_\alpha}{T} \left(t - \frac{r}{c} \right) + \eta_{n+\alpha} - \eta_n \right)$$

y

$$B_\alpha = \sum_n C_{n+\alpha} C_n \operatorname{cos} \left(\frac{2\pi \Delta_\alpha}{T} \left(t - \frac{r}{c} \right) + \eta_{n+\alpha} - \eta_n \right).$$
(4b)

En estas ecuaciones las constantes Δ_α y η_n dependen de los parámetros del resonador K y L . Puesto que puede demostrarse además que $\Delta_\alpha \ll \alpha$, la variación de A_α y B_α con el tiempo vuelve a ser muy lenta.

Las ecuaciones (3) y (4b) para la intensidad J en presencia de un resonador son las que Planck había esperado utilizar en la demostración de la irreversibilidad sin recurrir a supuestos especiales. Pero cuando las presentó a finales de 1897, es casi seguro que sabía que no cumplirían su propósito. Con todo, no estaba aún preparado para admitir la derrota, y su comentario indica de qué modo esperaba alcanzar la meta. Los dos términos de la ecuación (3), dice Planck, se comportan de manera muy diferente con el paso del tiempo. Para demostrar que la intensidad de radiación tiende irreversiblemente al equilibrio, Planck arguye, por tanto, que el término variable, o bien es siempre despreciable en comparación con el término constante (el caso de equilibrio), o bien se hará y permanecerá pequeño al cabo de algún intervalo de tiempo dentro del período base T .

Planck señala que para llevar a cabo el argumento se necesitan dos supuestos convincentes acerca de la naturaleza de la radiación. Primero, que un gran número de las amplitudes C_n tienen que contribuir significativamente a la intensidad, o dicho con sus propias palabras, que el campo de radiación no tiene que estar «sintonizado con el sistema»⁷. Segundo, que las constante de fase η_n en la ecuación (4b) no tienen que variar sistemáticamente con n , no tienen que estar «ordenadas»⁸. Sujetos a estas condiciones habrá muchos tér-

minos en las sumatorias que determinan A_α y B_α , y uno a uno no serán mayores que los términos significativos en la serie $\frac{1}{2} \sum C_n^2$. Puesto que sus signos no variarán sistemáticamente mientras que los signos en la serie $\frac{1}{2} \sum C_n^2$ son siempre positivos, la porción variable de la serie de la intensidad será en general despreciable en comparación con la porción constante. Una elección especial de las condiciones iniciales, es decir de las fases η_n , puede dar un término variable significativo en $t = 0$, pero después disminuirá irreversiblemente hacia cero, el comportamiento que Planck desea demostrar. Con todo, se ve obligado a admitir que:

Probablemente quepan también casos en los que las constantes de fase η_n posean valores tales que el proceso de radiación sea desordenado al principio pero ordenado en momentos posteriores. En semejantes circunstancias, la intensidad de radiación sería constante al comienzo, para experimentar más tarde notables variaciones. El que ese proceso se dé realmente o no en la naturaleza depende de la índole del estado [de radiación] inicial⁹.

Con estas palabras —exceptuando una referencia entre paréntesis a un pasaje anterior— se cierra la tercera entrega de Planck; demuestran que reconoce la importancia capital de unas condiciones iniciales adecuadas en las pruebas no estadísticas de la irreversibilidad. El inicial recurso de Planck a la teoría electromagnética, independientemente de que él se percatara o no de ello en ese momento, había fracasado.

La entrada de la estadística y de la radiación natural

Los comentarios de Planck acerca del papel de las condiciones iniciales eran una concesión, y él mismo tuvo que notar la ironía. A mediados de 1897, cuatro meses después de leer Planck su primera entrega a la Academia, Boltzmann presentó una breve crítica ante el mismo auditorio, diciendo que aunque las nuevas fórmulas de Planck para la absorción y emisión de un resonador eran de gran valor, el programa para el que estaban concebidas tenía necesariamente que fracasar. Estén o no presentes los resonadores, tanto las ecuaciones de Maxwell como las condiciones de contorno sobre su solución son invariantes bajo inversión temporal. Todos los procesos que las satisfacen pueden transcurrir en ambas direcciones y, por tanto, son reversibles. «Cualquier unidireccionalidad que Hr. Planck encuentre en el efecto de los resonadores ha de provenir, por tanto», prosiguió Boltzmann, «de haber elegido condiciones iniciales unidireccionales»¹⁰. Concluía diciendo que una contrapartida mecánica es el caso de un gran número de pequeñas bolas esféricas que inciden

desde la misma dirección contra una gran esfera fija. Después de reflejarse en la esfera, las direcciones de movimiento son más desordenadas que antes, pero sólo porque de entrada estaban dispuestas de una manera muy especial. El caso opuesto, una transición de desorden a orden, cabría disponerlo con igual facilidad, bastando con invertir la dirección del movimiento de las bolas que retroceden de la colisión. En su segunda entrega, una breve réplica a Boltzmann presentada en julio, Planck barrió a un lado todas estas observaciones, alegando que eran producto de un «malentendido»¹¹. Cinco meses después, al final de su tercera entrega, Planck admitía tácitamente una parte esencial de la tesis de Boltzmann.

Tras esa concesión, el programa de Planck para la radiación en una cavidad entró en una nueva fase. La cuarta entrega de la serie, presentada a la Academia a mediados de 1898, comienza anunciando que la explicación de los procesos de radiación irreversibles requiere una hipótesis especial, precisamente el paso que su programa había tratado en principio de evitar. La hipótesis, la radiación natural, se asemeja a una versión electromagnética del desorden molecular de Boltzmann, y su desarrollo requiere recurrir explícitamente a promedios sobre la anchura de banda del resonador. Finalmente Planck, hipótesis en mano, procede de inmediato a buscar una función que, como la H de Boltzmann, sólo pueda variar monótonamente, tendiendo a un valor estacionario con el tiempo. Estos paralelismos, en los que profundizaremos más adelante, son demasiado estrechos para atribuirlos de modo convincente a un descubrimiento independiente, aunque no cabe excluir categóricamente dicha posibilidad. Por el contrario, sugieren con fuerza que a mediados del invierno de 1897-98, como muy tarde, Planck estudió con sumo cuidado la versión de Boltzmann del segundo principio, explotó ideas allí encontradas y abandonó (o casi) su resistencia al enfoque de Boltzmann. Por desgracia para los historiadores, no reconoció explícitamente su cambio de parecer hasta pasados casi dos años, demora que ha abonado la impresión casi universal de que su conversión al punto de vista estadístico estuvo íntimamente asociada con su introducción de una hipótesis cuántica a finales de 1900¹².

Vayamos ahora a la cuarta entrega de Planck, donde toma forma su programa revisado. Tras brevísima referencia a resultados previamente establecidos, comienza así:

Si queremos que la teoría aquí elaborada sea útil para la explicación general de los procesos irreversibles, ante todo es necesario excluir de una vez para siempre, mediante una estipulación positiva previa, todos los procesos de radiación que no exhiban la característica de irreversibilidad. Tras realizar esta

tarea matemáticamente [es decir, encontrar una expresión matemática de las condiciones necesarias y suficientes para la irreversibilidad], es necesario introducir luego la hipótesis física de que todos los procesos irreversibles en la naturaleza satisfacen realmente la estipulación en todas las circunstancias.

Este paso lo efectuaremos en el siguiente trabajo introduciendo el concepto de radiación natural... Es decir, se demostrará que todos los procesos de radiación que poseen la característica de radiación «natural» son necesariamente irreversibles, en el sentido de que la intensidad de las ondas que pasan sobre el resonador muestra siempre menores fluctuaciones después que antes ¹³.

Planck mira aquí al futuro. Antes de poder definir la radiación natural y analizar sus consecuencias necesitará elaboradas manipulaciones matemáticas. Pero enseguida señala una diferencia más inmediata entre su actual tratamiento y los intentos anteriores. En artículos previos había supuesto que la intensidad de la radiación de período τ era igual a un medio del cuadrado de la amplitud del término correspondiente en la serie de Fourier para la radiación total. Ahora reconoce que:

Un solo término aislado de la serie de Fourier no tiene ningún significado físico independiente, porque no hay manera de aislarlo ni medirlo físicamente. Para determinar la intensidad de un color concreto hay que determinar más bien, como ocurre en acústica, la energía absorbida de la radiación total por un resonador de período τ y amortiguamiento apropiado ¹⁴.

Es en este pasaje donde empieza a asomar la base para un tratamiento paralelo de la radiación y de la teoría de los gases. Las amplitudes individuales y los correspondientes ángulos de fase, que juntos especifican la serie de Fourier para un campo real o para su intensidad, son como las coordenadas reales de las moléculas individuales de un gas. Ambas son coordenadas microscópicas, y en ambos casos hay muchas especificaciones diferentes de la microestructura que se corresponden con los mismos valores de todas las magnitudes físicas mensurables. Así pues, para determinar la variación temporal de estas últimas hay que promediar sobre todos los microestados que sean compatibles con el mismo conjunto de magnitudes físicas. Para la radiación, y también para los gases, es necesario postular microestados prohibidos con el fin de garantizar que el cambio se opera irreversiblemente.

El argumento matemático de Planck comienza por especificar, en función de una integral de Fourier, la componente axial cerca del resonador del campo eléctrico neto ¹⁵,

$$E = \int_0^{\infty} d\nu C_{\nu} \cos(2\pi\nu t - \theta_{\nu}). \quad (5)$$

Como E es ahora el campo neto, y no un campo libre de resonador como en las entregas anteriores, la intensidad J viene dada por $\overline{E^2}$, donde el promedio se toma de nuevo sobre un intervalo suficientemente largo para eliminar efectos que tengan un período del mismo orden que el del resonador. Operaciones directas dan para la intensidad

$$J = \int d\mu(A_\mu \text{ sen } 2\pi\mu t + B_\mu \text{ cos } 2\pi\mu t), \quad (6)$$

en donde

$$A_\mu = \int d\nu C_{\nu+\mu} C_\nu \text{ sen } (\theta_{\nu+\mu} - \theta_\nu)$$

y (7)

$$B_\mu = \int d\nu C_{\nu+\mu} C_\nu \text{ cos } (\theta_{\nu+\mu} - \theta_\nu).$$

Estas son las ecuaciones que determinan las relaciones de energía en el campo.

Insertando el campo de la ecuación (5) en la ecuación del resonador (1-8b) y utilizando también la ecuación de la energía del resonador (1-7), Planck investiga luego la energía cambiante U_0 de un resonador de frecuencia ν_0 y constante de amortiguamiento σ . Tras numerosas operaciones, el resultado es

$$U_0 = \int d\mu(a_\mu \text{ sen } 2\pi\mu t + b_\mu \text{ cos } 2\pi\mu t), \quad (8)$$

donde

$$a_\mu = \frac{3c^3}{16\pi^2\sigma\nu_0^3} \int d\nu C_{\nu+\mu} C_\nu \text{ sen } \gamma_{\nu+\mu} \text{ sen } \gamma_\nu \text{ sen } (\theta_{\nu+\mu} - \theta_\nu)$$

y (9)

$$b_\mu = \frac{3c^3}{16\pi^2\sigma\nu_0^3} \int d\nu C_{\nu+\mu} C_\nu \text{ sen } \gamma_{\nu+\mu} \text{ sen } \gamma_\nu \text{ cos } (\theta_{\nu+\mu} - \theta_\nu).$$

En estas ecuaciones, que sólo son válidas después de transcurrido un tiempo suficiente para eliminar el efecto de las condiciones iniciales, γ_ν está definido por la ecuación

$$\cot \gamma_\nu = \frac{\nu_0^2 - \nu^2}{\sigma \nu_0 \nu}, \quad (10)$$

de manera que el valor de $\sin \gamma_\nu$ sólo es apreciable para ν próxima a ν_0 . Así pues, $\sin \gamma_\nu$ es como una curva de respuesta para el resonador de la cavidad.

Las integrales de las ecuaciones (6) a (9) han de tomarse entre cero e infinito, pero el comportamiento de γ_ν y la condición de que la intensidad física sea de buen comportamiento¹⁶ restringen los valores significativos de los integrandos a una región donde μ sea próxima a cero y, al menos para la ecuación (9), ν sea próxima a ν_0 . Si se transformaran las integrales en sumas, darían un término constante para $\mu = 0$ y una serie de términos variables para μ próxima a cero. El comportamiento de las ecuaciones (6) a (9) es, por tanto, semejante al de las ecuaciones (3) a (4a), con las que es útil compararlas. Hasta este momento de la elaboración matemática de su teoría revisada Planck no ha hecho otra cosa que refinar la versión que construyera entre 1895 y 1897. Si esa teoría hubiese dado el resultado apetecido, tan sólo tendría que aplicar a las nuevas ecuaciones (6) y (8) el argumento elaborado para la ecuación pre-estadística (3). Sin embargo, y eso lo indica su última cita, Planck sabe ahora que dicho argumento no vale, y cree saber por qué. Las ecuaciones (7) y (9) contienen productos de la forma $C_{\mu+} C_\nu$, que no se corresponden con nada físico y que hay que sustituir por cantidades que sí lo hagan, antes de poder esperar resultados útiles. En el transcurso de esa sustitución la derivación de Planck se torna primero estadística, y luego dependiente de una hipótesis especial que recuerda mucho al desorden molecular.

Para determinar una intensidad del campo físicamente mensurable Planck introduce lo que él llama un «resonador analizador». Su comportamiento viene descrito matemáticamente por las mismas ecuaciones que gobiernan los resonadores de cavidad originales, pero tiene una constante de amortiguamiento ρ mucho mayor, situada en el intervalo $1 \gg \rho \gg \sigma$ ^{17†}. Así pues, el resonador analizador se comporta como una sonda de laboratorio sintonizada. Planck subraya que aunque aquél puede responder rápidamente a cambios en la intensidad del campo, deja esencialmente inmodificado el campo que mide. Definida en función de este nuevo resonador, la intensidad físi-

ca a la frecuencia ν_0 es una función del tiempo, gobernada por ecuaciones que hoy día nos son familiares:

$$J_0 = \int d\mu (\mathbf{A}_\mu^0 \text{sen } 2\pi\mu t + \mathbf{B}_\mu^0 \text{cos } 2\pi\mu t), \quad (11)$$

con

$$\mathbf{A}_\mu^0 = \frac{2}{\rho\nu_0} \int d\nu C_{\nu+\mu} C_\nu \text{sen}^2 \delta_\nu \text{sen}(\theta_{\nu+\mu} - \theta_\nu) \quad (12)$$

y

$$\mathbf{B}_\mu^0 = \frac{2}{\rho\nu_0} \int d\nu C_{\nu+\mu} C_\nu \text{sen}^2 \delta_\nu \text{cos}(\theta_{\nu+\mu} - \theta_\nu).$$

En estas ecuaciones δ_ν se define por $\cot \delta_\nu = \pi(\nu_0^2 - \nu^2)/\rho\nu_0\nu$, de manera que $\text{sen } \delta_\nu$ se asemeja a una curva de respuesta para el resonador *analizador*, toma su máximo valor para $\nu = \nu_0$ y es muy pequeño excepto cerca de ese valor¹⁸.

A diferencia de las magnitudes J , A_μ y B_μ , que vienen determinadas por la forma de alguna solución real de las ecuaciones electromagnéticas y del resonador dentro de la cavidad, las magnitudes J_0 , \mathbf{A}_μ^0 y \mathbf{B}_μ^0 son físicamente mensurables. Es a ellas, y no a las variables de microestado que determinan un campo concreto, a las que debería aplicarse la prueba de irreversibilidad, y por consiguiente deberían utilizarse para eliminar las C_ν y θ_ν originales de la ecuación (9), que, junto con la ecuación (8), se aplica a la interacción entre un resonador de cavidad y el campo. Pero existe, advierte Planck, una grave dificultad para realizar esa eliminación. Un resonador responde a un cierto campo real, no a las magnitudes más groseras que mide un resonador analizador, y estas últimas no son suficientes para determinar aquél. Dicho con más precisión, si ε y η son funciones rápidamente variables de μ y ν , tales que

$$C_{\nu+\mu} C_\nu \text{sen}(\theta_{\nu+\mu} - \theta_\nu) = \mathbf{A}_\mu^0 + \varepsilon \quad (13)$$

y

$$C_{\nu+\mu} C_\nu \text{cos}(\theta_{\nu+\mu} - \theta_\nu) = \mathbf{B}_\mu^0 + \eta,$$

entonces cualquier campo real, determinado por amplitudes C_ν y fases θ_ν , dará los mismos valores de \mathbf{A}_μ^0 y \mathbf{B}_μ^0 , con tal, únicamente, de que las correspondientes ε y η satisfagan

$$\int \varepsilon \text{sen}^2 \delta_\nu d\nu = \int \eta \text{sen}^2 \delta_\nu d\nu = 0. \quad (14)$$

Planck señala que en estas últimas ecuaciones los efectos de la rápida variación (con la frecuencia) de las amplitudes y fases, C_ν y θ_ν , de un campo real típico están contenidos en las funciones de rápida variación ε y η . Por otro lado, las amplitudes \mathbf{A}_μ^0 y \mathbf{B}_μ^0 de la intensidad físicamente mensurable son magnitudes de variación lenta obtenidas a base de promediar, con pesos adecuados, sobre componentes de Fourier vecinas del campo real. Si uno quiere utilizar estas amplitudes para calcular la respuesta de un resonador de cavidad al campo, tendrá que suponer que el campo real que estimula al resonador se comporta de la manera representada por estas magnitudes promediadas. Es decir, tiene que introducir una hipótesis de la misma forma que la estipulación de Boltzmann de que la tasa real de colisiones en un gas es la misma que la tasa media.

Esta conclusión es de gran importancia, y la presentación que de ella hace Planck merece citarla entera.

Si ahora volvemos a la investigación del resonador [de la cavidad] con frecuencia resonante ν_0 y constante de amortiguamiento σ , resulta iluminador [observar] que los valores medios \mathbf{A}_μ^0 y \mathbf{B}_μ^0 son en general insuficientes para calcular la influencia que la radiación excitante E [ecuación (5)] ejerce sobre el resonador. Las magnitudes C_ν y θ_ν han de ser a su vez conocidas...

En estas circunstancias, las únicas opciones son: o abandonar el intento de encontrar una relación general entre la magnitud U_0 y J_0 —contra lo cual habla toda la experiencia— o salvar la brecha introduciendo una nueva hipótesis. Los hechos físicos hablan decididamente en favor de la segunda opción.

Introduciremos ahora, y utilizaremos a lo largo del siguiente comentario, la hipótesis que está más a mano y que probablemente sea la única posible. Es el supuesto de que al calcular U_0 a partir de las ecuaciones [(8) y (9)]..., las magnitudes de rápida variación $C_{\nu+\mu}C_\nu \sin(\theta_{\nu+\mu} - \theta_\nu)$ y $C_{\nu+\mu}C_\nu \cos(\theta_{\nu+\mu} - \theta_\nu)$ pueden ser sustituidas, sin error importante, por sus valores medios, \mathbf{A}_μ^0 y \mathbf{B}_μ^0 , que varían lentamente. Ese paso da a la tarea de calcular U_0 a partir de J_0 una solución determinada que debe contrastarse experimentalmente. Sin embargo, no el fin de hacer explícito que la ley que derivaremos más adelante es válida, no para todas las clases de radiación, sino sólo tras excluir ciertos casos especiales, designaremos por radiación «natural» aquellas clases de radiación que cumplen la hipótesis...

Una idea más intuitiva, pero menos directa, del concepto de radiación natural lo da el siguiente enunciado [de su característica definitoria]: la desviación de las magnitudes de variación rápida, como $C_{\nu+\mu}C_\nu \sin(\theta_{\nu+\mu} - \theta_\nu)$, a partir de sus valores medios lentamente variables \mathbf{A}_μ^0 , etc., será pequeña e irregular¹⁹.

En efecto, Planck está definiendo la radiación natural como cualquier campo real que permita el uso de las ecuaciones (13) con $\varepsilon = \eta = 0$,

precisamente el artificio que Boltzmann había empleado al definir el desorden molecular como cualquier distribución molecular que satisficiera la ecuación (2-1).

La «ecuación fundamental» de Planck

Tras introducir el concepto de radiación natural, Planck vuelve a un argumento que había elaborado antes, en ausencia de aquélla. Lo que buscaba entonces era una ecuación que relacionara la energía del resonador U_0 con la intensidad del campo real J , mientras que ahora busca una relación entre U_0 y la intensidad física J_0 . La fórmula obtenida la llamó, tanto en el encabezamiento de una sección como en el momento de introducirla, «la ecuación fundamental» de su teoría ²⁰.

Planck, en su anterior argumento, había comenzado por considerar la tasa de cambio temporal de la energía del resonador. Al igual que en el caso del campo, las fluctuaciones durante intervalos del orden del período del resonador no interesaban, por lo cual comenzó por promediar las ecuaciones del resonador (1-7) y (1-8b) a lo largo de un intervalo temporal que contuviese un cierto número de oscilaciones. Observando asimismo que para amortiguamientos pequeños es $\overline{K\dot{f}^2} = \overline{L\ddot{f}^2} = U_0$, demostró que

$$\overline{E\dot{f}} = \frac{dU_0}{dt} + 2\nu_0\sigma U_0. \quad (15)$$

El término izquierdo representa la tasa a la que el resonador absorbe energía; el segundo término de la derecha da la tasa de emisión. Planck había completado en su mayor parte este trozo del argumento aun antes de introducir siquiera la expansión en serie de Fourier del campo real E .

Una vez introducida esa expansión, siguió elaborando el resultado, escribiendo primero el miembro derecho de la ecuación (15) de la siguiente manera, con ayuda de las ecuaciones (8) y (9):

$$\overline{E\dot{f}} = \int d\mu (a'_\mu \sin 2\pi\mu t + b'_\mu \cos 2\pi\mu t), \quad (16)$$

donde

$$a'_\mu = 2\sigma\nu_0 a_\mu - 2\pi\mu b_\mu$$

y

(17)

$$b'_\mu = 2\sigma\nu_0 b_\mu - 2\pi\mu a_\mu.$$

Planck restringe luego estas ecuaciones al caso de la radiación natural, definido por las ecuaciones (13) con $\epsilon = \eta = 0$. Tras laboriosas transformaciones, en las que intervienen varias de las ecuaciones anteriores, logra finalmente escribir la ecuación (16) en la forma

$$\overline{E\dot{f}} = \frac{3c^3\sigma}{16\pi^2\nu_0} \int d\mu (\mathbf{A}_\mu^0 \text{sen } 2\pi\mu t + \mathbf{B}_\mu^0 \text{cos } 2\pi\mu t).$$

La integral de la derecha es la magnitud definida en la ecuación (11) como J_0 , de manera que, comparando con la ecuación (15), Planck escribe:

$$\frac{dU_0}{dt} + 2\nu_0\sigma U_0 = \frac{3c^3\sigma}{16\pi^2\nu_0} J_0. \quad (18)$$

Al fin ha obtenido una simple ecuación diferencial que relaciona entre sí las dos magnitudes físicas U_0 y J_0 de su teoría²¹. Es lo que él llama su «ecuación fundamental».

Un último paso le permite escribir la ecuación (18) como una relación entre la energía del resonador y la densidad de energía radiante en el campo. Esta última viene determinada por la relación $u = (\overline{E_x^2} + \overline{E_y^2} + \overline{E_z^2})/4\pi$, donde E_x , E_y y E_z son las tres componentes del vector del campo eléctrico. En el equilibrio tenemos que $\overline{E_x^2} = \overline{E_y^2} = \overline{E_z^2} = \overline{E^2}$, donde el último término es el campo medio cuadrático paralelo al eje del resonador. Sumado sobre todas las frecuencias en la inmediata vecindad de ν_0 , $\overline{E^2}$ no es más que la intensidad J_0 , de manera que la densidad de energía en el campo viene dada por $u_0 = 3J_0/4\pi$. La ecuación (18) puede reescribirse, por tanto, en la forma

$$\frac{dU_0}{dt} + 2\nu_0\sigma U_0 = \frac{c^3\sigma}{4\pi\nu_0} u_0.$$

Puesto que en el equilibrio se cumple que $dU_0/dt = 0$, la condición para el equilibrio entre radiación y energía del campo a la frecuencia ν se convierte en

$$u_\nu = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} U_\nu, \quad (19)$$

forma que aparece una y otra vez en las páginas siguientes.

Entropía e irreversibilidad en el campo

La ecuación fundamental de Planck gobierna la lenta variación secular de la energía del resonador con el tiempo. Dadas U_0 y J_0 en el instante t_0 , Planck puede utilizar la ecuación (18) para calcular U_0 en un momento ligeramente posterior $t_0 + \Delta t$, de la misma manera que Boltzmann, tras promediar sobre todas las colisiones posibles, podía calcular el valor de su función de distribución f en $t_0 + \Delta t$ conociendo su valor en t_0 . Así pues, Planck también está en condiciones de seguir los restantes pasos del programa de Boltzmann para el segundo principio, proporcionando primero una prueba de la irreversibilidad, exhibiendo luego una función de entropía electromagnética y deduciendo de ella una distribución de equilibrio. El primero de esos pasos lo dio Planck en las entregas cuarta y quinta, aunque de maneras algo diferentes. El segundo paso aparece sólo en la entrega quinta, que completaba el programa de investigación sobre la teoría del cuerpo negro, iniciado casi cinco años antes.

La cuarta entrega de Planck se limita todavía a un caso especial, el de un solo resonador en el centro de una cavidad esférica. Refiriéndose al problema de la irreversibilidad, Planck escribe:

El síntoma más directo de la irreversibilidad de un proceso es la exhibición de una función que está completamente determinada por el estado instantáneo del sistema y que posee la característica de que cambia en una sola dirección, quizá creciente, a lo largo de todo el proceso. Para el proceso de radiación que ahora nos ocupa existe, en virtud de su carácter harto especial, no una sino un gran número de funciones que tienen esa propiedad. Dado que para la prueba de la irreversibilidad basta con conocer una sola de esas funciones, elegimos aquí una que es especialmente sencilla. Por analogía con la función termodinámica de Clausius la llamaremos la entropía del sistema constituido por una cavidad esférica y un resonador, sin imputarle por ello ninguna significación con respecto a procesos de radiación más generales²².

Planck iguala luego la entropía del resonador a $\log U_0$, siendo U_0 la energía del resonador. La entropía de la radiación se iguala, de nuevo sin explicación ni justificación, a una expresión proporcional a $\int (\log J'_0 + \log J''_0) dr$, donde J'_0 y J''_0 son las intensidades de las ondas entrante y saliente, respectivamente²³, y en donde la integral se extiende desde el centro hasta la periferia de la cavidad esférica. Por último, Planck suma las dos expresiones y demuestra fácilmente, utilizando una versión anterior de la ecuación (18), que la derivada respecto al tiempo de la entropía total puede expresarse como el cuadrado de una magnitud real y que, por tanto, es necesariamente

positiva o nula para la radiación natural. Su prueba de la irreversibilidad queda así completa, y virtualmente también la cuarta entrega.

La entrega final de Planck se ocupa de un caso mucho más general, y en ella plantea algo muy diferente. La cavidad tiene ahora forma arbitraria y contiene un número infinito de resonadores sintonizados con todas las frecuencias de la radiación. En este caso la entropía total S_t viene dada por

$$S_t = \sum S_i + \int s \, d\tau.$$

La suma se extiende a todos los resonadores, siendo S_i la entropía de cada uno; la integral se extiende sobre el volumen de la cavidad, que contiene radiación caracterizada por una densidad de entropía s . Entonces Planck, sin argumento preparatorio alguno, «define» sencillamente la entropía de un resonador de frecuencia ν y energía U mediante la ecuación

$$S = -\frac{U}{a\nu} \log \frac{U}{eb\nu}, \quad (20)$$

donde e es la base de los logaritmos naturales y « a y b son dos constantes positivas universales cuyos valores numéricos en el sistema cegesimal absoluto los hallaremos a partir de la termodinámica en la sección siguiente»²⁴.

La densidad de entropía s la introduce también por definición, pero como la entropía se conserva en cualquier intercambio reversible entre resonadores y campo, su forma viene determinada de hecho por la ecuación (20), junto con otras relaciones, elaboradas antes, entre la intensidad del campo y la energía del resonador en el equilibrio. Si K_ν es la intensidad de una onda monocromática linealmente polarizada, de dirección especificada y frecuencia ν , entonces, dice Planck, la tasa L_ν con que esa onda transporta entropía a través de la unidad de superficie perpendicular a su dirección de propagación viene dada por

$$L_\nu = -\frac{K_\nu}{a\nu} \log \frac{c^2 K_\nu}{eb\nu^3},$$

donde c es la velocidad de la luz y los demás símbolos tienen el mismo significado que antes. Para radiación no polarizada (Planck estudia también el caso más general), la entropía total que atraviesa

la misma área unidad es $L = 2\int dv L_\nu$, y la densidad de entropía total viene dada por

$$s = \frac{1}{c} \int L d\Omega = \frac{4\pi L}{c}, \quad (21)$$

donde Ω es ángulo sólido. Al igual que en la anterior entrega, Planck halla a continuación la entropía total a partir de las ecuaciones anteriores, y luego, con ayuda de la ecuación (18), prueba, laboriosamente pero de manera directa, que su derivada con respecto al tiempo tiene una forma que sólo puede ser mayor que cero o igual a cero.

Hasta aquí el argumento de Planck es el mismo que el de su cuarta entrega, aunque más general. Pero a renglón seguido va más lejos, señalando que la magnitud que ha definido como entropía sólo alcanza un valor máximo cuando el sistema total de resonadores más campo ha llegado al equilibrio. Además, en el equilibrio la entropía total tiene que ser constante cuando el sistema experimenta algún desplazamiento virtual que sea compatible con consideraciones energéticas. Planck estudia el caso en el que, permaneciendo constantes las demás variables, se transfiere una pequeña cantidad de energía de un resonador de frecuencia ν a otro de frecuencia ν_1 . El correspondiente cambio de entropía y energía será

$$\delta S_t = \delta S + \delta S_1 = 0$$

y

$$\delta U + \delta U_1 = 0.$$

Si se aplican estas igualdades a la definición de la entropía del resonador en la ecuación (20), se sigue que

$$\frac{\delta S}{\delta U} = \frac{\delta S_1}{\delta U_1} = -\frac{1}{av} \log \frac{U}{bv} = -\frac{1}{av_1} \log \frac{U_1}{bv_1} = \frac{1}{\theta} \quad (22)$$

donde $1/\theta$ es sencillamente una constante que cabe igualar a $\delta S/\delta U$ para cualquier oscilador único. Reescribiendo la ecuación (22) obtenemos

$$U = bv e^{-av/\theta} \quad (23)$$

para la función de distribución que gobierna la energía del oscilador como función de la frecuencia. La correspondiente expresión para la

distribución de la densidad de energía radiante se sigue inmediatamente con ayuda de la ecuación (19),

$$u = \frac{8\pi b\nu^3}{c^3} e^{-a\nu/\theta}. \quad (24)$$

La ecuación (24) es, qué duda cabe, una forma de la famosa ley del desplazamiento de Wien, anunciada en 1896 después de iniciado el trabajo de Planck y a todas luces bien confirmada por los experimentos, aunque sólo fuese en un intervalo de frecuencias restringido. Por consiguiente, es importante advertir que Planck se halla todavía a dos pasos de derivar dicha ley. El primero es trivial: Planck tiene que reescribir la ecuación (24) como una función de distribución K_λ , para la intensidad de la radiación en función de la longitud de onda. No tarda en dar este paso y obtiene

$$K_\lambda = \frac{2c^2b}{\lambda^5} e^{-ac/\lambda\theta}, \quad (25)$$

forma que él identifica con la ley de Wien. Sin embargo, esa identificación descansa en tomar la constante θ como la temperatura absoluta, un paso de importancia decisiva que consideraremos a continuación con mayor detenimiento. Mucho de lo que sigue gira en torno a las dificultades que halló Planck para justificarlo.

Si cupiera suponer que la función S_t —que Planck ha definido en las ecuaciones (20) y (21)— era la verdadera entropía termodinámica, ese paso no presentaría problemas. Planck podría aplicar la ecuación termodinámica $\partial S/\partial U = 1/T$ a la ecuación (22) y llegar a la conclusión de que $\theta = T$. Pero lo único que sabe Planck sobre la función que ha definido como entropía es que tiende monótonamente a un máximo con el tiempo. En su cuarta entrega, que se ocupaba de un caso menos general, había señalado que existe un cierto número de semejantes funciones y había rehusado explícitamente elegir entre ellas. A diferencia de la derivación de una ley de distribución, la prueba de la irreversibilidad no dependía de tal elección.

Un cotejo con la derivación de Boltzmann resulta instructivo. La H de Boltzmann, al igual que la S_t de Planck, podía demostrarse que tendía monótonamente a un valor límite con el tiempo. Pero tal propiedad la comparten muchas otras funciones, por ejemplo H^2 , $\log H$, etc. De todas estas posibilidades sólo H y las funciones que difieren de ella en una constante aditiva podían servir de entropía (negativa), porque eran las únicas que poseían la propiedad adicional

$\partial H/\partial U = -1/T$. Boltzmann lo sabía y tenía los medios para demostrar que del conjunto infinito de posibles candidatos había elegido la función apropiada. Dado que la termodinámica clásica no atribuye ni entropía ni temperatura a un gas que no esté en equilibrio térmico, Boltzmann dejó primero que H tendiera a su límite, H_{\min} . Luego demostró que, al menos para un gas monoatómico perfecto, $\partial H_{\min} = -\partial Q/T$, el cambio de entropía termodinámica. Este último paso requería, sin embargo, identificar T con la energía de traslación media de una molécula gaseosa, cosa que él justificó recurriendo a las leyes, fundamentadas empíricamente, de Boyle y Charles, que gobiernan el comportamiento de los gases ideales. Sin un rodeo por las leyes de los gases no habría tenido ninguna base para describir H ni siquiera como una extensión de la función de entropía.

Planck no dispone de un recurso parecido a la hora de identificar su S_t con la entropía termodinámica. La temperatura no aparece ni en las ecuaciones de Maxwell ni en las de Newton. Los resonadores de Planck están en reposo, no sometidos a movimiento térmico. En semejantes circunstancias no puede hacer otra cosa que cerciorarse de que la función S_t está unívocamente determinada por las condiciones del problema. Una vez hecho eso, establece que $\partial S/\partial U = 1/\theta$, donde θ representa la única «definición» electromagnética posible de la temperatura»²⁵. A continuación supone, sin argumento ni discusión, que esta «temperatura» cabe atribuirle a la cavidad en la que se contiene la radiación. Su derivación de la ley de Wien descansa, por tanto, en cualesquiera razones que pueda aducir en favor de la unicidad de S_t , junto con el supuesto tácito de que si S_t es única, entonces su forma límite o de equilibrio ha de ser igual a la de la entropía termodinámica²⁶.

Planck sólo considera el problema de la unicidad, y sus comentarios al respecto son breves:

En la teoría aquí elaborada... la ley [de Wien] aparece como una consecuencia necesaria de la definición de la entropía electromagnética de radiación introducida en [las ecuaciones (20) y (21)]; la cuestión de la necesidad de esa ley coincide, por tanto, con la de la necesidad de dicha definición... En repetidas ocasiones he intentado modificar o generalizar la ecuación [(20)], que a su vez determina [la (21)], ...de manera tal que satisficiera todas las leyes electromagnéticas y termodinámicas bien fundamentadas. Pero no lo he logrado. Por ejemplo, la entropía de un resonador cabría definirla, no mediante la ecuación [(20)], sino mediante

$$S = -\frac{U}{f(\nu)} \log \frac{U}{\phi(\nu)}.$$

[Wien, sin embargo, ha considerado la forma resultante de la función de distribución, demostrando que es compatible con la ley del desplazamiento, $U = \nu F(\lambda T)$, sólo si f y ϕ son ambas proporcionales a ν , precisamente la forma que yo he introducido aquí.] ...

Si, por el contrario, uno intenta arrancar de alguna ley de distribución distinta de la de Wien y calcular a partir de ella, hacia atrás, una expresión para la entropía, encontrará siempre contradicciones con el teorema elaborado [antes] en relación con el aumento de entropía.

Creo, por tanto, tener que concluir que ... los límites de validez de la ley [de Wien], si es que existen, son coextensivos con los límites del segundo principio de la termodinámica. Semejante conclusión acrecienta naturalmente aún más el interés por nuevas contrastaciones de dicha ley²⁷.

Planck no pudo haber creído que este *argumento* era muy fuerte, y al año siguiente comprobó que era erróneo. Pero hasta después de finales de 1899 pareció confiar en que sus *conclusiones*, las fórmulas para la entropía de resonadores y campo, eran las únicas posibles. Aunque el argumento de la unicidad era débil, su confianza era fundada.

Algunas de las razones para albergar esa confianza eran claras. Planck podía demostrar que las ecuaciones (20) y (21) tenían una serie de características no triviales que cualquier otra fórmula de la entropía tenía que compartir. La termodinámica exige que la entropía total S_t sea separable en dos términos aditivos, uno que dependa sólo de las variables del campo, el otro sólo del estado de los resonadores. Esta condición excluye elecciones obvias de una función monótonamente creciente, como el cuadrado de la S_t de Planck. El requisito de que la entropía se conserve en procesos reversibles prohíbe otras opciones, como la suma de los cuadrados de las funciones especificadas por las ecuaciones (20) y (21). Otras posibilidades obvias (la que Planck elaborara para cavidades esféricas en su cuarta entrega, por ejemplo) es de suponer que fueron rechazadas por ser incapaces de proporcionar la función monótonamente creciente en el caso general. Planck podía además demostrar, como lo hizo en letras de molde al año siguiente²⁸, que la entropía del resonador tiene que ser una función de la sola variable U_ν/ν para satisfacer la ley del desplazamiento. Aunque no tenía una prueba de unicidad, obraban en su poder muchas de sus partes.

Argumentos fuertes e indirectos tenían que sugerir que las partes que faltaban serían encontradas. Como indica la referencia de Planck a ese cálculo «hacia atrás», es de suponer que halló la ecuación (20) arrancando de la ley de Wien —en tanto que regularidad empírica— y calculando la correspondiente entropía. Sea como fuere, esa es la ruta que seguiría al año siguiente después de inventar su propia ley

de distribución. La propia facilidad del proceso y la sencillez de la fórmula que resultó del uso de una ley evidentemente bien confirmada, eran de suyo sugestivas. Otra fuente de aliento y estímulo fue seguramente el claro paralelismo entre la expresión $(U_\nu/\nu) \log(U_\nu/\nu)$ de Planck y la $f \log f$ de Boltzmann. A estas consideraciones Planck añadió otra que adquiriría aún mayor importancia a finales del año siguiente. Las constantes a y b de la ley de Wien son, observó Planck, constantes naturales absolutas, independientes del tiempo, del lugar o de convenciones especiales. Otras dos constantes muy conocidas con las mismas características son la velocidad de la luz c y la constante gravitatoria G . Debido a sus relaciones dimensionales, las cuatro juntas permiten dar la primera definición de un conjunto de unidades de masa, espacio, tiempo y temperatura que comparten su carácter absoluto y que, por tanto, están en marcado contraste con las unidades cegesimales normales, que son productos de un «accidente» y de las «especiales exigencias de nuestra cultura terráquea»²⁹. Planck, que en tan alto concepto tenía lo absoluto en la ciencia, encontró evidentemente gran placer en este resultado: aportaba aún más pruebas de la profundidad y validez de su enfoque³⁰.

Así pues, cuando Planck presentó la quinta entrega de la serie a la Academia de Berlín en mayo de 1899, su programa de investigación sobre la radiación de cavidad estaba casi completo. Aunque su inicial esperanza de evitar hipótesis especiales se había venido abajo y aunque faltaba todavía dar una prueba de unicidad, el programa estaba cumplido en su mayor parte. Planck había dado una nueva demostración de la irreversibilidad y, de paso, aumentado la profundidad con que los argumentos termodinámicos podían calar en los fenómenos de radiación. Uno de los indicios de la acrecentada potencia de este tipo de argumentos era su capacidad de educir de la teoría la ley de distribución de Wien, de base empírica; otro, el asomo de un nuevo sistema de unidades absolutas. Planck podía estar más que satisfecho de lo que había logrado en los cinco últimos años. Tan sólo quedaba un paso antes de que pudiera pensar en dedicarse a otro tema.

A diferencia de sus dos anteriores trabajos sobre la teoría de la radiación, la serie quintipartita de Planck había aparecido sólo en los *Sitzungsberichte* de la Academia. Para llegar a un auditorio más amplio necesitaba resumir sistemáticamente los resultados en los *Annalen der Physik*, de mucha mayor difusión. La mayor parte del artículo que envió a los *Annalen* a finales de 1899 estaba copiada, casi literalmente, de la quinta entrega que había leído seis meses antes en la Academia. Comenzaba, sin embargo, con una nueva y larga sección introductoria en la que Planck esbozaba su programa en una

forma que resaltaba su estrecho paralelismo con el de Boltzmann, indicaba los problemas, sobre todo de irreversibilidad, que compararía ambos programas, y apuntaba la hipótesis adicional, parecida en ambos casos, con que cabía obviar esos problemas. La necesidad que tuvo Boltzmann de utilizar esa hipótesis, decía Planck, ha

... provocado objeciones a la teoría de los gases, por un lado, y dudas sobre la validez del segundo principio, por otro. Pero en realidad no cabe ni dudar de alternativas como estas. ... Nada se opone al desarrollo general de la hipótesis del desorden molecular. La posibilidad de elaborar en todas direcciones el segundo principio sobre la base de la teoría cinética de los gases queda así asegurada ³¹.

La capitulación, aunque algo tardía, no es poco generosa ³². Hasta llegar allí, Planck había repetido además todos los pasos que había dado Boltzmann, menos uno. Ambos buscaban inicialmente una demostración determinista de la irreversibilidad; los dos se habían visto obligados a conformarse con una prueba estadística; y tanto uno como el otro habían reconocido finalmente que incluso ese método de derivación exigía recurrir a una hipótesis especial sobre la naturaleza. Hacia principios de 1900 sólo quedaba un aspecto del tratamiento de Boltzmann de la irreversibilidad que faltaba todavía en el enfoque de Planck: el uso de la combinatoria; a finales de año Planck también había abrazado ese aspecto. Pero lo que le llevó a hacerlo no fue ya el problema de la irreversibilidad, sino la búsqueda de una ley de radiación que pudiera pasar la prueba de experimentos nuevos y más refinados. El cambio de foco revelaría en último término una nueva clase de física.

Capítulo 4

LA LEY DE DISTRIBUCION DE PLANCK Y SUS DERIVACIONES, 1900-1901

Si los fenómenos naturales hubiesen sido ligeramente diferentes, Planck sería ahora recordado en primer lugar por sus notables contribuciones decimonónicas al análisis termodinámico de la radiación y por su prueba de la ley de distribución de Wien. Su nombre no iría ligado a la constante natural que lo convirtió casi en un nombre familiar, pero habría recibido seguramente el Premio Nobel junto con Wien o poco después que él, y sus nombres figurarían probablemente juntos en los textos modernos de física. La realidad es que se le recuerda por la investigación, infinitamente más trascendental —aunque no es obvio que más sobresaliente— que realizó durante los trece primeros meses de este siglo, un trabajo que no sólo dejó anticuado su anterior hallazgo, sino que demostró que era erróneo. Lo que explica su inesperada apoteosis es su respuesta a los perfeccionados experimentos que, justo en el cambio de siglo, extendieron las mediciones del cuerpo negro hasta una zona del infrarrojo que hasta entonces no habían cubierto. Las anteriores investigaciones de Planck, y también un conjunto de acontecimientos que luego estudiaremos, le habían preparado especialmente bien para esa respuesta ¹.

El teorema de unicidad de Planck y la nueva ley de distribución

La única imperfección obvia en la derivación de la ley de distribución de Wien que Planck envió a los *Annalen der Physik* en

noviembre de 1899 era la falta de una prueba de unicidad para la función que había definido como la entropía del oscilador. Esta dificultad la eliminó, o pensó que la eliminaba, en un artículo que mencionó en algunos debates de la Sociedad Alemana de Física a principios de febrero de 1900 y que entregó para su publicación siete semanas más tarde². En ese artículo afirmaba haber derivado, que no definido, por primera vez, la entropía del oscilador. Como la derivación desembocaba además en la misma función de entropía que antes había introducido por definición, el supuesto resultado de su artículo era la primera prueba completa de la ley de Wien. Pero el triunfo fue efímero, porque al otoño siguiente Planck se dio cuenta de que uno de los supuestos invocados por su demostración tenía que ser falso. Con todo, no es justo medir su importancia por la corta vida que tuvo su prueba dentro de la física, porque entre las técnicas que Planck elaboró allí estaba la que en octubre de 1900 le permitiría proponer su propia y nueva ley de distribución, que desde entonces ha pasado todas las pruebas experimentales.

Las fuentes y los motivos de la prueba de unicidad de Planck son oscuros, y es probable que lo sigan siendo. Puede que Planck no intentara otra cosa que llenar la conocida laguna en el argumento que elaboró en noviembre de 1899. O puede ser, y esto es más probable, que fuese una réplica a las críticas que O. Lummer y E. Pringsheim habían incluido en un informe sobre hallazgos experimentales, en el cual expresaban dudas sobre la validez de la ley de Wien. Una tercera posibilidad, aunque depende de que Planck conociese un resultado a la sazón inédito, se me antoja más verosímil aún. El objeto del debate en el que Planck mencionó por primera vez su nueva derivación de la entropía del oscilador era un artículo en el que Max Thiesen (1849-1936) sugería una alternativa a la ley de Wien. Toda vez que Thiesen era profesor en el Physikalisch-Technische Reichsanstalt en Charlottenburg y miembro de la Sociedad Alemana de Física, que se reunía cada dos semanas en Berlín, es muy posible que Planck conociera su propuesta una semana o así antes de su presentación formal³. No hacía falta más tiempo, porque la investigación de la fórmula de distribución de Thiesen con ayuda de técnicas que Planck ya tenía elaboradas conducía directamente hasta el penúltimo paso de su próxima derivación. Por otro lado, la fórmula de distribución de Thiesen planteaba un problema que Planck probablemente no ignoraba. Difería efectivamente de la ley de Wien, pero aun así satisfacía justamente aquellos criterios termodinámicos que Planck había utilizado para afirmar que su definición de la entropía del resonador, de la cual se seguía la ley de Wien, era única.

Comencemos por Lummer y Pringsheim, quienes, al igual que Thiesen, trabajaban en Charlottenburg. A principios de febrero de 1899 despacharon el primero de una serie de informes sobre la distribución de frecuencias de la radiación producida por una nueva pieza de laboratorio, la primera cavidad negra experimental. En el intervalo de longitudes de onda entre $0,7 \mu$ y 6μ , al cual se limitaban sus primeros experimentos, los resultados fueron en general favorables a la ley de Wien, pero Lummer y Pringsheim advirtieron una dependencia claramente sistemática de las dos constantes de esa ley respecto de la temperatura y la longitud de onda y sacaron en conclusión que harían falta más experimentos para determinar «si la variación se debe a la naturaleza de la radiación del cuerpo negro o a errores de observación sistemáticos, difíciles de controlar»⁴. En noviembre, en una segunda entrega, informaron que experimentos más cuidadosos, que se extendían a longitudes de onda algo más largas ($8,4 \mu$) y a temperaturas más altas, exhibían el mismo perfil sistemático de desviaciones. Aunque sólo extrajeron en conclusión que éstas no podían deberse a «errores accidentales de observación», sí se sintieron en la obligación de comentar el *status* de las distintas derivaciones de la ley de Wien. En relación con la de Planck señalaban que «sólo sería concluyente en presencia de una prueba de que cualquier forma diferente de aquella [ley] conduce a una expresión de la entropía que viola el segundo principio»⁵. Este comentario, respaldado por sus hallazgos experimentales, puede que de por sí moviera a Planck a buscar una prueba de unicidad. Poco después aparecería, sin embargo, un desafío urgente, y con el fin de mostrar sus posibles consecuencias expondré la siguiente etapa de la historia como si su presencia hubiese sido necesaria.

En un trabajo leído en la Sociedad de Física el 2 de febrero de 1900, Max Thiesen, colega de Lummer y de Pringsheim, sugirió que escribiendo x en lugar de la variable λT , la célebre ley del desplazamiento era compatible con una familia de soluciones

$$K_{\lambda} = \lambda^{-5} f(x) = T^5 \Psi_m \left[\frac{x_m}{x} e^{(1-x_m/x)} \right]^a. \quad (1)$$

En el miembro derecho de la ecuación, x_m es el valor de λT para el cual la intensidad de radiación K_{λ} alcanza su máximo, ψ_m es ese máximo dividido por T^5 , y a es un parámetro disponible. Para $a = 5$ la ecuación se reduce a la ley de Wien, pero Thiesen informó que los datos más recientes obtenidos por Lummer y Pringsheim, que amablemente le habían facilitado, sólo permitían un buen ajuste para $a = 4,5$ ⁶.

La primera respuesta de Planck a este informe, suponiendo que no hubiese dado ya pasos equivalentes, habría consistido seguramente en investigar la función de entropía correspondiente a la ecuación (1), en un intento de ver si era compatible con el segundo principio. Pronto habría hallado que, para $a \neq 5$, la ecuación (1) no da ninguna forma cerrada para $1/T$ ($= \partial S/\partial U$) ni, por consiguiente, ninguna forma explícita para $S(U)$. Así pues, la ruta usual de Planck hacia la demostración de que $dS_t/dt \geq 0$ habría quedado excluida. Pero la misma ecuación que revelaba esa dificultad podría haber sugerido fácilmente un camino alternativo. Dicha ecuación y sus derivadas con respecto a U proporcionan efectivamente relaciones entre U y ν , por un lado, y $(\partial S/\partial U)_0$, $(\partial^2 S/\partial U^2)_0$, etc., por otro, donde el subíndice indica que los correspondientes valores son para el caso de equilibrio, que es al único al que se aplica la supuesta función de distribución. Se obtiene así una serie de potencias de U con la cual investigar el comportamiento de la entropía cerca del equilibrio. El resultado es, como mencionaba Planck en el trabajo entregado en marzo, una demostración de que la distribución de Thiesen, al igual que la ley de Wien, determina un máximo local de la función de entropía y satisface, por tanto, el criterio termodinámico *standard* que Planck había utilizado anteriormente ⁷.

El artículo de Planck se ocupa de un caso más general, preguntando sencillamente qué características tiene que tener la función $S(U)$ para que posea máximos locales. Con este fin imagina un sistema que inicialmente está en equilibrio y que luego se aparta de él al añadir una pequeña energía adicional ΔU a uno de los resonadores. El sistema volverá luego por sí sólo al equilibrio, y la transición está gobernada, según demuestra Planck, por una forma que difiere en aspectos triviales de la ecuación (3-18), su «ecuación fundamental»,

$$\frac{dU}{dt} + 2\sigma\nu \Delta U = 0. \quad (2)$$

Ulteriores transformaciones —con ayuda de relaciones, obtenidas anteriormente, entre la energía y la intensidad del campo— conducen a una ecuación para el cambio dS_t de la entropía total en un intervalo de tiempo dt durante el regreso del sistema al equilibrio:

$$dS_t = dU \Delta U \frac{3}{5} \left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \right)_0, \quad (3)$$

donde dU es la variación de energía del resonador durante dt ^{8†}.

Puesto que, en virtud de la ecuación (2), dU y ΔU tienen que tener signos opuestos, dS_i será positiva, y la posición de equilibrio ha de ser un máximo local con tal que

$$\frac{\partial^2 S}{\partial U^2} = -f(U), \quad (4)$$

donde $f(U)$ es cualquier función positiva de U . Esta última condición, dice Planck, es la que satisface la función de entropía correspondiente a la distribución de Thiesen. Existen también otras formas, que se corresponden con diferentes elecciones de $f(U)$.

Planck podría perfectamente haber llegado hasta aquí con sólo analizar la distribución de Thiesen. Pero cuando publica el resultado, da inmediatamente un paso más. Supongamos que en vez de desplazar un solo resonador del equilibrio en una cantidad ΔU desplazamos n de ellos en esa misma cantidad, con un desplazamiento total de la energía del sistema igual a $\Delta U' = n\Delta U$. Como la entropía es aditiva, la correspondiente variación en dS_i debería ser $dS'_i = ndS_i$. Sentando el supuesto razonable de que la entropía total de los resonadores S' depende de la energía total de los resonadores U' en la misma forma en que la entropía S de un solo resonador depende de su energía U , hemos de tener

$$dS'_i = -dU' \Delta U' f(U') = -n^2 dU \Delta U f(nU) = n dS_i = -n dU \Delta U f(U)$$

o bien

$$f(nU) = \frac{1}{n} f(U).$$

Sin embargo, esta última ecuación funcional sólo se satisface cuando $f(U)$ es proporcional a $1/U$, o bien, por la ecuación (4), cuando

$$\frac{\partial^2 S}{\partial U^2} = -\frac{\alpha}{U}. \quad (5)$$

A partir de esta ecuación puede derivarse, por primera vez, la entropía. Dos integraciones, junto con la relación *standard* $\partial S/\partial U = 1/T$ y la ley del desplazamiento, dan la distribución de Wien y la expresión de la entropía del resonador que Planck introdujera anteriormente por definición. «Como este cálculo [directo de la entropía] da», dice Planck, «la misma expresión de la entropía que antes, mi opinión acerca de la importancia de la fórmula se reafirma más aún, aunque su base se haya visto algo desplazada»⁹.

Así pues, en marzo de 1900 el programa del cuerpo negro de Planck había llegado por segunda vez a lo que muy bien podría haber sido su etapa final. Pero los experimentos volvieron a mostrarse tercios, hecho que Planck tuvo que conocer, como muy tarde, a principios de octubre. En un artículo cuyo contenido esencial fue comunicado a la Sección de Física de la Naturforscherversammlung del 18 de septiembre de 1900, Lummer y Pringsheim llegaban a la conclusión de que «la ley de distribución de Wien-Planck no da cuenta de nuestra medición de la radiación negra en la región de 12μ a 18μ »¹⁰. En este intervalo, alcanzado gracias a la ayuda de técnicas de reciente creación, las discrepancias entre experimento y teoría oscilaban sistemáticamente entre el 40 y el 50 por ciento, y era imposible que se debieran a errores experimentales.

Sus pruebas eran absolutamente convincentes, pero a esas alturas Planck, por grande que fuese su decepción, estaba ya bien preparado. En un artículo presentado a la Sociedad de Física el 19 de octubre aludió a la prueba de la ley de Wien que había enviado a los *Annalen* en marzo y a renglón seguido señaló su defecto¹¹. La entropía de n osciladores tiene que depender, dijo, no sólo de su energía total U' , como había supuesto, sino también de la energía U de un solo oscilador. En la ecuación (5) había que sustituir, por tanto, $-\alpha/U$ por una forma más compleja, y Planck informó que había encontrado una forma que «es, con mucho, la más sencilla de todas las expresiones que dan S como una función logarítmica de U (una condición que sugiere la teoría de probabilidades) y que además coincide con la ley de Wien para valores pequeños de U »¹². Si la forma original de Planck, la ecuación (5), la tratamos como el primer término ($-U/\alpha$) de un desarrollo en serie de potencias de $(\partial^2 S/\partial U^2)^{-1}$, su nueva forma se obtiene directamente por adición de un término proporcional a U^2 . Con

$$\frac{\partial^2 S}{\partial U^2} = -\frac{\alpha}{U(\beta + U)},$$

dos integraciones, la condición *standard* $\partial S/\partial U = 1/T$ y una aplicación de la ley del desplazamiento, se obtiene una nueva ley de distribución

$$K_\lambda = \frac{C\lambda^{-5}}{e^{c/\lambda T} - 1}. \quad (6)$$

Esta fórmula de radiación, afirmó Planck, «representa, por lo que una inspección rápida me permite ver, los datos observacionales hasta

ahora publicados, e igual de bien que la mejor función de distribución hasta ahora propuesta. ... Por consiguiente, me creo autorizado a llamar la atención acerca de esta nueva fórmula, a la cual, desde el punto de vista de la teoría de la radiación electromagnética, tengo por la más simple [posible], exceptuando la de Wien.»

Efectivamente, nuevas mediciones demostraron enseguida que la ecuación (6) era superior a todas las demás leyes de distribución existentes y, una vez resueltas algunas pequeñas anomalías experimentales, ha seguido concordando con las observaciones hasta nuestros días. Pero Planck difícilmente podía confiar en ese resultado, sobre todo después de su reciente experiencia con propuestas claramente mejor fundadas. De ahí que la modestia con que justificaba ese «llamar la atención» acerca de la nueva fórmula es casi seguro que fuese auténtica. Antes de poder decir algo más necesitaba no sólo nuevos experimentos, sino también una vía menos *ad hoc*. Lo primero podía dejarlo en manos de sus colegas, pero lo segundo le *competía a él*. Y le llevó a lo que más tarde describiría como «unas semanas del trabajo más arduo de mi vida»¹³.

El recurso a la combinatoria

El pasaje retrospectivo que acabamos de citar indica también a qué dedicó «el trabajo más arduo de mi vida». «El mismo día», dice Planck, «que formulé por primera vez esta [nueva] ley [de distribución], comencé a dedicarme a la tarea de dotarla de significado físico real, tema que de por sí me llevó a considerar la relación entre entropía y probabilidad y por consiguiente a la línea de pensamiento de Boltzmann.» Normalmente se han leído estos comentarios como si marcaran la conversión inicial de Planck de un enfoque fenomenológico a un enfoque estadístico de la termodinámica; pero ya vimos que ese giro había ocurrido, como poco, un año antes, y con mayor probabilidad tres. Cuando Planck habla de «la relación entre entropía y probabilidad» no está pensando en el enfoque estadístico en general, sino, como sugieren sus palabras, en la definición combinatoria de Boltzmann de la entropía. Esta definición sólo aparecía en los escritos de Boltzmann, y allí tan sólo en dos lugares, en ninguno de ellos elaborada del todo. Su *status* era, por tanto, absolutamente distinto del del comentadísimo teorema de *H*. Planck, quien tuvo que descubrir la definición combinatoria en las secciones 6 y 8 de la *Teoría de los gases* de Boltzmann, parece ser que fue la primera persona, fuera de su autor, que reconoció siquiera su existencia.

Algunas indicaciones en los primeros escritos de Planck sobre su nueva ley permiten hacer una reconstrucción muy plausible de la senda que le condujo al enfoque combinatorio de Boltzmann, una senda que contribuyó no poco a determinar la forma de su derivación. Cuando presentó la nueva ley a la Sociedad de Física en octubre de 1900 había localizado ya lo que tenía por el error de su anterior trabajo. El error no residía ni en los argumentos estrictamente electromagnéticos que había elaborado antes de 1900 ni en el nuevo argumento del máximo local que condujera a la ecuación (4); ambas cosas podían perfectamente constituir, y de hecho constituyeron, la base del enfoque de Planck hasta 1906. No, la dificultad apuntada por Planck estaba en la prueba de que $f(U)$ tiene que ser inversamente proporcional a U . Había que encontrar alguna otra forma de determinar esa función y, con ella, la relación entre entropía y energía del resonador. En su segundo artículo sobre la derivación de su nueva ley Planck repitió ese análisis y añadió: «Una mirada a la insostenibilidad de la hipótesis anteriormente introducida da la clave para la dirección del camino conceptual a seguir»¹⁴. Algunos datos más sobre la naturaleza de esta clave se encuentran en el análisis que Planck hizo de su error en octubre.

Justo antes de presentar la nueva ley Planck escribió la relación que había derivado con anterioridad ese mismo año: $dU_n \Delta U_n f(U_n) = n dU \Delta U f(U)$, donde U_n es la energía total de una colección de n resonadores. Luego proseguía así:

En esta ecuación funcional, la expresión de la derecha da ciertamente la variación de entropía en cuestión, porque n procesos idénticos ocurren independientemente unos de otros, y por consiguiente no hay más que sumar sus variaciones de entropía. Por otro lado, creo posible, aunque no fácil de conceptualizar y en cualquier caso difícil de probar, que la expresión de la izquierda no posea en general el significado que previamente se le ha adscrito. Dicho con otras palabras, los valores U_n , dU_n y ΔU_n quizá no basten para determinar el cambio de entropía en cuestión. Puede que haya que conocer la propia U ¹⁵.

Este pasaje tan oscuro cobra claridad si lo leemos junto con las críticas dirigidas contra el mismo argumento por Lummer y Wien en el Congreso Internacional de Física celebrado en París el mes de agosto anterior, al cual asistió Planck. Lummer se había referido a la ecuación anterior y observado: «Uno puede muy bien preguntarse si el aumento de entropía para cualquier número n de resonadores es realmente el mismo que para un solo resonador desplazado del equilibrio en una cantidad igual a la suma de los desplazamientos de los n resonadores individuales»¹⁶. Wien, teórico más refinado, llevó la misma crítica un poco más lejos:

La expresión [de Planck] para la entropía sólo puede establecerse si se supone la existencia de varios (al menos dos) resonadores. Por otro lado, no hay nada en la parte previa del argumento [de Planck] que sugiera que la irreversibilidad y el estado estacionario [final] no puedan alcanzarse con un solo resonador. Si la expresión resultante de la entropía es sólo una consecuencia necesaria cuando están funcionando dos resonadores, entonces éstos no son mutuamente independientes, resultado que contradiría una de las hipótesis [de Planck]. Aunque la expresión de la entropía probablemente también vale para un solo resonador, sería bueno demostrarlo también para ese caso ¹⁷.

Es posible que Planck aún creyera en la ley de Wien en el momento de leerse estas críticas, pero también es indudable que la fuerza de éstas no pudo pasársele inadvertida. Con todo, los fracasos anteriores le daban pie para dudar de que su expresión de la entropía pudiese derivarse, como sugería Wien, de consideraciones relativas a un solo resonador. Más probable es que pensara que el uso de múltiples resonadores —como el uso de Boltzmann de múltiples moléculas— era esencial, y ese palpito no se habría visto afectado por un abandono de la ley de Wien. Lo que hacía falta era mejorar su primer argumento multirresonador, no abandonarlo, y los comentarios de Wien quizá le inspiraran la mejora necesaria. La derivación inicial de Planck contenía una contradicción interna: se exigía que los n resonadores fuesen independientes, pero el argumento descansaba en el supuesto de que su energía total U_n estaba distribuida por igual entre ellos. Un argumento mejor consistiría en considerar las diversas maneras en que dicha energía podía dividirse entre los resonadores, del mismo modo que Boltzmann, en sus argumentos combinatorios, había dividido la energía total de un gas entre las moléculas componentes. Es de presumir que Planck ya estaba tanteando esta posibilidad en el mes de octubre, cuando escribió que «los valores de U_n , dU_n y ΔU_n quizá no basten para determinar el cambio de entropía en cuestión. Puede que haya que conocer la propia U ». No hay duda de que en su mente circulaban consideraciones de esta especie cuando más tarde escribió que el intento de proporcionar una base a su nueva ley de distribución «me condujo *de suyo* a la relación entre entropía y probabilidad y, por tanto, a la línea de pensamiento de Boltzmann». Sea como fuere, era una transición para la cual Planck estaba especialmente bien preparado. Cierto que hasta entonces no había utilizado la definición combinatoria de la entropía inventada por Boltzmann, pero había estudiado detenidamente el uso del cálculo combinatorio al derivar la distribución de Maxwell. Y aunque las pruebas de esta índole eran sumamente raras en el siglo XIX, una de ellas constituía la lección decimo-

tercera de la *Teoría del calor* de Kirchhoff, que en 1894, tras la muerte de su autor, Planck había preparado para la imprenta.

Planck tenía aún otra pista, señalada en origen por Rosenfeld, que es casi seguro que explotó, al menos en parte, desde el comienzo de su investigación¹⁸. Su ley de distribución, la ecuación (6), es fácil reescribirla para que dé la energía media del resonador en función de la frecuencia y la temperatura,

$$U = \frac{b\nu}{e^{a\nu/T} - 1}.$$

Esta ecuación puede transformarse a su vez para que dé $1/T$ en función de U y ν , y $1/T$ no es más que $\partial S/\partial U$. Integrando una vez se obtiene, pues,

$$S = \frac{b}{a} \log \left[\frac{\left(1 + \frac{U}{b\nu}\right)^{1+U/b\nu}}{\left(\frac{U}{b\nu}\right)^{U/b\nu}} \right] + \text{Constante.} \quad (7)$$

Esta fórmula de la entropía es aquella cuya base tenía que hallar Planck, y es probable que la fórmula en sí la encontrara pronto y sin dificultades. De ser así, es también muy posible que advirtiera su clara semejanza con la expresión de Boltzmann para la relación logarítmica entre entropía y probabilidad o número de permutaciones, y que eso le animara. Sin embargo, la ecuación (7) sólo se aplica a un único resonador con energía media U en equilibrio con un campo de radiación, por lo cual, aún no se presta a una interpretación probabilística. El intento de Planck de reformularla pudo muy bien haber constituido una primera fase del «trabajo más arduo» de su vida. Si, como parece virtualmente cierto, Planck siguió el camino esbozado a continuación, los intentos fallidos y la experimentación tuvieron que apartarle repetidamente de él.

Imaginemos N resonadores independientes de frecuencia ν , en equilibrio con su campo de radiación. Su entropía total tiene que ser igual a N veces la dada por la ecuación (7), y su energía total ha de ser NU , puesto que todos ellos tienen la misma energía media a lo largo del tiempo. Para introducir la combinatoria es preciso subdividir esa energía total en P elementos de tamaño ϵ , de manera que $P\epsilon = NU$. Multiplicando la ecuación (7) por N y sustituyendo U por $P\epsilon/N$, resulta

$$S_N = \frac{b}{a} \log \left[\frac{\left(N + \frac{P\varepsilon}{b\nu} \right)^{N + (P\varepsilon/b\nu)}}{N^N \left(\frac{P\varepsilon}{b\nu} \right)^{P\varepsilon/b\nu}} \right] + \text{Constante.}$$

Esta ecuación, a diferencia de la anterior, sí da la entropía debida a un conjunto de resonadores, de manera que si la analogía con Boltzmann es correcta, la probabilidad correspondiente al caso del equilibrio debería ser proporcional a la expresión entre corchetes en el miembro derecho.

La expresión entre corchetes todavía no es, claro está, una forma combinatoria, pero los pasos necesarios para transformarla son casi tan evidentes como insólitos. Para obtener una expresión en la que sólo aparezcan enteros, el tamaño del elemento de energía ε hay que igualarlo a $b\nu$. La expresión entre corchetes se reduce entonces a $(N + P)^{N+P}/N^N P^P$, para la cual Planck adopta en sus escritos publicados el símbolo especial R ^{19†}. La fórmula de Stirling y cierto conocimiento de las formas combinatorias establecidas ponen el paso final al alcance de la mano. Para P y N grandes, la anterior expresión de R cabe escribirla así

$$R = \frac{(N + P - 1)!}{(N - 1)! P!}, \quad (8)$$

ecuación que a su vez es la expresión usual que da el número de maneras en que pueden distribuirse P elementos indistinguibles entre N cajas distinguibles²⁰. Dejando a un lado una constante de proporcionalidad que Planck, al igual que Boltzmann, absorbe sistemáticamente en la constante de entropía aditiva, la expresión anterior tiene que dar la probabilidad de una situación física aún por descubrir. Los primeros pasos del empleo que hizo Planck de la relación de Boltzmann entre entropía y probabilidad están consumados.

Derivación de la ley de distribución

El descubrimiento de la ecuación (8) probablemente le dio a Planck no pocos ánimos, porque confería al problema de derivar su ley de distribución una estructura mucho más concreta que la que tenía hasta entonces. Pero el problema en sí no estaba aún resuelto. La expresión combinatoria descubierta a base de retroceder desde su nueva ley de distribución es muy diferente de la que Boltzmann

elaborara al derivar la distribución de equilibrio de moléculas gaseosas. Planck tenía, por tanto, que probar todavía que es proporcional a la probabilidad correspondiente a la radiación de equilibrio. Es de suponer que esta tarea le supuso una nueva dosis de arduo trabajo, pero lo cierto es que no tardó en quedar cumplida. El 14 de diciembre de 1900, cuando Planck describió a los miembros de la Sociedad Alemana de Física la base teórica de la ley que les presentara dos meses antes, había encontrado ya dos derivaciones, históricamente muy afines pero lógicamente independientes. En la ponencia de diciembre Planck esbozó una de ellas y mencionó la existencia de la otra²¹; y poco después salió a la luz, en un artículo recibido por los editores de los *Annalen der Physik* a principios de enero de 1901²².

La primera derivación de Planck, tal como fue publicada, omitía explícitamente un paso esencial, aunque conceptualmente inmediato. La segunda era completa, pero estaba expuesta en una forma harto condensada y especialmente difícil de seguir, porque las derivaciones de Planck, tras introducir la relación de Boltzmann entre la entropía y la probabilidad, se ocupaban de un problema de distribución muy diferente del de Boltzmann. De ahí que, hasta la aparición de sus *Lecciones sobre la teoría de la radiación térmica* en 1906, muchos de los contemporáneos de Planck encontrarán extremadamente oscuras sus derivaciones, sobre todo la segunda versión, más conocida por haber sido publicada en los *Annalen*. Los historiadores posteriores han heredado sus dificultades, amén de otra aún más grave. H. A. Lorentz (1853-1928) derivó en 1910 la ley de Planck en una forma que se asemeja mucho a la derivación de Boltzmann de la ley de distribución para los gases²³. Planck adoptó un método similar en la segunda edición de sus *Lecciones*, publicada en 1913, y desde entonces ha sido la versión que más ha circulado. En semejantes circunstancias, la tentación de asimilar las primeras y muy diferentes derivaciones de Planck a la después canónica forma boltzmanniana se ha mostrado irresistible. Dado que semejante asimilación no es posible, los escasos autores que han analizado los primeros trabajos cuánticos de Planck han extraído la conclusión de que no obraban en su poder las técnicas probabilísticas en que se basaban sus primeras derivaciones, desechando, por tanto, su argumento como si fuese un mero artificio para salir del paso. Otras exposiciones más típicas se limitan a parafrasear la segunda demostración de Planck, condensándolo aún más, hasta malograr toda posibilidad de entenderlo. Ambos enfoques bloquean —bien que de distinta manera— la comprensión de cómo entró el cuanto en la física. El enfoque que trata el argumento de Planck como si estuviera exento de problemas llega inevitablemente a la conclusión de que la resistencia que se le opuso

se debía exclusivamente a la introducción del elemento de energía $h\nu$, mientras que el enfoque alternativo, que descarta la derivación de Planck por incompetente, ignora los aspectos en los que se aparta no solo del argumento de Boltzmann, sino del propio enfoque de Planck; de resultas de ello, se une al primero a la hora de equivocarse tanto la naturaleza como la función del elemento de energía, la innovación central de Planck. En resumen, para poder entender la naturaleza de esa innovación es preciso restaurar antes la integridad del argumento combinatorio de Planck.

Recordemos, antes que nada, la estructura de la derivación hoy más usual y con la cual se suelen confundir las primeras formulaciones de Planck: se toman N resonadores, todos ellos con la misma frecuencia ν , y se examinan las diversas maneras en que una energía total E dada puede distribuirse entre ellos ^{24t}. Con ese fin se divide mentalmente la energía en P elementos de tamaño ϵ , de suerte que $P\epsilon = E$. Una distribución o estado se define entonces mediante un conjunto de enteros, w_k , siendo $k = 0, 1, 2, \dots, P$, y donde w_k es el número de resonadores que poseen k elementos de energía. Dos distribuciones son distintas si vienen descritas por diferentes conjuntos de w_k . Sin embargo, cualquier distribución particular puede alcanzarse de Z maneras distintas, donde

$$Z = \frac{N!}{w_0! w_1! \dots w_p!} \quad (9)$$

Si se consigue demostrar que todas las maneras de distribuir los P elementos de energía (indistinguibles) entre los N resonadores (distinguibles) son igual de probables (problema que consideraremos en el capítulo siguiente), entonces Z es proporcional a la probabilidad W de la distribución especificada por las w_k . Además puede ignorarse el factor de proporcionalidad, porque sólo aparece como una constante aditiva en la entropía, que de suyo es proporcional a $\log W$. Así pues, la distribución de equilibrio queda especificada por el conjunto de w_k que maximiza a $\log Z$, con las restricciones

$$\sum_{k=0}^P w_k = N$$

$$\sum_{k=0}^P k w_k = P. \quad (10)$$

Es claro que esta parte de la prueba *standard* de la ley de Planck es idéntica, tanto conceptual como matemáticamente, a la prueba combinatoria elaborada por Boltzmann para los gases.

En sus dos primeros artículos dedicados a la derivación, el problema de Planck tiene una estructura diferente, aunque explícitamente sólo se describe en el primero, la conferencia de diciembre ante la Sociedad de Física. Tras una breve introducción en la que explica por qué usa la relación de Boltzmann entre la entropía y la probabilidad, Planck pide al auditorio que considere una envoltura reflectora que contiene N resonadores de frecuencia ν , N' de frecuencia ν' , N'' de frecuencia ν'' , etc. La energía total de todos estos resonadores es E_0 y está distribuida entre ellos de manera tal que el conjunto de N resonadores de frecuencia ν tiene una energía E , el conjunto de ν' tiene energía E' , etc. El problema de Planck consiste luego en calcular la entropía de esta distribución concreta de la energía total E_0 entre los $N + N' + N'' + \dots$ resonadores y hallar después su máximo con respecto a la variación de la distribución de la energía total entre la frecuencia. El problema difiere en dos aspectos de aquel que contemplan las derivaciones, hoy usuales, que provienen de Lorentz. En primer lugar, desde el principio se tienen en cuenta conjuntos de resonadores con frecuencias *diferentes*. La segunda diferencia es más importante: las magnitudes a variar en la maximización de la entropía o de la probabilidad son sencillamente las energías E , E' , E'' , etc., atribuidas a cada frecuencia; la manera en que cada una de estas energías se distribuye entre los resonadores a la correspondiente frecuencia no forma parte del argumento; Planck no necesita parámetros análogos a las ω_k de Boltzmann-Lorentz.

Para calcular la entropía de una distribución arbitraria Planck tiene que introducir la combinatoria, y con ese fin sigue los pasos de Boltzmann al subdividir el continuo de energía en elementos de tamaño finito. En este punto es donde introduce una novedad adicional que pronto demostraría ser la más importante de todas: el tamaño de los elementos de energía ϵ , ϵ' , ϵ'' , etc., tiene que ser, a diferencia de lo que ocurre en Boltzmann, fijo y proporcional a la frecuencia²⁵. El estudio de este paso capital constituye el tema del siguiente capítulo, pero aquí conviene citar el pasaje en el que Planck lo introduce, por tocar un aspecto de su conferencia que contribuyó a confundir a los lectores en punto a su intención.

Debemos considerar ahora la distribución de energía entre cada tipo de resonador, en primer lugar la distribución de la energía E entre los N resonadores de frecuencia ν . Si consideramos a E infinitamente divisible, entonces son po-

sibles un número infinito de distribuciones diferentes. Nosotros, sin embargo, suponemos —y ese es el punto esencial— que E está compuesta de un número determinado de partes finitas iguales y empleamos en su determinación la constante natural $h = 6,55 \times 10^{-27}$ (ergios \times seg). Esta constante, multiplicada por la frecuencia ν del resonador, da el elemento de energía ϵ en ergios, y dividiendo E por ϵ obtenemos el número P de elementos de energía a distribuir entre los N resonadores²⁶.

Debido a que Planck sólo toma en cuenta —aquí y durante cierto tiempo después— un único conjunto de resonadores de frecuencia ν , y debido también a que más tarde omite el cálculo de un máximo, lo cual hubiese requerido recurrir explícitamente a resonadores de otras frecuencias, queda oscurecida la diferencia entre su argumento y el de Lorentz.

Planck define luego «compleción» (expresión, según señala él, «utilizada por Boltzmann para un concepto *similar*»²⁷) como una especificación particular del conjunto de números k_i , que fija el número de elementos ϵ atribuidos a los diversos resonadores en el conjunto de N . (No había ningún otro término disponible, pero habría sido mejor que Planck hubiese reservado «compleción» para la distribución determinada por el conjunto completo de números k_i, k'_i, k''_i , etc.). El número total de compleciones compatibles con una distribución en la que los N resonadores de frecuencia ν poseen energía $E (= P\epsilon)$ es precisamente $(N + P - 1)! / (N - 1)! P!$, es decir la expresión combinatoria descubierta originalmente al retroceder hasta la ecuación (8). También es, como debe ser, la expresión obtenida de sumar la ecuación (9) de Lorentz para todos los valores de las w_k compatibles con las restricciones, las ecuaciones (10). En el problema de Planck, que no en el de Boltzmann ni en el de Lorentz, cualquier conjunto de las w_k que satisfaga estas restricciones corresponde a *la misma distribución* de la energía total E_0 .

A partir de aquí el camino de Planck es directo. Una vez hallado el número de maneras en que la energía E puede distribuirse entre los N resonadores de frecuencia ν , es preciso encontrar los números correspondientes para los N' resonadores de energía E' y frecuencia ν' , los N'' resonadores de energía E'' y frecuencia ν'' , etc. El producto de todos estos números dan «el número total R de posibles compleciones compatibles con la distribución de energía entre todos los resonadores que hemos seleccionado provisionalmente [*versuchsweise vorgenommenen*]»²⁸. Para hallar la distribución de equilibrio no hay más que maximizar R o $\log R$, variando las energías a las distintas frecuencias y teniendo en cuenta la restricción sobre la energía total. Una vez hallada la distribución de equilibrio R_0 e ignorada la constante aditiva de entropía, cabe escribir la ecuación de

la entropía del resonador en equilibrio en la forma $S_0 = k \log R_0$, siendo k «una segunda constante natural» cuyo valor es $1,346 \times 10^{-16}$ ergios/grado²⁹. La temperatura se determina entonces a partir de la relación termodinámica clásica $\partial S_0 / \partial E_0 = 1/T$, y operando con el resultado se llega a la ley de distribución.

Planck no realizó estas operaciones matemáticas. Al principio de su esquema del argumento había hablado de «buscar la distribución [de equilibrio], si es necesario por tanteo [*eventuell durch Probieren*]». Tras concluir ese esquema señaló que los cálculos requeridos eran «sin embargo muy engorrosos [*freilich sehr umständlich*]». En lugar de enredarse en un procedimiento tan farragoso, Planck menciona la existencia de «una manera más general y completamente directa de calcular la distribución *normal* que resultaría de los pasos anteriores y que se sigue inmediatamente de su descripción»³⁰. El resultado de estos cálculos no hizo más que apuntarlo, reservando la descripción del método alternativo para el artículo que envió a los *Annalen* tres semanas más tarde.

Exceptuando los pasos de tanteo necesarios para transformar múltiplos no enteros de ϵ en múltiplos enteros, las operaciones matemáticas que faltan en el artículo de Planck pueden realizarse en realidad sin problemas. Si Planck no dio con ningún modo rápido de hacerlo es, en parte, porque en presencia de una alternativa, no tuvo ocasión de trabajar en el problema, y probablemente también porque estaba siguiendo a Boltzmann demasiado de cerca. Allí donde Boltzmann había tratado un problema que matemáticamente era muy afín (la distribución más probable de moléculas restringidas a energías $0, \epsilon, 2\epsilon, \dots$), Planck había empleado un complicado método *ad hoc* que, incluidas las últimas etapas de tanteo, ocupaba diez densas páginas³¹. Lo que Planck deseaba seguramente evitar, y con razón, era adaptar este argumento a su problema. No obstante, merece la pena examinar aquí el argumento omitido por Planck, porque de ese modo clarificaremos el esquema que hizo de su derivación y obtendremos el trasfondo necesario para entender su forma alternativa, muy diferente. Con este fin conviene abandonar la notación original de Planck y escribir E_ν, N_ν, P_ν y ϵ_ν para la energía, número de resonadores, número de elementos de energía y tamaño del elemento de energía a cada frecuencia. Si aplicamos entonces la fórmula de Stirling a la ecuación (8), la entropía de cualquier distribución dada puede escribirse, para N_ν y P_ν grandes,

$$S_{E_0} = k \sum_{\nu} \{(N_{\nu} + P_{\nu}) \log(N_{\nu} + P_{\nu}) - N_{\nu} \log N_{\nu} - P_{\nu} \log P_{\nu}\}. \quad (11)$$

Esta es la fórmula básica para la entropía del resonador. El esquema de Planck prevé maximizarla, con la restricción

$$\sum_{\nu} P_{\nu} \epsilon_{\nu} = \sum_{\nu} h\nu P_{\nu} = E_0.$$

Esta operación puede realizarse de una manera algo más directa que lo que Planck creía, pero normalmente da valores no enteros de las P_{ν} , que luego hay que ajustar por tanteo. Aquí podemos evitar el problema con ayuda de una sustitución que Planck utiliza por otras razones. Si U_{ν} es la energía *media* de los N_{ν} resonadores de frecuencia ν , entonces $N_{\nu} U_{\nu} = P_{\nu} \epsilon_{\nu}$. Para N_{ν} suficientemente grande, las variaciones de U son, por tanto, efectivamente continuas a medida que P_{ν} recorre los sucesivos valores enteros. La ecuación (11), reescrita como una función de las U_{ν} y de los parámetros enteros arbitrarios N_{ν} , da, tras breves operaciones, una ecuación de la entropía como función continua de las energías medias de los resonadores,

$$S_{E_0} = k \sum_{\nu} N_{\nu} \left\{ \left(1 + \frac{U_{\nu}}{\epsilon_{\nu}} \right) \log \left(1 + \frac{U_{\nu}}{\epsilon_{\nu}} \right) - \frac{U_{\nu}}{\epsilon_{\nu}} \log \frac{U_{\nu}}{\epsilon_{\nu}} \right\}. \quad (12a)$$

Insertando la hipótesis especial de Planck, $\epsilon = h\nu$, la ecuación se convierte en

$$S_{E_0} = k \sum_{\nu} N_{\nu} \left\{ \left(1 + \frac{U_{\nu}}{h\nu} \right) \log \left(1 + \frac{U_{\nu}}{h\nu} \right) - \frac{U_{\nu}}{h\nu} \log \frac{U_{\nu}}{h\nu} \right\}. \quad (12b)$$

Estas son las fórmulas que hay que maximizar, con la restricción sobre la energía total,

$$E_0 = \sum_{\nu} N_{\nu} U_{\nu}. \quad (13)$$

Para hallar un máximo hacemos $\delta(S_{E_0} - \mu E_0) = 0$, donde μ es un multiplicador a determinar. Transformaciones directas muestran que la entropía es máxima y la restricción se satisface sólo si las U_{ν} vienen gobernadas por

$$U_{\nu} = \frac{h\nu}{e^{\mu h\nu} - 1}$$

La inserción de este resultado en las ecuaciones (12b) y (13) da sendas fórmulas para la entropía y la energía total en el equilibrio, como

funciones de μ . A partir de estas expresiones puede calcularse μ aplicando la relación clásica $\partial S_{E_0}/\partial E_0 = (\partial S_{E_0}/\partial \mu)/(\partial E_0/\partial \mu) = 1/T$. Operaciones directas dan $\mu = 1/kT$, y la distribución de equilibrio se convierte en

$$U_\nu = \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1}, \quad (14)$$

que es precisamente la forma que busca Planck. Una de sus características significativas, señala sin tardar, es que la correspondiente distribución para el campo, $u_\nu = (8\pi\nu^2/c^3)U_\nu$, satisface la ley del desplazamiento de Wien.

De otros aspectos del artículo en el que Planck presentó su primera derivación nos ocuparemos más adelante, tanto al final de este capítulo como en el siguiente; pero antes es preciso considerar la relación entre el argumento anterior y la derivación, más conocida, que preparó para los *Annalen*. En esta última, Planck no introduce la relación *ad hoc* —y por consiguiente poco plausible— $\epsilon = h\nu$ en calidad de hipótesis, sino que desde el principio supone que está manejando resonadores ya en equilibrio con el campo de radiación, y hace valer esa condición en el lugar apropiado de su argumento introduciendo la ley del desplazamiento, ahora no tanto una consecuencia como una condición previa de su derivación. El recuento de estados y la justificación del empleo de la expresión combinatoria, ecuación (8), discurren exactamente igual que antes, porque los argumentos pertinentes se aplican tanto al equilibrio como a distribuciones más generales. Pero ahora, al presuponer el equilibrio, no hay lugar para nuevas maximizaciones. En vez de eso Planck recurre a la ley del desplazamiento para especificar los elementos que aún faltan en su expresión de la entropía. Tanto su ley de distribución como la misteriosa fórmula $\epsilon = h\nu$ emergen de inmediato, esta última como consecuencia ahora de la derivación.

En la nueva prueba de Planck, la ecuación (11) sigue expresando la entropía total de todos los resonadores a todas las frecuencias. Sin embargo, como ahora está estudiando el caso del equilibrio, puede ignorar intercambios entre resonadores a frecuencias distintas y considerar sólo la expresión de la entropía de equilibrio S_{N_ν} de N_ν resonadores a cualquier frecuencia ν ; según la ecuación (11), o por un recuento directo de las complejiones, viene dada por

$$\begin{aligned} S_{N_\nu} &= k\{(N_\nu + P_\nu) \log(N_\nu + P_\nu) - N_\nu \log N_\nu - P_\nu \log P_\nu\} \\ &= kN_\nu \left\{ \left(1 + \frac{U_\nu}{\epsilon_\nu}\right) \log\left(1 + \frac{U_\nu}{\epsilon_\nu}\right) - \frac{U_\nu}{\epsilon_\nu} \log \frac{U_\nu}{\epsilon_\nu} \right\}. \end{aligned}$$

Como Planck demuestra a continuación³², la ley del desplazamiento, aplicada a resonadores, exige que $S = \phi(U/\nu)$, por lo cual, la expresión anterior sólo es compatible con una distribución de equilibrio si ε es proporcional a ν . Imponiendo esta condición en la forma $\varepsilon = h\nu$, eliminando el subíndice ν y dividiendo la ecuación anterior por N se obtiene la entropía S de un solo resonador en equilibrio:

$$S = k \left\{ \left(1 + \frac{U}{h\nu} \right) \log \left(1 + \frac{U}{h\nu} \right) - \frac{U}{h\nu} \log \frac{U}{h\nu} \right\}. \quad (15)$$

Una última aplicación de la relación termodinámica $\partial S/\partial U = 1/T$ da la ley de distribución en la forma de la ecuación (14). Reescrita para la densidad de energía radiante en el campo, se convierte en

$$u_\nu = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \frac{1}{e^{h\nu/kT} - 1}. \quad (16)$$

Fuera de los problemas planteados por la introducción de la relación $\varepsilon = h\nu$, pienso que el argumento de Planck es intachable. Sin embargo, su presentación era por desgracia muy condensada, y correspondientemente oscura su derivación. Cuando Planck escribió en enero de 1901 a los *Annalen*, omitió describir el problema general —distribuir una energía total dada E_0 entre resonadores de diversas frecuencias— que había contemplado en su conferencia de diciembre y que proporcionó la base conceptual para su prueba alternativa. En lugar de eso, postuló primero el equilibrio y abordó inmediatamente el problema de distribuir una energía $E (= NU = P\varepsilon)$ entre N resonadores a una sola frecuencia, señalando que hay exactamente $(N + P - 1)/(N - 1)!P!$ maneras de hacerlo; a partir de ahí el argumento continuaba como antes. En esas circunstancias no es maravilla que sus coetáneos, sobre todo los que no estaban familiarizados con su conferencia de diciembre, encontraran difícil seguir la exposición. Ni tampoco es difícil entender por qué comentaristas recientes, al advertir que Planck trabaja explícitamente con resonadores de una sola frecuencia, han subrayado su evidente omisión al no introducir el recuento de complejiones de Boltzmann-Lorentz, la ecuación (8), ni maximizar el resultado variando las w_k . El artículo de Planck para los *Annalen* sólo cobra un sentido conceptual claro al yuxtaponerlo sistemáticamente a la conferencia de diciembre, ignorada a su vez con demasiada ligereza por su carácter incompleto.

Planck publicó a lo largo de 1901 algunos otros artículos sobre su teoría del cuerpo negro, pero ninguno de ellos repite, salvo en referencias breves, ninguna de las derivaciones de su ley de la ra-

diación. A partir de entonces no volvió a publicar nada sobre el problema del cuerpo negro hasta 1906, año en que apareció la primera edición de sus *Lecciones*, donde no se menciona siquiera la primera derivación, por razones que veremos en el capítulo 5. Lo que hace Planck es presentar de nuevo los elementos del argumento que expusiera en los *Annalen*, pero en un orden distinto y añadiendo los comentarios explicativos que antes faltaban³³. La ley del desplazamiento aparece antes que los cálculos combinatorios, y Planck subraya que su introducción restringe el tratamiento al caso del equilibrio y que en esta restricción se distingue su problema del de Boltzmann. Lo cual no quita para que describa cómo cabría aplicar a su problema el método de Boltzmann de contar complejiones e indica por qué habría entonces que sumar sobre todas las distribuciones de Boltzmann posibles para obtener el número de complejiones que interesa en el problema que tiene en la mente. En lugar de realizar la suma, presenta su propia forma combinatoria —ecuación (8)— como resultado de ella. Estos y otros añadidos al argumento sugieren que cuando Planck escribió las *Lecciones* ya había detectado los problemas que su primera formulación podía presentar a los lectores. Pero lo que no sugieren es que las concepciones sobre las que descansa la derivación habían cambiado. Una derivación coherente de la ley de Planck no exige recurrir al recuento de complejiones de Boltzmann-Lorentz ni a una maximización explícita.

El nuevo *status* de las constantes de radiación

Planck cerró su conferencia de diciembre ante la Sociedad de Física echando una nueva ojeada a las constantes de la ley de radiación y llamando la atención acerca de «una importante consecuencia de la teoría [recién] expuesta, que permite hacer otra contrastación de su admisibilidad»³⁴. Ni en sus anteriores trabajos ni en los de sus contemporáneos había nada que sugiriese la existencia de esa prueba. Planck se tomó su aparición con especial seriedad, como lo atestigua el carácter de sus publicaciones sobre la nueva teoría durante los años 1901 y 1902. Al preparar para los *Annalen* un informe sobre su segunda derivación, reservó los comentarios sobre la nueva e importante consecuencia de su teoría para un artículo especial, suponemos que con la esperanza de llamar tanto más la atención sobre ella³⁵. Más adelante, en ese mismo año, describió con mayor extensión el nuevo resultado, en una contribución a una serie de artículos en honor del físico holandés Johannes Bosscha. Aunque no añadía nada sustancial a los comentarios hechos en los *Annalen* meses atrás

ese mismo año, Planck volvió a publicarlo en 1902 en esta revista de gran difusión³⁶. Estos artículos, con una excepción que comentaremos brevemente en el capítulo siguiente, son los únicos que sobre su nueva teoría Planck publicó entre principios de 1901 y la publicación de sus *Lecciones* en 1906. Fuese por su importancia intrínseca, fuese por su especial atractivo confirmatorio, lo cierto es que Planck cargó más las tintas en la nueva consecuencia de su teoría que en la teoría propiamente dicha.

Para descubrir los motivos de esta peculiar insistencia de Planck es preciso volver brevemente a la ley de distribución de Wien. Cuando Planck anunció por primera vez que había conseguido derivarla, indicó también valores actualizados de las dos constantes que contenía: $a = 4,818 \times 10^{-11}$ grad · seg; $b = 6,885 \times 10^{-27}$ erg · seg³⁷. Al mismo tiempo cayó en un éxtasis desmesurado ante el sistema natural de unidades que su determinación dejaba entrever. Max Thiesen, en el artículo comentado al principio de este capítulo, abundó en lo mismo. La aparición de dos constantes naturales no era, señaló, característica exclusiva de la distribución de Wien. La propia ley del desplazamiento necesitaba de su presencia en cualquier ley de distribución de la radiación que pretendiese ser satisfactoria. Una ley semejante, subrayaba Thiesen, ha de poder expresarse mediante una forma conocida que entrañe una función arbitraria Ψ de un único argumento λT . Una de las constantes sería necesaria para determinar la amplitud de Ψ , la otra —«puesto que Ψ , como se echa de ver, no puede ser una simple potencia [de su argumento]»³⁸— para hacer que el argumento del término exponencial sea adimensional. Por eso no había nada de sorprendente ni en la reaparición de dos constantes en la ley de distribución que Planck anunció en octubre, ni en los valores que les atribuyó al derivar la ley en diciembre: $k = 1,364 \times 10^{-16}$ erg/grad; $b = 6,55 \times 10^{-27}$ erg · seg. Para que la ley de Planck coincidiese con la de Wien en el límite de altas frecuencias, el valor de h tendría que ser muy próximo al de b , y el de h/k al de a . El hecho de que los valores comunicados fuesen sólo próximos pero no idénticos se debe, en parte, a que Planck utilizó los datos más recientes de Lummer y Pringsheim, y en parte también al diferente comportamiento de las dos leyes de distribución en la región a la que se aplicaban los datos³⁹.

Lo que sí era en extremo sorprendente, sin embargo, era el nuevo significado que cobraban estas constantes en virtud del papel de k en la definición combinatoria de Boltzmann de la entropía. El propio Boltzmann no había introducido ninguna constante parecida, pero había comparado, para un gas monoatómico perfecto en equilibrio, el valor de su medida de permutabilidad Ω con el de la entropía termo-

dinámica $\int dQ/T$ ⁴⁰. Planck reescribió las relaciones así obtenidas en la forma $S = \omega R \log Z_0$, donde Z_0 es el número de permutaciones del gas en equilibrio, R la constante universal de los gases, y ω la razón entre el peso de una molécula y el de un mol del gas en cuestión, el recíproco del número de Avogadro. Si este gas estuviese en equilibrio con la radiación, la entropía total del sistema, demostró luego Planck, sólo podría ser la suma de la entropía de sus partes si la constante de radiación k fuese igual a ωR . Como R era bien conocida, la anterior relación le permitió calcular ω , y a partir de ahí el número de Loschmidt y la carga electrónica. Los valores que obtuvo eran comparables a las estimaciones existentes y, suponiendo que su método fuese bueno, estaban determinados con mucha mayor precisión. Para el número de Loschmidt halló el valor $2,76 \times 10^{19}$ moléculas/cm³, que él comparó con una estimación previa de $2,1 \times 10^{19}$; su valor actual es $2,69 \times 10^{19}$. Para la carga electrónica halló $4,69 \times 10^{-10}$ ues, que comparó con estimaciones recientes de $1,29 \times 10^{-10}$ y $6,5 \times 10^{-10}$; su valor actual es $4,803 \times 10^{-10}$.

Planck terminó su conferencia urgiendo a contrastar sus nuevos valores por medios más directos; pero los experimentos que él pedía tardaron en llegar. Ernest Rutherford (1871-1937) es el único científico del que se sabe fue atraído a «la idea general de un cuanto de acción» por la gran precisión de los cálculos de Planck. Aunque su interés resultó luego trascendental (le permitió «contemplar con ecuanimidad e incluso alentar el intrépido uso de la teoría cuántica por el profesor Bohr para explicar los orígenes de los espectros»), era evidente que en eso estaba solo ⁴¹. Cuando nuevas mediciones de la carga electrónica demostraron inequívocamente la exactitud de la predicción de Planck, su teoría se había ganado ya una aceptación muy amplia por otros derroteros.

Con todo, no era su exactitud lo que hacía que la nueva consecuencia de la teoría de Planck fuese impresionante: era más bien el hecho de que hubiese obtenido siquiera resultados en este campo. Aparentemente sin proponérselo, Planck había logrado un nexo cuantitativo y concreto entre la teoría electromagnética y las propiedades de los electrones y átomos. Hacia finales del siglo pasado y principios del presente la búsqueda de nexos como ese era un empeño central en el área quizá más activa, apasionante y problemática de la investigación física, porque durante una generación la relación entre la electrodinámica y la mecánica se había tornado cada vez más problemática. La teoría de Maxwell, que era casi universalmente aceptada a finales del siglo XIX, no ofrecía ningún lugar claro por donde introducir ni la materia ni la carga discreta. Muchos físicos esperaban que la brecha —agrandada y ahondada por el descubri-

miento del electrón en la década de los noventa— quedaría cerrada por el diseño de un adecuado modelo mecánico del éter. Un éter mecánico interaccionaría, por su propia naturaleza, con las moléculas ordinarias, y sus desplazamientos constituirían el campo electromagnético; pero el frustrante resultado de los esfuerzos denodados por diseñar modelos del éter había llevado a otros a dudar de que ninguna teoría mecánica triunfase jamás. Una serie de físicos, capitaneados por H. A. Lorentz, confiaban en reducir en último término la materia y la mecánica a la electrodinámica, dentro de lo que con creciente frecuencia dieron en llamar «la visión electromagnética de la naturaleza»⁴².

Aunque Planck no publicó nada sobre estos temas hasta que, después de 1905, empezó a ocuparse de la teoría especial de la relatividad, era muy consciente de ellos. Desde el comienzo de su carrera la mecánica había sido para él una ciencia modelo. A partir de 1894 se había ocupado también de la teoría electromagnética, y hacia finales de 1898 intercambiaba ya largas cartas con Lorentz sobre el tema, versando principalmente sobre el arrastre del éter, considerado en relación con los experimentos de Fizeau y de Michelson-Morley. Las cuestiones relativas a la interacción entre éter y materia aparecen repetidas veces, y Planck se muestra dispuesto a contemplar posibilidades como la de que el éter esté sometido a atracción gravitatoria. Sin embargo, está convencido de que «no hay base para atribuir las propiedades de la materia ponderable al éter óptico, porque éste difiere de aquélla en sus características más esenciales»⁴³. ¿Cómo explicar entonces la interacción?

Los comentarios de esta especie no son ni mucho menos exclusivos de Planck. Las cartas a Lorentz sugieren el contexto en el que hay que contemplar su respuesta al inesperado descubrimiento de que los experimentos sobre radiación podían suministrar constantes relativas a la materia y a la carga. Aunque la entrada conjunta de la constante h en los reinos divergentes de la mecánica y de la radiación no proporcionaba ningún puente conceptual entre ambos, no dejaba de ser un indicio, no por chocante menos concreto, de la dirección en que había que buscar ese puente. Y como en ese indicio intervenían además las constantes naturales universales que Planck tanto había encarecido un año antes, no es de extrañar el placer y convicción que suscitó su descubrimiento; daba a entender que Planck había encontrado algo más importante y fundamental que una simple derivación de su ley de distribución.

Planck tenía un hijo, Erwin, que contaba siete años a finales de 1900 y que, ya de mayor, relató, en dos ocasiones como mínimo, un paseo memorable que dio con su padre aproximadamente hacia el

cambio de siglo. Dice que en aquella ocasión su padre le comunicó que acababa de hacer el mayor descubrimiento de física desde Newton. Los detalles de la historia puede que sean retrospectivos —acaso Planck sólo dijera que estaba en la pista de ese descubrimiento—, pero es probable que la conversación, u otra parecida, tuviese efectivamente lugar^{44†}. De ser así, es casi seguro que el descubrimiento a que se refería Planck era el descubrimiento de las características especiales de la constante k . Ningún otro acontecimiento de su carrera científica ofrece una base tan firme para la afirmación de que su investigación había proporcionado o podría proporcionar una ojeada, hasta entonces vetada, a los entresijos más íntimos de la naturaleza. Su intento de explicar la irreversibilidad sin utilizar supuestos especiales estaba abandonado; su ley de la radiación había aún que contrastarla seriamente; su derivación de dicha ley permanecía firmemente dentro de la tradición clásica, tema que exploraremos más a fondo en el siguiente capítulo. Hasta que otros intervinieron en 1906 (para entonces Erwin tenía trece años, un intervalo evolutivo que probablemente habría recordado), ni la ley ni su derivación proporcionaban base alguna para reivindicar una innovación fundamental. El papel conjunto de la constante k prometía al menos tal resultado, y no sé de ningún otro aspecto de la obra de Planck del que cupiese decir lo propio.

Capítulo 5

LOS FUNDAMENTOS DE LA TEORÍA DE LA RADIACION DE PLANCK, 1901-1906

Lo logrado por Planck en los cuatro meses cortos que van desde finales de septiembre de 1900 a principios de enero de 1901 presagia un giro en la evolución de la física. Durante los diez años que siguieron al descubrimiento de su ley de distribución, las pruebas experimentales, cada vez mejores, no dejaron de confirmarla¹. Simultáneamente, los intentos de demostrar la ley sin recurrir a la extraña relación $\epsilon = h\nu$ resultaron sistemáticamente infructuosos, al igual que los de derivar el elemento de energía fijo a partir de principios clásicos. Desde 1905, los nuevos análisis y aplicaciones de la teoría de Planck fueron restringiendo poco a poco las maneras de interpretar la relación $\epsilon = h\nu$, resaltando cada vez más su incompatibilidad con la teoría clásica. Aprovechando la ventaja que confiere la mirada retrospectiva, es claro que no se podía haber dado marcha atrás. La asimilación de los artículos examinados en el capítulo anterior requería una reconstrucción fundamental de las teorías establecidas.

Sin embargo, las bases para hacer semejante evaluación no existían aún en 1901, y la teoría de Planck tampoco había tomado por entonces una forma que la pusiera en conflicto explícito con ideas más antiguas, de manera que para ver cómo los hallazgos finiseculares de Planck llegaron a imponer un giro es preciso preguntar primero cómo interpretaron Planck y otros lo que éste había hecho en sus artículos de derivación, y en segundo lugar qué fue lo que cambió sus interpretaciones iniciales. Dado que las reacciones de terceros fueron muy contadas y, con una posible excepción, de escasa impor-

tancia antes de 1905, la mayor parte de este capítulo se limita a examinar cómo interpretó Planck sus resultados durante el período que termina con la publicación de sus *Lecciones sobre la teoría de la radiación térmica* en 1906. Requisito previo es reprimir las abundantes asociaciones que la simple visión de la constante h de Planck y del elemento de energía $h\nu$ suscita hoy inevitablemente.

La continuidad de la teoría de Planck, 1894-1906

Obsérvese, antes que nada, la relación entre los primeros artículos de derivación de Planck y la teoría clásica de la radiación del cuerpo negro que aquél había elaborado, hasta una conclusión aparentemente feliz, entre 1894 y finales de 1899. Cuando en 1899 Planck resumió para los *Annalen* el resultado de su anterior investigación, reconoció que su teoría era esencialmente incompleta en un aspecto: carecía de una prueba de la unicidad de la función que había «definido» como entropía del resonador. En marzo de 1900, con la ley de Wien en duda, intentó salvar esta brecha con el argumento que desembocó en la ecuación (4-5), $\partial^2 S / \partial U^2 = -\alpha / U$, de la cual se seguía la ley de Wien. Al presentar su otra ley de distribución en octubre, subrayó que ese argumento era la única parte de su trabajo previo que había que dejar ahora a un lado, reintroduciendo así la brecha que en apariencia había salvado en marzo. Los nuevos artículos de derivación combinatorios que presentó en diciembre y enero proporcionaban un nuevo medio de salvarla, porque su producto era una función de entropía única $S(U)$ a la que cabía volver a aplicar su antigua teoría. Eso es lo que, desde 1901 hasta 1906, Planck y la mayoría de los lectores pensaban que era el papel de su argumento combinatorio: sustituir la deficiente prueba de unicidad de marzo de 1900. Aunque la teoría de la radiación de Planck planteaba problemas que requerían solución, no parecía que pusiesen en peligro la integridad de su anterior trabajo, y no digamos la de la física clásica.

El último de los artículos que Planck preparó para los *Annalen* en 1901 indica claramente que él mismo veía así las novedades introducidas en sus artículos de derivación de diciembre y enero. Su título era «Sobre los procesos de radiación irreversibles», al cual añadió entre paréntesis la palabra «Apéndice»²; la referencia inicial era al artículo sumario que, con el mismo título, había publicado en los *Annalen* a principios de 1900; tras un enunciado inicial del propósito del trabajo, tanto las fórmulas como los párrafos iban numerados de tal modo que el nuevo artículo fuese extensión y conti-

nuación directas del antiguo. Los comentarios introductorios de Planck recuerdan al lector que en origen él había definido la entropía como una función que conducía a la ley de Wien. Reconocía que su creencia de que esa función era única se había revelado infundada, pero aun así reiteró la convicción de que un examen de «el proceso de radiación más general posible», sólo sería compatible con una forma de la función de entropía. Esa manera de hallar una forma única, proseguía, no parecía viable «en el estado actual de los conocimientos»; pero para demostrar la irreversibilidad no hacía falta más que probar que un candidato dado a la función de entropía cambia irreversiblemente con el tiempo. A continuación Planck remitía al artículo de derivación que había enviado a los *Annalen* en enero, para una función de entropía que «parece ser compatible con los hechos determinados hasta la fecha por los experimentos»³. La función, en la forma que convenía a un único resonador, era

$$S = k \left\{ \left(1 + \frac{U}{h\nu} \right) \log \left(1 + \frac{U}{h\nu} \right) - \frac{U}{h\nu} \log \frac{U}{h\nu} \right\},$$

Planck procedió inmediatamente a demostrar (pero ahora en los párrafos numerados para continuar su anterior artículo, a cuyos resultados remitía regularmente) que la correspondiente entropía total S_t tiene que satisfacer $dS_t/dt \geq 0$. La función de entropía que había derivado a partir de técnicas combinatorias quedaba así completamente asimilada a la teoría de la radiación que elaborara antes del cambio de siglo.

Dos aspectos de las subsiguientes publicaciones de Planck sobre la teoría del cuerpo negro hacen que esa asimilación sea especialmente impresionante. En primer lugar, no hay ninguna hasta 1906. El artículo que acabamos de comentar, enviado a mediados de octubre de 1901, es el último, o el penúltimo, que Planck preparó sobre este tema antes de publicar las *Lecciones*. La inserción de la nueva función de entropía en su antigua teoría marcó, en un sentido que exploraremos más adelante, el feliz término de la investigación que había comenzado en 1894. Para entonces estaba en condiciones de abordar otros temas, y los abordó; pero veremos que el más importante de entre los que eligió tiene mucho que ver con lo que, según él, era el enigma planteado todavía por su teoría. En segundo lugar, cuando Planck volvió a publicar sobre la teoría del cuerpo negro, el volumen que sacó a la luz era básicamente una versión ampliada, autónoma y muy clarificada de los materiales que había enviado a los *Annalen* entre finales de 1899 y últimos de 1901.

De los cinco capítulos de las *Lecciones*, el primero, titulado «Fundamentos y definiciones», es una descripción elemental de la radiación del cuerpo negro y de la ley de Kirchhoff. El segundo, «Consecuencias de la electrodinámica y la termodinámica», comienza con las ecuaciones de Maxwell y, a partir de ellas, junto con la termodinámica, deriva la presión de la radiación y las leyes de Stefan-Boltzmann y del desplazamiento de Wien. Escrita esta última en la forma $u = (\nu^3/c^3)F(T/\nu)$, donde u es la densidad de energía radiante y F una función desconocida, el capítulo concluye demostrando cómo la entropía, la temperatura y otras magnitudes afines pueden expresarse en términos de la función indeterminada F . Hasta aquí Planck no ha expuesto más que material de fondo, como convendría a un auditorio estudiantil pero no a sus informes de investigación originales. El capítulo 3, «Emisión y absorción de ondas electromagnéticas por un oscilador lineal», presenta resultados que Planck había obtenido por su cuenta, todos ellos anteriores a la derivación de su ley de distribución. Introduce y utiliza el concepto de un resonador amortiguado en interacción con el campo para derivar ecuaciones de equilibrio adecuadas, entre ellas la relación fundamental $u = (8\pi\nu^2/c^3)U$. La ley del desplazamiento aparece reescrita en la forma especial $S = H(U/\nu)$, a la que en lo sucesivo recurre repetidamente. La combinatoria aparece por primera y última vez en el capítulo siguiente, titulado «Entropía y probabilidad», donde Planck presenta una versión ampliada y mucho más clara de su segunda derivación combinatoria, fijando al fin la forma de la función desconocida F . Una vez determinada esta función, Planck, en el capítulo final, «Procesos de radiación irreversibles», vuelve al único elemento de su teoría pre-1900 aún no introducido. Allí elabora versiones de las ecuaciones electromagnéticas del tercer capítulo para el caso de no equilibrio, aplica a aquéllas el concepto de radiación natural y obtiene una prueba, como la enviada a los *Annalen* en octubre de 1901, de su teorema de H electromagnético: la entropía sólo puede aumentar con el tiempo.

La estructura del argumento de Planck ganará en significado cuando, al final de este libro, comparemos la primera edición de sus *Lecciones* con las muy diferentes ediciones revisadas de 1913 y 1921; pero su núcleo central está ya claro. En 1906, cuando Planck publicó la primera exposición completa y madura de su teoría de la radiación térmica, esa teoría incluía aún todos los elementos principales elaborados en el programa de investigación que había seguido desde 1894 hasta 1901; además aparecían en el texto en un orden muy parecido, y al servicio de las mismas funciones para las que en origen habían

sido creados. Exceptuando la importancia que confirieron a las constantes de radiación, los acontecimientos de finales de 1900 no habían modificado perceptiblemente la visión que tenía Planck de la teoría elaborada en años anteriores.

La autobiografía y el orgullo de autoría no bastan para explicar la posición central que ocupan los logros precombinatorios de Planck en las *Lecciones*. Son parte integral de un argumento sostenido y coherente; Planck los necesitaba, tanto por razones obvias como sutiles. El recurso a la combinatoria proporcionaba únicamente información sobre la distribución de equilibrio de la energía del *resonador* con la frecuencia. Lo que a Planck le había interesado, y le seguía interesando, era la *radiación*. Sus resonadores eran entidades imaginarias, no susceptibles de investigación experimental. El introducirlos no era más que un artificio para llevar la radiación al equilibrio, y venía justificado, no por el conocimiento de los procesos físicos involucrados, sino por la ley de Kirchhoff, según la cual el campo de equilibrio era independiente del material que lo producía. Antes de poder dar a sus argumentos combinatorios el uso pretendido o incluso cualquier otro, Planck tendría que convertir la energía del resonador en energía del campo, por medio del factor de proporcionalidad $8\pi\nu^2/c^3$ que había derivado de las ecuaciones de Maxwell. Aunque el uso de estas ecuaciones y de ese factor no tardaría en revelarse incoherente en la teoría de Planck, a veces incluso motivo para rechazarla, ni Planck ni la mayoría de sus primeros lectores veían en ello ningún problema. Las ecuaciones de Maxwell, introducidas al comienzo del libro, seguían siendo básicas hasta el final. Sin ellas Planck no podría haber tratado la interacción entre campo y resonadores, ni atribuido una entropía específica al campo, ni obtenido un teorema de H electromagnético, presentado éste en 1906 como el resultado cumbre de su libro, pero abandonado poco después. La cuestión no es que Planck necesitara utilizar las ecuaciones de Maxwell, sino que a todas luces no veía el mínimo inconveniente en hacerlo.

En cualquier caso, la necesidad que tenía Planck de los conceptos de la electrodinámica clásica no se limitaba a aquellos puntos en que su argumento requería obtener nexos cuantitativos entre el comportamiento de los resonadores y el del campo: también desempeñan un papel cualitativo indispensable dentro de su argumento combinatorio. En la teoría de los gases, independientemente de que uno la enfoque a través del teorema de H o de la combinatoria, es sólo una colección de partículas semejantes lo que viene caracterizado por la entropía; atribuir un valor de esa función termodinámica a una sola

partícula carece de sentido. Por otra parte, el problema de la radiación requiere sólo un resonador a cada frecuencia; si hay varios, cada uno de ellos ha de estar en equilibrio con el campo. Las antiguas investigaciones de Planck se habían ocupado exclusivamente del caso de un solo resonador. Cuando en marzo de 1900 estudió por primera vez un problema en el que intervenían n resonadores con la misma frecuencia, Wien le había urgido de inmediato a demostrar que el resultado obtenido podía aplicarse también a un solo resonador⁴. El desafío seguía vigente a finales del año, cuando Planck, al utilizar la combinatoria, necesitó otra vez echar mano del caso de múltiples resonadores. El argumento combinatorio, por sí solo, conducía únicamente a la ecuación (4-12) para la entropía de una colección de N resonadores. Para poder utilizar ese resultado, Planck tenía que obtener primero una fórmula de la entropía de un solo resonador, la ecuación (4-15). Y de este paso no había precedente ni en la obra de Boltzmann ni en ningún otro lado. ¿Qué podía entenderse por la entropía de un solo resonador?

Planck se refirió directamente al problema en el segundo párrafo de su conferencia de diciembre de 1900 ante la Sociedad de Física:

Entropía significa desorden, y este desorden creía yo tener que detectarlo en la irregularidad con que las vibraciones de un resonador cambian de amplitud y de fase aun en un campo de radiación estacionario. ... Por tanto, la energía constante de un resonador vibrante estacionario hay que concebirla sencillamente como un promedio temporal, o *lo que viene a ser lo mismo*, como la media momentánea de la energía de un gran número de resonadores idénticos que están suficientemente separados en ese campo estacionario como para no poderse influir recíprocamente⁵.

El mismo análisis se repite al principio de la segunda derivación de Planck, donde precede inmediatamente a la cláusula, apropiada pero confusa, «la entropía S_N es una consecuencia del desorden con que la energía total U_N está distribuida entre los resonadores individuales»⁶. Luego vuelve a aparecer en las *Lecciones*, donde cobra un significado adicional porque la explicación se hace a base de las componentes independientes en el desarrollo de Fourier de la amplitud de un resonador amortiguado:

Son, por tanto, estas numerosas vibraciones parciales independientes las que desempeñan el mismo papel, respecto al desorden elemental, que desempeñan en un gas las numerosas moléculas en constante movimiento interpenetrante. Así como uno no puede hablar de la entropía finita de un gas si ... la velocidad de todas sus moléculas es de algún modo ordenada, tampoco un resonador posee una entropía finita si sus vibraciones son simplemente periódicas o siguen alguna

ley determinada que regule todos los detalles [de su movimiento]... En resumen, para la vibración térmica de un resonador el desorden es temporal, mientras que para los movimientos moleculares de un gas es espacial. Sin embargo, de cara al cálculo de la entropía, la diferencia resulta ser menos importante de lo que pudiera parecer a simple vista; porque puede eliminarse mediante una simple observación [la equivalencia de las medias espacial y temporal] que también constituye un avance desde el punto de vista del tratamiento uniforme ⁷.

Ambos pasajes, pero más explícitamente el segundo, indican hasta qué punto los conceptos en que se basa la teoría combinatoria de Planck siguen siendo, aun en 1906, los mismos con los que había iniciado su investigación más de diez años atrás. Las vibraciones de un solo resonador amortiguado, interaccionando con un campo arbitrario, vienen descritas todavía por una serie de Fourier que gobierna la variación continua de su amplitud y de su fase con el tiempo. En semejantes circunstancias, la media temporal de su energía puede calcularse mediante técnicas conocidas, presumiblemente aquellas que Planck elaborara tanto en sus artículos anteriores a 1900 como más tarde en las *Lecciones* ⁸¹. Si la definición combinatoria de la entropía puede aplicarse al problema de la radiación, es sólo porque aquel promedio coincide con la energía media de una colección de N resonadores independientes en un solo instante de tiempo. En las *Leciones*, lo mismo que en los artículos escritos seis años antes, la concepción que tiene Planck de su teoría sigue siendo clásica.

Planck había reconocido todos estos aspectos de su teoría cuando en 1900 y 1901 presentó sus primeros artículos combinatorios. Sin embargo, en las *Lecciones* observó además una consecuencia que quizá no hubiese visto en aquel momento y que explica lo que de otra manera podría pasar por rarezas de su libro. Inmediatamente después del pasaje que acabamos de citar, Planck señala que, en ausencia de equilibrio, la media temporal de la energía de un resonador concreto no tiene por qué ser igual —y en general no lo será— a la media espacial de la energía de todos los resonadores con la misma frecuencia. El equilibrio es, por tanto, una «condición previa necesaria» de todo su enfoque combinatorio. Las expresiones combinatorias que representen estados de no equilibrio (entre ellas las de su conferencia de 1900 ante la Sociedad de Física) quedan por consiguiente prohibidas, junto con los argumentos que demuestren la irreversibilidad recurriendo a transiciones desde estados menos probables a otros más probables. Planck no volvería a introducirlos hasta después de abandonar la base inicialmente clásica de su teoría; simultáneamente abandonaría el término de amortiguamiento en la ecuación del resonador y eliminaría del texto su teorema de H electromagnético.

La radiación natural y los estados equiprobables

Un ejemplo más de la íntima imbricación de los primeros aspectos electromagnéticos del trabajo de Planck, por un lado, y los subsiguientes aspectos combinatorios, por otro, es que sigue haciendo importante uso del concepto de la radiación natural. Introducido en origen como condición sobre las amplitudes y fases de la radiación electromagnética permisible, también es básico, desde un principio, para justificar su manera de elegir y contar las complejiones. Al principio de su conferencia de diciembre ante la Sociedad de Física Planck señaló que para derivar su ley de distribución «sólo es necesario dar una interpretación algo más amplia a la hipótesis de la “radiación natural” que introduje en la teoría electromagnética»⁹. Lo que en ese momento tenía en la mente comienza a emerger, junto con otros elementos de información significativos, hacia el final del artículo, donde comenta «la cuestión de la necesidad de la derivación dada.» Descansa, dice Planck, en una sola proposición, que puede dividirse en dos partes:

1. que la entropía del sistema en un estado dado es proporcional al logaritmo de la probabilidad de ese estado, y 2. que la probabilidad de cualquiera de esos estados es proporcional al número de complejiones que le corresponden, o dicho con otras palabras, que cualquier complejión es igual de probable que cualquier otra. La 1.^a proposición, aplicada a procesos de radiación, equivale probablemente a una definición de la probabilidad de un estado, porque para la radiación no poseemos otro medio de definir la probabilidad que el de determinar la entropía. Aquí yace una de las diferencias decisivas con respecto a las circunstancias que imperan en la teoría de los gases. La 2.^a proposición proporciona el núcleo de la teoría que acabamos de elaborar, y su demostración, en fin de cuentas, no pueden suministrarla más que los experimentos. Cabe también considerarla como una versión más precisa de mi hipótesis de la radiación natural, que anteriormente sólo incorporé a la afirmación de que la energía radiante tiene que estar «distribuida irregularmente» por completo entre las vibraciones parciales individuales que la componen¹⁰.

El segundo artículo de Planck sobre su derivación incluye comentarios parecidos, aunque mucho más concisos, que añaden un elemento esencial para comprender la intención del autor. Tras repetir que son los experimentos los que tendrían que determinar la legitimidad de la hipótesis que atribuye igual probabilidad a cada complejión, Planck proseguía así:

Y a la inversa, si los experimentos fallan a favor de la hipótesis, será posible extraer nuevas conclusiones acerca de la especial naturaleza de las vibraciones

del resonador, es decir, utilizando palabras de J. v. Kries, acerca del carácter de «las regiones elementales indistinguibles, comparables en sus magnitudes», que aparecen en el problema [de la radiación] ¹¹.

Para desvelar el punto de vista que se oculta tras estos pasajes, comencemos por observar que no hay nada nuevo en el hecho de utilizar una definición con el fin de proporcionar una hipótesis que es necesaria para completar argumentos estadísticos. El propio Boltzmann había introducido el desorden molecular como la condición que han de satisfacer las moléculas para que fuese viable uno de los pasos de su derivación de la tasa de colisiones entre partículas del gas ¹². Planck había definido la radiación natural del mismo modo, es decir, por medio de una condición matemática que tienen que satisfacer las componentes de Fourier del campo para permitir la derivación de su teorema de H ¹³. En esas circunstancias, no pudo sorprenderse al descubrir que su argumento combinatorio exigía recurrir a un expediente parecido.

Con todo —y esto también lo vio Planck—, su nueva utilización de la radiación natural distinguía en un aspecto su argumento del de Boltzmann. Aunque Boltzmann había necesitado del desorden molecular para derivar el teorema de H en los gases, no había hecho falta ninguna hipótesis ni remotamente parecida para completar su derivación combinatoria, sino que había recurrido —bien que intuitiva e imperfectamente— al teorema de Liouville o a la teoría de colisiones con el fin de justificar el enunciado de que cualquier molécula tenía la misma probabilidad de encontrarse en volúmenes iguales del espacio de fases o de velocidades ¹⁴. Planck, al estudiar resonadores en interacción con la radiación, no tenía acceso a ningún teorema parecido; en eso pensaba cuando, en la primera de las citas anteriores, escribió: «para la radiación no poseemos ningún otro medio de definir la probabilidad que el de determinar la entropía. Aquí yace una de las diferencias decisivas con respecto a las circunstancias que imperan en la teoría de los gases». Sin embargo, a falta de un sustituto del teorema de Liouville, las configuraciones equiprobables no podían especificarse *a priori*. La justificación última de cualquier elección concreta tenía que venir inevitablemente de los experimentos.

El punto anterior tiene su reverso, que Planck explicita en el segundo de los pasajes antes citados. La confirmación experimental de la ley que había deducido tenía que proporcionar información acerca de «la especial naturaleza de las vibraciones del resonador». Para ser más precisos, la confirmación experimental tiene que dar información acerca de la probabilidad relativa ¹⁵¹ de los distintos conjuntos posibles de coeficientes de la serie de Fourier que especi-

fica el cambio de configuración del resonador con el tiempo. Esta última característica es naturalmente la que convierte la «definición» planckiana de probabilidad en una versión refinada de su concepto de la radiación natural. Un enunciado acerca de la probabilidad relativa de diferentes conjuntos de coeficientes de Fourier es una hipótesis sobre la frecuencia relativa con que determinadas clases de movimientos del resonador ocurren en la naturaleza; por tanto, un enunciado básicamente de la misma especie que el que Planck utilizara para introducir antes la radiación natural.

Los primeros artículos de derivación de Planck, de los que están tomadas las anteriores citas, iban naturalmente dirigidos a un auditorio familiarizado con uno o más de los amplios análisis de la radiación natural que había presentado desde 1898. A un auditorio que, carente de esos conocimientos de fondo, se acercara ahora a esos artículos en busca de la teoría cuántica, los comentarios de Planck sobre el tema tenían por fuerza que resultarle crípticos. Pero la radiación natural desempeña también un papel principal en el capítulo «Entropía y probabilidad» de las *Lecciones*, donde Planck reelabora ampliamente sus ideas a partir de primeros principios; también allí emerge como una hipótesis física sobre la distribución de microestados, y su cometido es el de permitir dar una definición de probabilidad y, por tanto, una derivación del segundo principio. Además, en las *Lecciones* Planck extiende a los gases el argumento que había elaborado cinco años antes para la radiación. No se hace allí referencia a la posibilidad de utilizar el teorema de Liouville en el caso mecánico, ni a la correspondiente «diferencia decisiva» entre la teoría de los gases y la de la radiación. Ambas teorías son elaboradas en paralelo; las distribuciones equiprobables son especificadas en ambos casos por un *fiat*; la justificación que proporciona la radiación natural para el caso del cuerpo negro la suministra el desorden molecular para los gases^{16t}.

El cuarto capítulo de Planck, «Entropía y probabilidad», comienza presentando la misma paradoja con que empezaba en 1897 su famosa serie quintipartita «Sobre procesos de radiación irreversibles»:

Puesto que las ecuaciones del campo electromagnético, junto con condiciones iniciales y de contorno, determinan inequívocamente el transcurso temporal de un proceso electromagnético, las consideraciones que [como la probabilidad] caen fuera de las ecuaciones del campo parecen en principio injustificadas y en cualquier caso dispensables. Esto es, o bien conducen al mismo resultado que las ecuaciones del campo, y en ese caso son superfluas, o bien conducen a resultados diferentes, y entonces son erróneas¹⁷.

Para eludir «este dilema evidentemente inerradicable» Planck recapitula el argumento que había elaborado en su teorema de H electromagnético en 1899. El tratamiento electromagnético completo de cualquier problema exige especificar, como condiciones iniciales, las amplitudes y fases de todas las componentes de Fourier del campo. Los datos experimentales no permiten, sin embargo, una especificación tan completa; al contrario, se comprueba que casi todas las elecciones posibles de amplitud y fase conducen a los mismos valores de las magnitudes que pueden determinarse experimentalmente. Tan sólo una minúscula fracción de las posibles condiciones de contorno llevan a otros resultados, por ejemplo a la absorción continua de energía incidente sin rerradiación o incluso a una absorción negativa¹⁸. La teoría de los gases, subraya Planck, presenta la misma paradoja y conduce a las mismas clases de casos excepcionales que violarían la termodinámica.

Como resultado de ello, y a menos que uno esté dispuesto a renunciar al intento de aprehender mecánica o electrodinámicamente la termodinámica, sólo resta una posibilidad: introducir una hipótesis especial que restrinja las condiciones iniciales y de contorno, de manera que las ecuaciones de la mecánica o de la electrodinámica conduzcan a resultados únicos que concuerden con los experimentos¹⁹.

Esa hipótesis especial (Planck dice que «cumplirá enteramente su propósito si se limita a decir que estos casos extraordinarios... no ocurren»²⁰) es, no hace falta decirlo, el desorden molecular en la mecánica o la radiación natural en la electrodinámica. Si no se cumple, queda violado el segundo principio, y los conceptos de entropía y temperatura pierden su significado.

Todo esto es de sobra conocido. Boltzmann había dicho casi lo mismo en el volumen 1 de la *Teoría de los gases* y Planck había expresado exactamente lo propio en artículos publicados en 1898 y 1899. Pero ambos estaban sentando allí las bases para un teorema de H , mientras que lo que intenta ahora Planck es proporcionar una base para derivaciones combinatorias. El pasaje en que lo formula es críptico, incompleto y muy probablemente incompletable, mas no deja lugar a dudas acerca de su intención. Al mismo tiempo muestra hasta dónde ha avanzado desde finales de los años noventa y lo cerca que sigue estando de la posición que mantenía en aquel entonces.

¿Qué magnitudes mecánicas o electrodinámicas representarán ahora, sin embargo, la entropía de un estado? Evidentemente [!], la magnitud en cuestión está relacionada de algún modo con la «probabilidad» del estado. Porque, dado

que el desorden elemental y la falta de cualquier control sobre los microestados individuales [*der Mangel jeglicher Einzelkontrolle*] pertenecen a la esencia de la entropía, sólo las consideraciones combinatorias y probabilísticas ofrecen el punto de acceso preciso para calcular su magnitud. Incluso la hipótesis del desorden elemental es en esencia una hipótesis probabilística, porque de un número inmenso de casos igualmente probables extrae un número determinado y los declara inexistentes en la naturaleza ²¹.

Este pensamiento se hace más claro en las páginas siguientes, en las que Planck introduce la relación de Boltzmann entre la entropía de un sistema físico y la probabilidad del correspondiente «estado». Para especificar más esta última noción Planck dice:

Por el «estado» de un sistema físico en un momento dado entendemos la totalidad de todas aquellas magnitudes independientes que determinan unívocamente el transcurso temporal de procesos que tienen lugar en el sistema, en la medida en que éstos sean sometidos a medición. ... En el caso de un gas compuesto de moléculas invariables, por ejemplo, el estado viene determinado por la ley de distribución espacial y de velocidades, es decir por la especificación del número de moléculas cuyas coordenadas y componentes de la velocidad están comprendidas en «intervalos» o «regiones» pequeños. ... Por otro lado [puesto que sólo nos interesan magnitudes accesibles a la observación], la caracterización de un estado no nos exige dar detalles adicionales acerca de las moléculas dentro de regiones elementales individuales. La hipótesis del desorden elemental proporciona lo que falta y garantiza la unicidad del proceso temporal, a pesar de la indeterminación mecánica [de las «condiciones iniciales» suministradas al especificar sólo el número de moléculas en cada pequeña región] ²².

Planck ha reconocido —al igual que Boltzmann en 1896, pero ahora de una manera más clara— la diferencia entre la especificación molar y la especificación molecular de los estados. Y, lo mismo que aquél, preserva el segundo principio a base de prohibir la aparición precisamente de aquellas configuraciones moleculares «ordenadas» y especiales (o configuraciones de resonador-y-campo) que conducirían a su violación. Mas, para Planck, la prohibición de semejantes configuraciones se ha convertido de alguna manera en un modo de fijar la probabilidad relativa de los estados restantes. En tales circunstancias, el criterio para una elección adecuada de estados equiprobables sólo puede ser éste: que proporcione regularidades experimentalmente observadas, en primerísimo lugar el segundo principio de la termodinámica: «La decisión acerca de qué hipótesis [relativa a la exclusión de ciertas condiciones iniciales especificadas] preferir sólo puede tomarse contrastando el resultado a que conduce la hipótesis con los teoremas experimentales de la termodinámica» ²³. En resumen, una hipótesis que gobierne la distribución de condiciones ini-

ciales dentro de «intervalos» o «regiones» individuales determina la probabilidad combinatoria y, por tanto, la entropía. De esta última se sigue una ley única de distribución de la energía; por consiguiente, los experimentos ideados para contrastarla también contrastan la restricción hipotética sobre las condiciones iniciales. Ese análisis, elaborado en origen para la radiación, puede también aplicarse al equilibrio en gases.

Los elementos de energía y la discontinuidad de la energía

Como indica su continua insistencia en el estrecho paralelismo entre su teoría y la de Boltzmann, la visión que tenía Planck del problema de la radiación es todavía completamente clásica en sus *Lecciones* de 1906. Es cierto que queda aún por comentar una manera suya, a todas luces más radical, de comprender el elemento de energía $h\nu$; pero lo que llevamos dicho excluye cualquier versión de una ya larga tradición historiográfica. La teoría de la radiación de Planck, tanto en los artículos de derivación originales como, mucho más claramente, en las *Lecciones*, es incompatible con la cuantificación de la energía de los resonadores. Dicha teoría exige efectivamente fijar el tamaño de los pequeños intervalos en que se subdivide el continuo de energía a efectos del cálculo combinatorio, y la restricción a un tamaño fijo constituye el principal aspecto en el que la teoría de Planck diverge de la de Boltzmann. Pero la divergencia, tal y como la desarrolló Planck, no hace que la teoría de la radiación sea menos clásica que la teoría de los gases, porque de suyo no exige que los valores de la energía del resonador se limiten a un conjunto discreto. Al contrario: ya mostramos en este capítulo que cualquier restricción semejante entraría en conflicto con la estructura global y con múltiples detalles del argumento de Planck.

En la teoría de Planck, la emisión y absorción del resonador vienen completamente gobernadas por las ecuaciones de Maxwell. Las variaciones temporales en la energía del resonador están determinadas por las mismas clases de series de Fourier que Planck había utilizado para estos propósitos antes de 1900. El teorema de H de Planck de 1899, presentado en el capítulo final de las *Lecciones* como su logro culminante, también exige esas ecuaciones y series, y hubo que abandonarlo cuando Planck desistió de la continuidad después de 1906. Así, aunque la estructura del continuo de energía viene fijada por el elemento de energía $h\nu$, el movimiento de los resonadores de Planck sigue siendo continuo, tanto dentro de los elementos que constituyen ese continuo como de un elemento al siguiente. Con

una sola excepción confusa que comentaremos más adelante, no hay nada en los artículos publicados por Planck, ni en sus manuscritos, ni en sus fragmentos autobiográficos, que sugiera que la idea de restringir las energías de los resonadores a un conjunto discreto de valores se le hubiese ocurrido, siquiera como posibilidad, hasta que otros se lo hicieron ver en 1906 y años subsiguientes²⁴. Mi tesis no es que Planck pusiera en duda la realidad de la cuantificación, ni que la tuviera por una formalidad a eliminar durante el ulterior desarrollo de su teoría. No; lo que sostengo es que el concepto de una energía restringida del resonador no desempeñó ningún papel en su pensamiento hasta después de escritas sus *Lecciones*. Si se le hubiese pasado por la mente que esa idea era importante para la teoría allí expuesta, ¿podría haber guardado Planck silencio sobre el tema sin pecar de irresponsabilidad?

El tratamiento que da Planck a la radiación natural y al desorden molecular presta un apoyo esencial a esta herejía historiográfica. Esas dos hipótesis especiales son lo que en la teoría de Planck restringe la microdistribución permisible de resonadores entre los intervalos de energía $h\nu$, y de las moléculas entre las celdas $d\omega$ del espacio fásico. Si Planck hubiera querido, habría podido utilizarlas para prohibir que un resonador o una molécula ocupara cualquier parte del interior de estas pequeñas regiones; los resonadores, restringidos así a los puntos extremos de los intervalos en que Planck divide el continuo de energía, sólo podrían tener energías iguales a $n h\nu$. Pero dejando a un lado la improbabilidad de que Planck dejara de mencionar una restricción tan extraña y tan disímil al caso molecular —que evidentemente es análogo—, el texto de las *Lecciones* prohíbe cualquier posibilidad de esa especie. Tras admitir, en las *Lecciones*, la existencia de condiciones iniciales especiales que hay que prohibir porque si no conducirían a fenómenos no observados, como es la absorción negativa, Planck prosigue así:

Sin embargo, si se examina más detenidamente la infinitud de casos diferentes, correspondientes a los distintos valores posibles de C_n y θ_n que son compatibles con una intensidad de radiación dada [observada], y si se comparan los resultados de diversas elecciones, compruébase que una inmensa mayoría de semejantes elecciones conducen por término medio a resultados [experimentales] correspondientes, mientras que aquellas otras que resultan en desviaciones notables son, en comparación, despreciablemente pocas en número²⁵.

Planck vuelve a seguir aquí los pasos de Boltzmann. Algunas condiciones iniciales hay que prohibirlas para garantizar la validez del segundo principio, pero su número es pequeño comparado con el de las condiciones iniciales admisibles. Los estados prohibidos no son,

por tanto, suficientemente numerosos para ocupar todo el interior de una celda, restringiendo los admisibles a su superficie. Salvo casos aislados y raros, los resonadores de Planck, al igual que las moléculas de Boltzmann, han de localizarse en cualquier lugar dentro de las pequeñas celdas o intervalos de energía necesarios para los cálculos combinatorios.

¿Cómo pudo nadie encontrar entonces la cuantificación de la energía en los primeros análisis que hizo Planck de su ley del cuerpo negro? Parte de la respuesta es que la primera edición de las *Lecciones*, que todavía sigue siendo la única fuente no ambigua de su posición, fue desplazada rápidamente, a partir de 1913, por una serie de ediciones más conocidas en las que la cuantificación sí desempeña un papel central; porque durante más de sesenta años la versión original de Planck no fue leída sino por algún que otro historiador. Mucho más frecuentados han sido sus primeros artículos de derivación, la fuente más antigua de las innovaciones de donde surgió la cuantificación de la energía. Pero dichos artículos son muy breves y, en algunos aspectos, oscuros, de suerte que los lectores, que sabían de antemano lo que venía después, saltaban a las versiones posteriores de la teoría del cuerpo negro, sin percatarse de que entremedias había una brecha. De esa ligereza no sólo es responsable el factor oscuridad. Antes de aparecer por primera vez las *Lecciones*, hubo dos contemporáneos de Planck —para quienes no valen ninguna de las consideraciones anteriores— que hicieron una lectura equivocada, aunque no de manera independiente, de sus primeros artículos de derivación. Estas lecturas erróneas tienen otra fuente, y su existencia ayuda también a explicar lo que ha ocurrido desde los tiempos de Planck. Dos aspectos técnicos de su presentación sugieren efectivamente una cuantificación de la energía; del primero cabe deshacerse fácilmente, y en cualquier caso no es probable que influyera en sus contemporáneos²⁶; el segundo es profundo y requiere una explicación detallada.

Aunque Planck nunca iguala —ni en los artículos de derivación ni en las *Lecciones*— la energía de un único resonador a un múltiplo entero de $h\nu$, escribe repetidas veces expresiones como $U_N = Ph\nu$, siendo P un entero. Pero en tales expresiones U_N es la energía total de N resonadores; restringirla a múltiplos enteros de $h\nu$ no impone ninguna restricción semejante a la energía de un resonador aislado, que puede seguir variando continuamente. Es más, la subdivisión que hace Planck de la energía *total* en un número entero de elementos finitos iguales está cortada según el patrón de Boltzmann. Si bien es cierto que el tamaño del elemento utilizado por este último no estaba unívocamente fijado, no podía tender continuamente a cero, por-

que se le exigía que fuese suficientemente grande para contener muchas moléculas. Si la cuantificación es la subdivisión de la energía total en partes finitas, entonces su autor es Boltzmann.

Un segundo aspecto de la presentación de Planck plantea dificultades más básicas. Planck describió, en sus dos primeros artículos de derivación, el problema que había que resolver *en route* hacia su forma combinatoria como «la distribución de los P elementos de energía entre los N resonadores». Cada distribución era para él una «compleción», y aclaró lo que entendía por este término con un ejemplo en el que siete elementos se asignaban al primer resonador, 38 al segundo, etc., hasta un total de 10 resonadores y 100 elementos. Al introducir luego su forma combinatoria, Planck la describió como «el número de todas las compleciones posibles»²⁷. Si se toma al pie de la letra esta parte de su exposición, entonces sus resonadores sólo pueden adquirir un número entero de elementos de energía $h\nu$ y, por tanto, están cuantificados. Los pasajes en que aparecen estas frases y diagramas son el presunto origen del punto de vista tradicional, y en cualquier caso su única evidencia significativa.

Por fortuna para la coherencia del pensamiento de Planck, no es necesario leer literalmente estos pasajes, y hay importantes secciones de las *Lecciones* que lo demuestran. Al escribirlo Planck a finales de 1900 y principios de 1901, siguió cuidadosamente el artículo de Boltzmann de 1877. En este artículo, descrito en el capítulo 2, Boltzmann había ejemplificado por dos veces las derivaciones combinatorias, distribuyendo moléculas entre el continuo de energía subdividido. En el primer caso, la energía de cada molécula estaba restringida a los valores $0, \epsilon, 2\epsilon, 3\epsilon, \dots$; en el segundo, las moléculas, según su descripción, estaban en el intervalo de 0 a ϵ , ϵ a 2ϵ , 2ϵ a 3ϵ , etc. Ambos casos conducían a la misma expresión combinatoria y, para N y P grandes, a la misma ley de distribución. Los dos parecen intercambiables, y Planck evidentemente pensó que lo eran; por eso creyó justificado simplificar su derivación combinatoria a base de describir un espectro de energía discreto, cuando la situación física que tenía en la mente pedía un continuo. La sustitución es explícita en las *Lecciones*.

La exposición de Planck en las *Lecciones* es estrictamente paralela a las que había dado cinco años antes. El significado de «compleción» queda de nuevo aclarado con un diagrama que asigna un número entero de elementos de energía a cada resonador. Su expresión combinatoria la describe diciendo que proporciona «el número de ordenaciones individuales o compleciones compatibles con la distribución de la energía U_N entre los N resonadores». Estos y otros ecos de sus artículos originales sugieren vivamente que Planck no había

cambiado entre tanto de opinión acerca del meollo de su teoría. No obstante, ya fuese porque estuviera poniendo especial cuidado o porque hubiera descubierto que su anterior manera de exponer el argumento podía dar lugar a malentendidos, lo cierto es que se detuvo lo suficiente para dar una aclaración esencial. Algunas líneas después de la frase que acabamos de citar hablaba de «el número de resonadores con energía de una magnitud dada», para añadir inmediatamente: «(mejor dicho: que están dentro de una “región de energía” dada)»²⁸. La dificultad de descubrir en qué pensaba Planck estriba sólo en la omisión de alguna cláusula equivalente, entre paréntesis, en sus anteriores escritos.

Un segundo pasaje de las *Lecciones* refuerza la tesis, quizá con carácter definitivo. Planck muestra allí cómo calcular «el número de complejiones correspondientes a un estado dado, directamente a partir del estado electromagnético de un resonador individual y no de su energía, que siempre es una magnitud compuesta»²⁹. El resultado —un inciso en la primera presentación, pero más tarde de gran importancia para la evolución de la teoría cuántica— es una descripción, en el espacio fásico, de las regiones equiprobables accesibles a un resonador. Para llegar a él, Planck reescribe primero la ecuación (1-7), la de la energía del resonador, en función del momento f del resonador y de su momento conjugado g :

$$U = \frac{1}{2}Kf^2 + \frac{1}{2}\frac{g^2}{L}.$$

Luego demuestra fácilmente que las curvas de energía constante son elipses de área U/ν , de manera que las regiones equiprobables, especificadas antes por iguales incrementos de energía $h\nu$, se convierten en anillos elípticos de área h en el plano fásico. Planck, incluso antes de derivar este resultado, había indicado el uso que haría de él: «Consideramos f y g como coordenadas de un punto en el plano fásico [*Zustandsebene*] y nos preguntamos por la magnitud de la probabilidad de que la energía de un resonador esté *entre* los valores U y $U + \Delta U$ »³⁰. Cuando más tarde iguala ΔU a $h\nu$, los resonadores siguen estando dentro de los anillos elípticos así formados, no sobre la frontera entre ellos.

Sospecho que estos pasajes son de suyo decisivos; pero plantean un enigma. Si Planck imaginaba que los resonadores estaban situados dentro de intervalos de energía $n h \nu \leq U < (n + 1) h \nu$, ¿por qué utilizó un vocabulario que aparentemente restringía la energía de los resonadores a múltiplos enteros de $h\nu$? Esta pregunta también tiene respuesta, que depende de una diferencia, a menudo ignorada, entre

los métodos utilizados por Planck y por Boltzmann para determinar las complejones equiprobables. Ambos empezaban por dividir el continuo de energía en P elementos de tamaño ϵ . El siguiente paso de Boltzmann consistía en distribuir al azar las moléculas entre el continuo de energía, etiquetando inmediatamente cada una de ellas con el número que especificaba la energía, o el intervalo, en el que había caído. Planck, en cambio, separa los P elementos individuales del continuo dividido y los distribuye al azar entre los N resonadores; y no etiqueta cada resonador con el número de elementos que ha recibido sino después de completado el proceso de distribución. Aunque se demuestra fácilmente que los dos métodos son equivalentes, a primera vista son bien distintos ³¹.

Es claro que Planck podía haber utilizado el método de Boltzmann para derivar su forma combinatoria, como él mismo hace notar en las *Lecciones*. Pero el proceso —y eso también lo señala en el mismo lugar— supondría sumar sobre todas las distribuciones de Boltzmann que fuesen compatibles con la energía dada y, por tanto, sería muy engorroso. Su propio método le permite «ir de modo más rápido y conveniente... a la misma meta» ³² y por eso es preferible. Ahora bien, por el empleo de este atajo Planck pagó un precio insospechado. El método de distribución de Boltzmann podía utilizarse para colocar las moléculas o dentro de los intervalos de energía o en las fronteras entre ellos. El método de Planck, a falta de mayores especificaciones explícitas, como las que dio en las *Lecciones*, sólo podía dejar a cada resonador con un número entero de unidades enteras de energía que se le habían ido asignando una a una.

El cuanto de acción y su presunta fuente

La teoría estadística de la radiación de Planck, pese a su naturaleza generalmente clásica, difería de la teoría de los gases de Boltzmann en un aspecto central. Para Boltzmann, la subdivisión del continuo de energía era un recurso matemático ³³, y el tamaño del elemento utilizado para introducirlo no importaba. Para Planck, esa subdivisión era una necesidad física, y el tamaño del elemento venía fijado por la relación $\epsilon = h\nu$. Al comienzo de su conferencia de diciembre de 1900 ante la Sociedad de Física había descrito esa relación como «el punto esencial» de su teoría ³⁴. En lo sucesivo, hasta la publicación de las *Lecciones*, la empleó sin ningún comentario especial, e incluso en 1906 sus observaciones acerca de dicha relación fueron brevísimas. Inmediatamente después de introducir la relación $\epsilon = h\nu$, Planck proseguía así:

Un rasgo de este resultado que choca de inmediato es la entrada de una nueva constante universal h cuyas dimensiones son un producto de energía por tiempo. Supone una diferencia esencial respecto a la expresión de la entropía de un gas. En esta última, la magnitud de una región elemental que llamamos $d\omega$ desaparece del resultado final, porque su único efecto es sobre la constante aditiva, que físicamente carece de significado... Así pues, la termodinámica de la radiación no llegará a una conclusión enteramente satisfactoria hasta entender el pleno y universal significado de la constante h . Quisiera llamarla el «cuanto de acción» o el «elemento de acción», por tener las mismas dimensiones que la magnitud a que el Principio de Mínima Acción debe su nombre³⁵.

Implícito en este pasaje hay un sutil pero importantísimo cambio de acento. Aunque la diferencia entre la teoría de los gases y la teoría de la radiación es el papel desempeñado en esta última por una elección particular del tamaño de la celda, lo que hay que explicar no es la necesidad de un tamaño fijo, sino el «significado de la constante h », que determina su magnitud. Bastaría entender h para ver que el tamaño fijo de la celda se derivaba de ella o que era una interpretación confusa de algún aspecto más fundamental de los fenómenos de radiación. Es evidente que para Planck h se ha convertido ahora en el «cuanto de acción», expresión que, a diferencia de la otra alternativa sugerida, «elemento de acción», es en adelante de uso común en sus escritos sobre la teoría de la radiación. Y lo que es más importante: también es de uso común en sus escritos autobiográficos, porque es esta constante, y no una restricción sobre la energía de los resonadores o sobre el movimiento continuo, lo que Planck identifica regularmente con la novedad que introdujo en la física. Planck señala que el cuanto de acción se mostraba «engorroso y refractario» a su empeño en asimilarlo clásicamente. En último término, exigió «una ruptura con la física clásica, mucho más radical de lo que en principio había soñado»³⁶.

No hay duda de que la brevedad de los comentarios de Planck en las *Lecciones* venía dictada por esta interacción de las circunstancias con su carácter. Poco tenía que decir sobre el cuanto de acción, y no era persona dada a especular ni a derrochar palabras en los escritos científicos. Pero sí creía que hacía falta decir algo más —«La termodinámica de la radiación no llegará a una conclusión enteramente satisfactoria hasta entender el pleno y universal significado de la constante h »— y creía saber en qué área había que trabajar para conseguir lo que a esta teoría todavía le faltaba. La oración sustituida por una elipsis en la última cita larga reza así: «Aunque la teoría contemporánea no ofrece ningún punto de ataque para su exploración, apenas cabe duda de que la constante h desempeña algún papel en el proceso oscilatorio elemental en el centro de emisión.» Anexa

a esa oración va una nota a pie de página que remite a un pasaje anterior, en el que Planck había subrayado que sus fórmulas para la energía radiada sólo se aplican cuando la intensidad de la radiación se mide sobre períodos T de suficiente longitud. «Para valores menores de T », proseguía allí, «es posible que la simple ecuación lineal [que gobierna la vibración del resonador] haya que reemplazarla por otra que se adecúe mejor a los fenómenos naturales»³⁷.

Estos pasajes sugieren que Planck preveía —o cuando menos esperaba— que el enigma planteado por su teoría pudiera resolverse investigando el detalle microscópico del proceso de emisión, es decir mediante la teoría de los electrones. Dicha idea queda a su vez confirmada plenamente por una carta que Planck había escrito al joven físico Paul Ehrenfest (1880-1933) el verano anterior a la publicación de las *Lecciones*; su importancia y el uso que haremos de ella en el capítulo 6 justifican su reproducción total:

Grunewald, 6 de julio de 1905

Honorable Herr Doktor:

En respuesta a su valiosa carta del primero de este mes, me complace darle mi opinión sobre la pregunta que plantea. Antes que nada, le diré que estoy completamente de acuerdo con su tesis principal. La teoría de los resonadores (incluida la hipótesis de la radiación natural) no basta para derivar la ley de distribución de la energía en el espectro normal, y la introducción del cuanto de energía *finito* $\varepsilon = h\nu$ es una hipótesis adicional, ajena a la teoría de los resonadores propiamente dicha.

Pero quizá no esté de más progresar de la siguiente manera. Si uno supone que las oscilaciones del resonador están producidas por el movimiento de electrones, entonces entra de todos modos un nuevo elemento en la teoría. Como la carga del electrón es proporcional a $\text{div } E$, no cabe aumentar E por m^2 en todo el campo, a menos que la carga del electrón crezca en la razón $1:m^2$. Por tanto, si las cargas de los electrones son constantes, el proceso que usted describe [—] $E' = m^2 E$, $H' = m^2 H$, $I' = m^2 I$ [—] es imposible.

Se me antoja posible que este supuesto (la existencia de un cuanto elemental de electricidad [la carga e]) brinde un puente a la existencia de un cuanto energético elemental h , sobre todo porque h tiene las mismas dimensiones que e^2/c (e , cantidad elemental de electricidad en unidades electrostáticas; c , velocidad de la luz). Pero no estoy en condiciones de ofrecer ninguna opinión definitiva sobre esta cuestión.

Suyo affmo.,
M. Planck³⁸.

El localizar, como hace Planck, el problema de la constante h en la teoría de los electrones, y en especial su idea de la relación de aquélla con el cuanto de electricidad e , eran cosas inmensamente plausibles. Thiesen había subrayado en 1900 que cualquier teoría de

la radiación del cuerpo negro requeriría dos constantes³⁹. Una de las utilizadas por Planck, la constante k , estaba relacionada con la elección de una unidad de temperatura, y cabía entenderla en el marco de la teoría mecánica del calor. Prever como fuente de h la teoría de la radiación era más que razonable. Sin embargo, la única constante en las ecuaciones de Maxwell es la velocidad de la luz, y dimensionalmente no es idónea para este propósito. Quedaba sólo la carga del electrón, recientemente descubierto y, a la sazón, tema central del área más activa e interesante de la física. En cualquier caso, el que el cuanto de electricidad podía resolver los enigmas de la teoría del cuerpo negro no era una idea nacida de Planck; cabe incluso que la tomara a préstamo.

El máximo experto en la teoría de los electrones, H. A. Lorentz, había afirmado ya en 1900 que la ley de Kirchhoff sólo era comprensible en el marco de alguna propiedad que fuera común a toda la materia. «Con toda probabilidad», añadió, «la semejanza en cuestión consiste en la igualdad de las pequeñas partículas cargadas, o *electrones*, en cuyos movimientos la teoría moderna busca el origen de las vibraciones del éter»⁴⁰. El artículo en el que enunció esta idea es también la fuente de esa clase de argumentos dimensionales a que se refiere el segundo párrafo de la carta de Planck a Ehrenfest. (Como veremos en el capítulo 6, esta carta es parte de una correspondencia sobre temas que Ehrenfest pronto exploraría en un importante artículo.) Lorentz volvió en 1903 a la teoría de los electrones para derivar la forma de la función universal de Kirchhoff que conviene a las longitudes de onda largas: y James Jeans utilizó en 1905 argumentos similares para explicar el carácter universal de la ley del desplazamiento de Wien, explicación que necesitaba porque no creía que la radiación del cuerpo negro estuviese en estado de equilibrio⁴¹. A estas consideraciones Planck podía añadir otra, la inversa del gran hallazgo que anunciara a finales de 1900. En aquella ocasión había calculado el valor de e a partir de valores experimentales de h y k . ¿Qué más natural, entonces, que explicar los misterios conceptuales de h (k estaba en cierto sentido entendida) en términos de la carga electrónica cuya insólita relación con ella él mismo había demostrado?

La teoría de los electrones, el campo con el que Planck relacionaba así el problema de h , estaba sembrado de muchos otros problemas irresueltos, pero en los cuales se hacían por entonces grandes progresos. Planck no había investigado todavía en este campo tan activo, y podría habersele perdonado el que dejara en manos de los teóricos del electrón el problema de explicar el cuanto de acción; en la práctica, sin embargo, no parece que hiciese tal cosa. Es cierto

que entre 1901 y la publicación de sus *Lecciones* en 1906 no publicó nada que se ocupara explícitamente de la teoría del cuerpo negro, pero el tema principal de su investigación durante esos años fue la teoría electromagnética de la dispersión óptica, sobre la cual sacó a la luz desde 1902 una serie de importantes artículos. El tema le puso en contacto por primera vez con la teoría de los electrones, y parece probable que lo abordara con la esperanza de que le proporcionara «un punto de ataque [al] ... proceso oscilatorio elemental en el centro de emisión» y, por consiguiente, información sobre la constante h . La verosimilitud de esta hipótesis viene abonada por el hecho de que Planck insistió más tarde en que se había ocupado intensamente del problema del cuanto de acción durante esos años, cuando, por lo demás, parece estar virtualmente ausente tanto de su obra publicada como de su correspondencia ⁴². En una carta de 1910 al químico físico Walther Nernst (1864-1941), Planck escribe: «Puedo decir, sin exagerar, que durante diez años ininterrumpidos nada me ha estimulado, agitado e intrigado tanto en la física como estos cuantos de acción» ⁴³.

Huelga decir que las esperanzas que Planck tenía puestas en la teoría de los electrones se vieron frustradas, y retrospectivamente es evidente que en principio no podía colmarlas la física clásica. En la derivación de Planck existe, como señaló Einstein en un artículo que comentaremos en el capítulo 7, un error fundamental. Aunque el continuo de energía o el espacio físico puede subdividirse a efectos de calcular probabilidades combinatorias, las celdas utilizadas tienen que ser lo bastante pequeñas para que al variar la posición de los resonadores o de las moléculas dentro de ellas no se produzca ningún cambio observable en el estado físico del sistema considerado. En el problema de Planck esta condición exige $h\nu \ll kT$, cosa que no se cumple en todos los puntos de los intervalos de frecuencia y temperatura explorados por las mediciones del cuerpo negro. Cuando no se cumple, el cálculo que hace Planck de la probabilidad sólo tiene en cuenta algunos de los estados (los que están sobre las fronteras de las celdas o cerca de ellas) de que disponen sus resonadores. Advirtiendo este hecho, Einstein concluiría que la versión planckiana de la teoría de la radiación requiere, en efecto, redefinir la probabilidad. Nada de esa especie podía venir de la teoría de los electrones, aunque desde entonces la teoría cuántica, en cierto sentido, lo ha proporcionado.

El error de Planck es obvio, vistas las cosas en retrospectiva; pero lo cierto es que, como veremos en la Parte 2, pasó inadvertido durante un tiempo en todas partes. Una última vuelta a Boltzmann quizá nos ayude a comprender su oscuridad, especialmente para

Planck. El cometido de la condición $h\nu \ll kT$ es garantizar que la función de distribución —la $U(\nu, T)$ de Planck o la $f(u, v, w)$ de Boltzmann— no varíe significativamente entre celdas vecinas. Sin embargo, la necesidad de esa condición es un punto clave que se le pasó por alto a Boltzmann al exponer la transición de sumas a integrales en su artículo combinatorio de 1877⁴⁴. Como ya vimos, esta transición era para Boltzmann un paso matemático, y su legitimidad no dependía de la condición física del gas. Puede que, en un punto análogo de su argumento, Planck siguiese una vez más la pauta marcada por Boltzmann.

Los primeros lectores de Planck, 1900-1906⁴⁵

Sea cual fuere la idea que Planck tenía de hasta qué punto su teoría rompía con la tradición clásica, lo cierto es que la mayoría de sus primeros lectores no la acogieron como una obra radical. Pero, en parte por eso mismo, tampoco fue muy nutrido ese grupo. La teoría del cuerpo negro siguió siendo hasta después de 1906 una especialidad esotérica, como lo había sido antes de 1900. Lo cual no quita para que los escritos de Planck fuesen conocidos. Las revistas inglesas y alemanas clásicas, donde aparecieron recensiones de dichos artículos en 1901 y 1902, los trataron simplemente como trabajos que elaboraban un poco más la línea de investigación de la que había venido informando Planck desde 1895⁴⁶. El único índice, probablemente no significativo, del reconocimiento de algo especial en su obra más reciente es la mayor —pero no insólita— extensión del resumen alemán de su artículo de 1901 para *Archives Néerlandaises*, en el cual se derivaban valores para las constantes atómicas. También Lorentz citó la nueva ley de Planck y su primer intento de derivarla, y lo hizo en el artículo que leyó a finales de 1900 y en el que estableció las relaciones entre la teoría de los electrones y las leyes del cuerpo negro. Pero allí no hizo más que conectar la obra de Planck con la de Wien, sin comentar ninguna de las dos.

Las referencias a la teoría de Planck se fueron acumulando lentamente durante los cinco años siguientes, tanto en la bibliografía inglesa como en la alemana, pero con un carácter diferente en los dos países. Las referencias alemanas eran sobre todo informativas, no analíticas, y la mayoría de ellas aparecieron en libros, no en artículos. (Hubo también una serie de artículos que versaban sobre la idoneidad experimental de la ley de Planck.) El segundo volumen del famoso *Tratado de espectroscopia*, publicado en 1902 por Heinrich Kayser (1853-1904), incluye muchos pasajes que se refieren al trabajo de Planck en los años 1897-1901. Uno de ellos esboza la

derivación de la ley de Wien que dio Planck en el artículo resumido para los *Annalen* a principios de 1900, añadiendo que «en un artículo más reciente Planck busca dar un fundamento más firme a la expresión elegida para la entropía»⁴⁷. Diez páginas más adelante Kayser vuelve sobre el tema y dice: «Para su derivación de la ley de Wien, Planck eligió una forma especialmente simple de la función de entropía. Dado que esta ley no estaba completamente [*durchweg*] confirmada, ensayó una expresión menos sencilla y llegó a [su nueva] fórmula de radiación»⁴⁸. Esta fórmula la había caracterizado antes Kayser en una frase en la que señala a Planck como el hombre que, «partiendo de la teoría electromagnética, ha encontrado evidentemente la verdadera fórmula de la radiación»⁴⁹.

Dos años más tarde, en 1904, la obra de Planck fue mencionada otra vez en un libro muy divulgado: la *Termodinámica* de Woldemar Voigt (1850-1919), un tratado en dos volúmenes. La mayor parte de su capítulo final versa sobre temas clásicos, como la ley de Kirchhoff y la ley del desplazamiento; las leyes de distribución ocupan sólo una sección de dos páginas, que comienza mencionando el intento de Wien y su discordancia experimental. Luego prosigue Voigt: «Mediante una notabilísima combinación de consideraciones probabilísticas con la teoría de la emisión de ondas por resonadores eléctricos, el señor Planck ha llegado a una fórmula que satisface los experimentos en toda la región que ha sido investigada [experimentalmente]»⁵⁰. Luego presenta la ley de Planck y comenta la determinación experimental de las dos constantes. En un capítulo de treinta y dos páginas, «Termodinámica de la radiación», no se dice nada más sobre la obra de Planck.

Albert Einstein mencionó también en 1905 la ley de Planck en un famoso artículo que comentaremos en el capítulo 7. Pero sólo se refirió a ella por ser la mejor fórmula experimental que existía a la sazón, y sólo la utilizó para altas frecuencias, donde se hace idéntica a la ley de Wien. Finalmente, un esquema algo más completo de la nueva teoría de Planck, extraído en su mayor parte de las recién publicadas *Lecciones*, apareció en la segunda edición del texto clásico de óptica de Paul Drude (1863-1906). Drude sí menciona el uso que hace Planck de las fórmulas $S = k \log W$ y $\varepsilon = h\nu$; pero es de la energía total U_N , no de la energía de los resonadores individuales, de lo que dice que está «compuesta de una especie de elementos de energía atomísticos»⁵¹. Drude, al igual que Planck, subraya tanto la importancia del cálculo de la carga electrónica e a partir de mediciones de la radiación cuanto la importancia de descubrir la aún desconocida «significación electro-dinámica del cuanto de acción elemental h »⁵².

Las referencias inglesas a la teoría de Planck durante estos primeros años no son más numerosas que las alemanas, pero, por venir del país que seguía siendo el único centro de interés en mecánica estadística, eran a menudo más analíticas y originales. Burbury publicó en 1902 un estudio extenso, favorable y a la larga importante de las técnicas que para el año 1899 habían llevado a Planck a un teorema de H electromagnético. Hacia el final señalaba que Planck, ante casos experimentales contrarios, había introducido recientemente una nueva forma de la función de entropía «sin alterar la teoría general expuesta en el anterior tratado»⁵³. Joseph Larmor (1857-1942) indicó brevemente, ese mismo año, la estructura general de la nueva derivación de Planck, en el artículo «Radiación» publicado en los volúmenes suplementarios que transformaron la novena edición de la *Encyclopaedia Britannica* en la décima.

Según Larmor, y discrepando de Burbury, los artículos que Planck había publicado desde diciembre de 1900 representaban «un nuevo comienzo», pero su novedad se reducía al uso de la definición combinatoria de Boltzmann de la entropía. Tras esbozar esta desviación, Larmor proseguía así: «Sea cual fuere el juicio que merezca el poder de convicción de su argumento [el de Planck] —sobre todo si se tiene en cuenta el hecho de que sus vibradores no pueden cambiar los tipos de radiación—, el resultado viene apoyado por el hecho de que entraña determinaciones de las constantes físicas absolutas de la teoría molecular que resultan ser del orden de magnitud correcto»⁵⁴. Una nota a pie de página informaba en ese lugar a los lectores que: «El argumento ha sido refundido recientemente por Larmor, con el fin de evitar la introducción de vibradores», presunta referencia a un artículo, publicado sólo en resumen, que había leído ante el congreso de 1902 de la British Association en Belfast⁵⁵. A partir de entonces Larmor, quien al parecer fue el primero en tomar en serio las derivaciones combinatorias de Planck, dio de vez en cuando conferencias sobre el tema, entre ellas una charla en la Universidad Columbia en 1905. Pero su primera publicación propiamente dicha no llegó hasta 1909, fecha en que sus opiniones apenas podían tener ya efecto sobre la manera y ritmo de evolucionar la teoría cuántica⁵⁶. Ni siquiera entonces dijo nada que sugiriera que la teoría de Planck entrañaba la discontinuidad, y al año siguiente afirmó que tampoco tenía por qué entrañarla, porque sólo tenía que conservarse la razón U/ν ⁵⁷.

Después de estas primeras referencias de 1902, no se menciona la teoría de Planck en la bibliografía inglesa hasta 1905, fecha en que una observación de Lord Rayleigh (1842-1919) inició una controversia que fue el comienzo de una larga polémica por escrito. Al-

gunos de los artículos de este intercambio los examinaremos con mayor detenimiento en la Parte Dos, pero su inicio nos interesa aquí. James Jeans había venido elaborando durante algunos años una teoría de la transferencia de energía entre la materia y el éter. Su enfoque entrañaba el supuesto de que el teorema de equipartición podía aplicarse con toda propiedad a vibraciones de alta frecuencia en el éter, supuesto que Rayleigh puso en tela de juicio en una carta a *Nature* en 1905. Al reunir argumentos contra la aplicabilidad general de la equipartición, Rayleigh observó que la obra de Planck parecía ser empíricamente correcta y al mismo tiempo incompatible con la base estadística clásica del enfoque de Jeans. «Una comparación crítica de los dos procesos sería interesante», proseguía, «pero no habiendo logrado seguir el razonamiento de Planck, soy incapaz de emprenderla... Mi dificultad estriba en comprender cómo otro proceso también basado en las ideas de Boltzmann puede conducir a un resultado diferente»⁵⁸.

Jeans replicó de inmediato en una famosa crítica al enfoque de Planck. Señalando, entre otros defectos, el de que Planck no había justificado la elección de intervalos de energía iguales como igualmente probables, Jeans recalcó en especial que Planck no había llegado a poner $h = 0$, relación que equivocadamente creía que exigían los principios de la mecánica estadística. Si Planck hubiese dado este paso necesario, señalaba Jeans, su ley de distribución sería la misma que la que el propio Jeans había derivado recientemente de la equipartición. Aunque Jeans veía claramente el papel del elemento de energía $h\nu$ en el cálculo de Planck, lo consideraba «una cantidad pequeña, una especie de átomo indivisible de energía, introducido para simplificar los cálculos»⁵⁹. No fue sino en 1910 cuando Jeans, actuando un tanto ingenuamente como si el descubrimiento fuese suyo, sugirió que la teoría de Planck requería discontinuidades en el intervalo clásicamente continuo de energías de que dispone un cuerpo físico o el campo de radiación⁶⁰.

Vayamos finalmente con dos lecturas anómalas de Planck. Como ya mencionamos anteriormente, Lorentz derivó en 1903, a partir de la teoría de los electrones, la forma de la función de distribución que conviene a longitudes de onda largas. Antes de hacerlo, mencionó la función de distribución de Planck, que tenía por «notable... [porque] representa muy exactamente la energía de las radiaciones para todos los valores de la longitud de onda, mientras que las consideraciones que siguen se limitan desde el principio a longitudes de onda largas». Lorentz no describió la derivación de Planck, pero dedicó un párrafo entero a comentarios sobre ella. Entre otras cosas decía:

No voy a entrar aquí en la manera en que la noción de probabilidad es introducida en la teoría de Planck, y que no es la única que cabría elegir. Baste con mencionar un supuesto que se hace acerca de las cantidades de energía que pueden ganar o perder los resonadores. Se supone que estas cantidades están compuestas de un cierto número de porciones *finitas*, número que es fijo para cada resonador; según Planck, la *energía almacenada* en un resonador no puede aumentar ni disminuir por cambios graduales, sino sólo por «unidades de energía» enteras, como cabría llamar a las porciones de que acabamos de hablar ⁶¹.

Dos años más tarde Paul Ehrenfest parafraseó la parte pertinente de esta descripción en un artículo que comentaremos detenidamente en el capítulo 6. Lo único que le interesaba era el teorema de *H* electromagnético de Planck, tal como había sido elaborado a lo largo de 1899. Pero Ehrenfest, al igual que Burbury, terminaba mencionando que Planck había introducido una función especial de entropía, y añadió que ésta se basaba en un análisis combinatorio parecido al de Boltzmann. Con la promesa de comentar la derivación de Planck en un artículo posterior, Ehrenfest señaló por el momento las dos hipótesis de que, a su entender, dependía aquélla. La primera era, naturalmente, la especial elección de estados equiprobables; la segunda, «que la energía radiante de los diversos colores consiste en minúsculas partículas de energía de magnitud: $E_\nu = \nu \cdot 6,55 \times 10^{-27}$ erg · seg, donde ν es la frecuencia del color en cuestión» ⁶².

Es casi seguro que estas dos lecturas anómalas de los primeros artículos cuánticos de Planck son mutuamente dependientes, porque Ehrenfest, cuyo artículo comienza con una referencia a las publicaciones de Lorentz sobre el cuerpo negro, accedió en origen a la obra de Planck a través de las lecciones que dictara Lorentz en Leiden en 1903 ⁶³. Quizá uno de ellos, o ambos, cayeran en la cuenta de que, pensara lo que pensara Planck, su teoría no funcionaría si la energía fuese absorbida y emitida continuamente. Pero en ese caso es probable que hubiesen atribuido la hipótesis de los cuantos de energía no al propio Planck sino a las exigencias de su teoría. Dada su fraseología, y teniendo en cuenta la dificultad universal de advertir dónde erraba la derivación de Planck, parece mucho más probable que se estuvieran limitando a seguir el razonamiento confuso de Planck acerca de su manera de poblar los estados. En cualquier caso, Lorentz no tardó en reconocer que la teoría de Planck no restringía la energía de los resonadores. En una carta de 1908 a Wien observaba que, «según la teoría de Planck, los resonadores reciben o ceden energía al éter de una forma completamente continua (sin que haya que hablar para nada de un cuanto de energía finito)» ⁶⁴. Y en 1913, durante un debate sobre comentarios de Jeans en el congreso

de Birmingham de la British Association, empezó por esbozar su propio enfoque de la teoría del cuerpo negro y luego prosiguió así:

Podríamos ahora suponer que el intercambio de energía entre un vibrador y el éter sólo puede realizarse mediante saltos finitos, sin que en ningún momento se transfiera al medio, ni se extraiga de él, ninguna cantidad menor que un cuanto. Sin embargo, cabe alegar algo en favor de la hipótesis opuesta, la de una acción gradual entre el éter y el vibrador, gobernada por la ley ordinaria del electromagnetismo. En efecto, ya se demostró, *en el primer tratamiento que dio Planck a este tema*, que sin más que observar esas leyes uno llega a una relación entre la energía del vibrador y la de la radiación negra de cuya validez no tenemos razón alguna para dudar ⁶⁵.

Causa verosímil de que desapareciera el inicial error de comprensión de Lorentz son las *Lecciones* de Planck de 1906. Dijimos ya que este libro era mucho más claro que sus anteriores artículos, y si convenimos en que las tres primeras reseñaciones conocidas constituyen una guía representativa, podemos afirmar que fue correctamente entendido. La primera de estas reseñaciones es la más interesante porque su autor, Albert Einstein, acababa de publicar un artículo en el que demostraba que la forma combinatoria de Planck sólo puede derivarse si se supone que las energías de los resonadores están restringidas a múltiplos enteros de $h\nu$. Sin embargo, en su puntual y por lo general laudatorio resumen del punto de vista de Planck no se contiene ni rastro de esa idea ⁶⁶; en lugar de ello, describe el uso que hace Planck de las ecuaciones de Maxwell para elaborar relaciones entre la energía de un resonador y la del campo circundante, subraya la necesidad de complementar estas relaciones con la definición combinatoria de Boltzmann de la entropía e identifica la diferencia entre los enfoques de Boltzmann y de Planck con el empleo que hace este último de un elemento de energía de tamaño finito. Las otras dos reseñaciones muestran aún menos signos de que haya habido una ruptura con la teoría clásica. Bryan, en *Nature*, se pregunta solamente si la elección que hace Planck de intervalos de energía equiprobables está o no justificada ⁶⁷. Clemens Schaefer (1878-1968), en *Physikalische Zeitschrift*, ve en la introducción de la radiación natural el paso clave en la especificación de Planck de la entropía ⁶⁸. Aunque hacia la época en que fueron escritas estas reseñaciones habían empezado a cambiar ya las actitudes hacia el significado de la obra de Planck, eran sólo dos o tres personas las que habían entrevisto alguna razón para suponer que allí se escondía una ruptura con la física clásica. El propio Planck no reconoció públicamente la necesidad de una discontinuidad hasta 1909, y no hay pruebas de que lo hubiese advertido antes del año anterior.

Parte Dos

EL SURGIMIENTO DE LA DISCONTINUIDAD
CUANTICA, 1905-1912

Capítulo 6

EL DESMANTELAMIENTO DE LA TEORÍA DEL CUERPO NEGRO DE PLANCK: EHRENFEST, RAYLEIGH Y JEANS

Si las *Lecciones sobre la teoría de la radiación térmica* son un ejemplo de la teoría clásica de la radiación, entonces cabe afirmar que con ellas culmina esa tradición. En 1905, el año anterior al de la publicación del libro, Jeans había argumentado —y Einstein señalado de pasada— que la única ley de radiación que era compatible con la teoría clásica difería mucho de la de Planck y también de la de Wien. La afirmación era rebatible y de hecho fue desechada sin mayor dificultad; quien lo hizo de manera más explícita fue Rayleigh, de cuya anterior obra se derivaba el argumento de Jeans. Pero el *status* de lo que desde entonces se suele llamar la ley de Rayleigh-Jeans comenzó no obstante a cambiar en 1906. Ehrenfest afirmó más tarde que los resonadores de Planck no podían cumplir la función primaria para la que habían sido ideados, critica que Planck aceptó en un extraño párrafo, añadido, probablemente en pruebas, al final de las *Lecciones*. Según Ehrenfest, la teoría de los resonadores, correctamente llevada, debería dar el mismo resultado que la teoría de Jeans sobre el comportamiento de la radiación en una cavidad por lo demás vacía. Para llegar al resultado de Planck habría que complementar la conservación de la energía y del número de vibradores o modos de vibración con alguna restricción adicional, ajena a la teoría clásica. Una restricción semejante, señalaba Ehrenfest para acabar, sería la de limitar la energía de cada modo de vibración a múltiplos enteros del elemento de energía $h\nu$. Einstein llegó simultáneamente, por un camino muy distinto, a una prueba mucho más

fuerte y más restrictiva del mismo resultado. Declaró que anteriormente había creído que la teoría de Planck era incompatible con la hipótesis de las partículas luminosas que él mismo introdujera el año anterior; ahora caía en la cuenta de que la teoría de Planck, entendida con propiedad, exigía esa hipótesis.

No hay duda de que Einstein y Ehrenfest contribuyeron aquí y allá a preparar el camino para una nueva actitud hacia el significado de la obra de Planck, pero parece ser que fue sólo Max von Laue (1879-1960) quien desde el principio encontró convincentes sus análisis de la teoría de Planck. Esta falta de convicción desapareció rápidamente, sin embargo, a raíz de que Lorentz presentara, a principios de la primavera de 1908, una nueva prueba del resultado de Jeans. A finales del año siguiente, Lorentz, Wien y el propio Planck estaban convencidos de que la teoría de la radiación exigía la discontinuidad. Arnold Sommerfeld (1868-1951) y Jeans, entre otros, iban ya acercándose a esa posición en 1910, año en que Lorentz dio un conjunto de argumentos harto contundentes y muy divulgados a favor de aquélla. Hacia los años 1911 y 1912, fecha donde termina este volumen, todos o prácticamente todos aquellos físicos que habían dedicado cierta atención a la radiación de cavidad estaban convencidos de que hacía falta alguna teoría como la de Planck, que a su vez requeriría la elaboración de una física discontinua. Aunque nadie sabía qué forma adoptaría la nueva física, todos estaban de acuerdo en que no había vuelta atrás.

En este capítulo examinaremos de qué manera el recurso de Ehrenfest a la obra de Rayleigh y Jeans preparó el camino para descubrir el papel central de la discontinuidad de la energía en la teoría de Planck. El siguiente capítulo estudia la pasmosa serie de artículos que llevaron a Einstein a señalar en 1906 que la discontinuidad era el requisito previo y fundamental del éxito de Planck. El capítulo 8 describe luego los acontecimientos que indujeron a Lorentz a abrazar en 1908 una teoría discontinua de la radiación, así como el impacto que ejerció esta nueva postura sobre otros físicos, especialmente Planck y Wien. El capítulo final de la Parte Dos examina el *status* de la discontinuidad cuántica durante 1911 y 1912, intentando al mismo tiempo situar la teoría del cuerpo negro en el contexto de las demás aplicaciones que entre tanto habían sido propuestas para el cuanto. La idea es que hacia 1912 los físicos habían aprendido ya casi todo lo que se podía saber acerca de la radiación de cavidad y que el frente de la investigación cuántica se había desplazado repentinamente a un problema hasta entonces ignorado, el del calor específico de los sólidos. El volumen concluye finalmente con un breve epílogo sobre la así llamada segunda teoría de Planck.

El origen de la ley de Rayleigh-Jeans, 1900-1905

La idea de que la radiación del cuerpo negro debe ajustarse a la ley de distribución que desde entonces ha sido costumbre atribuir a Rayleigh y Jeans no surgió hasta 1905; pero sus principales fundamentos conceptuales cabe localizarlos en una nota de dos páginas publicada por Rayleigh en el número de junio de 1900 del *Philosophical Magazine*¹. Al comentar los diversos intentos de descubrir «la ley de la radiación completa», Rayleigh llamó la atención sobre una característica muy poco plausible de la ley de distribución de Wien, rederivada hacía poco por Planck y apoyada aún, en general, por los experimentos. La ley de Wien, decía Rayleigh, hace que la densidad de energía radiante a una longitud de onda concreta sea proporcional a $\lambda^{-5} e^{-a/\lambda T}$. Si fuese correcta, entonces la energía dejaría de aumentar con la temperatura cuando λT fuese grande comparado con la constante a conocida; además, señalaba Rayleigh, el corte debería ocurrir dentro de un intervalo experimental accesible. Si la ley de Wien-Planck fuese cierta, la intensidad de infrarrojos a 60μ , recién estudiada por Rubens, no debería seguir creciendo para temperaturas por encima de los 1.000° absolutos. Al no parecer probable que existiese semejante corte, Rayleigh proponía modificar la ley. Al final de un argumento que en parte era teórico y en parte *ad hoc*, sugirió reemplazar el factor λ^{-5} en la ley de Wien-Planck por $\lambda^{-4}T$, obteniendo una ley de distribución de la forma

$$u = b\lambda^{-4}T e^{-a/\lambda T}. \quad (1)$$

Esta propuesta satisfacía la ley del desplazamiento y permitía también que la intensidad creciera con la temperatura a todas las longitudes de onda.

La nota que escribió Rayleigh en 1900 es críptica e incompleta; por eso, y para evitar repeticiones inútiles, basaremos la primera parte del esquema que sigue en un argumento más completo que elaboró en 1905². Aparte de ser más completo, sólo difiere del anterior en que especifica el valor de la constante de proporcionalidad que aparece en la ley de distribución. El valor obtenido por Rayleigh era ocho veces menor que el que reseñamos más adelante, pero el error fue corregido inmediatamente por Jeans y reconocido por su autor³.

Rayleigh, como experto que era en la teoría del sonido, decidió representar el campo electromagnético en una cavidad mediante las vibraciones de un medio elástico, inicialmente una cuerda vibrante. Una cuerda de longitud L , fijada en ambos extremos, sólo puede

vibrar con modos de longitud de onda $\lambda = 2L/k$, donde $k = 1, 2, 3, \dots$. La misma condición rige para la vibración de un fluido elástico, por ejemplo el aire, dentro de una caja cúbica y rígida de lado L , salvo que ahora los modos permisibles vienen gobernados por tres enteros k, l, m , siendo $\lambda = 2L \sqrt{k^2 + l^2 + m^2}$. Si cada terna de enteros k, l, m representa un punto situado a distancia $R (= \sqrt{k^2 + l^2 + m^2})$ del origen, entonces el número de modos situados en el intervalo de longitudes de onda de λ a $\lambda + d\lambda$ viene dado por el número de puntos que yacen en el primer octante de una corona esférica contenida entre los radios R y $R + dR$. Dado que $\lambda = 2L/R$, el número de modos tiene que ser

$$\frac{4\pi}{8} R^2 dR = \frac{4\pi L^3}{\lambda^4} d\lambda. \quad (2)$$

El recuento de modos de vibración que hace Rayleigh, tal como muestra la ecuación (2), proporciona el término λ^{-4} de la fórmula que pretende obtener. Con el fin de hallar cómo depende la densidad de energía de la temperatura, recurrió luego a un conjunto muy distinto de consideraciones, que conducen a lo que él llamó «la doctrina de Maxwell-Boltzmann de la partición de energía»: más conocida luego por el nombre de teorema de equipartición, especifica que en cualquier sistema mecánico cada grado de libertad posee por término medio la misma energía cinética. Además, en función de las constantes que Planck introdujera en enero de 1901, esa energía tiene que ser precisamente $\frac{1}{2}kT$, es decir un tercio de la energía total de traslación de una molécula. Si el teorema se aplica a las vibraciones de un sólido elástico, entonces cada uno de los modos enumerados por la ecuación (2) corresponde a uno de los infinitos grados de libertad del medio vibrante; debería poseer una energía cinética media de $\frac{1}{2}kT$ y una energía total media de kT porque las energías cinética y potencial medias de un vibrador lineal son iguales. Finalmente, para el caso electromagnético en el que intervienen vibraciones transversales, el número de modos indicado por la ecuación (2) hay que multiplicarlo por dos, con el fin de permitir dos estados de polarización independientes, y hay que atribuir una energía kT a cada uno de los modos resultantes. Dividiendo por L^3 la energía correspondiente a todos los modos, la energía por unidad de volumen en el intervalo de λ a $\lambda + d\lambda$ es

$$u_\lambda d\lambda = \frac{8\pi kT}{\lambda^4} d\lambda \left(= \frac{8\pi\nu^2}{c^3} kT d\nu \right). \quad (3)$$

Esta ecuación, por lo general en su primera forma, es la que, después de 1905, vino a conocerse por el nombre de ley de Rayleigh-Jeans; pero no es la ley que Rayleigh propuso en 1900. Rayleigh, quien desde hacía mucho veía con ojos críticos el teorema de equipartición (creía que sólo era válido en condiciones restringidas), señaló al principio de su nota que cualquier tratamiento general de las relaciones de energía en el equilibrio «se ve obtaculizado por las dificultades que conlleva la doctrina de Maxwell-Boltzmann de la partición de energía». Sin embargo, sugirió también que «aunque la doctrina falla, en general, por alguna razón aún sin explicar, parece posible que pueda aplicarse a los modos más graves». Por «modos más graves» entendía las vibraciones de longitud de onda larga, las únicas a las que, según él, podría aplicarse una forma como la ecuación (3). Con el fin de obtener una ecuación que valiera también para las longitudes de onda más cortas (allí donde fracasaba la equipartición), sugirió multiplicar el factor $\lambda^{-4}T$ de la ecuación (3) por el término exponencial de la ley de distribución de Wien. El resultado es la ecuación (1), y la nota de Rayleigh finalizaba expresando la esperanza de que la concordancia entre esta ley cuasi-empírica y la observación «no tarde en recibir respuesta en manos de los distinguidos experimentadores que han venido ocupándose del tema».

Los «distinguidos experimentadores» supieron de la propuesta de Rayleigh con sorprendente celeridad, y algunos de ellos respondieron⁴. Lummer y su colega E. Jahnke (1863-1921) citaron la nueva ley en un artículo enviado a los *Annalen der Physik* a finales de julio de 1900⁵. Rubens no tardó en comprobar que para valores grandes de λT la densidad de energía de la radiación aumentaba efectivamente con la temperatura, tal como exigía la ley de Rayleigh. Aunque este resultado probablemente no desempeñó ningún papel importante en su obra, Planck lo conocía antes de presentar en octubre su propia ley, recién inventada, a la Sociedad de Física. Pero tampoco tardó mucho en conocer el resultado de los experimentos con valores más pequeños de λT . Rubens y Kurlbaum, en un artículo enviado a la Academia de Ciencias a finales de mes, cotejaron sus datos con una serie de fórmulas de radiación propuestas y llegaron a la conclusión de que la de Rayleigh sólo era satisfactoria en el límite donde coincidía con la de Planck⁶. Toda vez que la ley, tal y como fue enunciada era una fórmula casi enteramente *ad hoc*, no había razón alguna para tomarla en serio. Menos de seis meses después de nacer fue desechada. Ni siquiera Planck, normalmente tan meticuloso, mencionó para nada la contribución de Rayleigh hasta 1906; para entonces, problemas de muy distinta índole habían lle-

vado a rederivar, no la ley de Rayleigh, sino la ecuación (3), que en origen fue un paso en el camino hacia aquélla.

Lo que atrajo de nuevo a los físicos hacia el recuento de los modos de vibración de Rayleigh no fue el problema del cuerpo negro, sino ciertas anomalías en el calor específico de los gases⁷. Si se admitía la equipartición, entonces la teoría cinética predecía que γ , la razón entre el calor específico a presión constante y el calor específico a volumen constante, debería venir dada por $(n + 2)/n$, donde n es el número de grados de libertad de una molécula gaseosa. Para que este resultado concordara con los experimentos era necesario suponer que las moléculas estaban compuestas de masas atómicas puntuales rígidamente unidas, y aun así la concordancia distaba mucho de ser satisfactoria. Además no era fácil concebir los átomos como puntos sin dimensiones, sobre todo porque la existencia de espectros sugería que tenían que poseer una compleja estructura interna. Como las líneas espectrales observadas eran muchas y cada una de ellas se correspondía presuntamente con un grado de libertad distinto, n tenía que ser muy grande y γ estar próxima a la unidad, lo cual no era cierto para ningún gas conocido.

El problema no era nuevo; el propio Boltzmann lo había comentado en la conocida carta que envió a *Nature* en 1895:

Pero las moléculas de un gas ¿cómo pueden comportarse cual cuerpos rígidos? ¿No están compuestas de átomos más pequeños [cuyas vibraciones dan lugar a la radiación a través del éter]? Probablemente sí; pero la *vis viva* de su vibración interna se transforma tan lentamente en movimiento progresivo y rotatorio, que cuando a un gas se le hace pasar a una temperatura inferior las moléculas pueden retener durante días, o incluso años, la superior *vis viva* de sus vibraciones internas correspondientes a la temperatura original. Esta transferencia de energía ocurre tan lentamente, que no puede percibirse en medio de las fluctuaciones de temperatura de los cuerpos circundantes. Y no puede negarse la posibilidad de que la transferencia de energía sea tan gradual, porque al éter también le atribuimos una tan escasa fricción, que la tierra no sufre ningún retardo sensible al moverse por él durante cientos y cientos de años⁸.

Hasta 1901 nadie intentó explorar la idea de Boltzmann, con ser tan plausible. Luego la tomó y reelaboró James Jeans, quien a partir de entonces trabajó en el tema durante una serie de años. En su primer artículo hablaba Jeans de la posibilidad de una interacción entre moléculas y éter, para luego proseguir así: «El que semejante interacción tiene que existir lo demuestra el hecho de que un gas es capaz de radiar energía.» Basándose en este supuesto intentó demostrar que

una ligera desviación de la perfecta conservación de la energía [entre las moléculas de un gas] puede desembocar en una redistribución completa de la energía [molecular] total, y es evidente que esta nueva distribución de la energía llevará, para las razones de los dos calores específicos, a unos valores que no están expuestos a las objeciones mencionadas antes ⁹.

El argumento técnico, que no nos incumbe aquí, lo amplió y refinó Jeans con gran extensión en los capítulos 8 a 10 de la primera edición de su conocida *Teoría dinámica de los gases*, publicada en 1904. Estos capítulos constituían la parte más original, aunque también la más efímera, de su libro; tras aparecer el volumen, Jeans siguió trabajando en la teoría allí presentada y dio en 1905 a la imprenta dos artículos importantes sobre la interacción entre la materia y el éter ¹⁰. En el primero reelaboró el método de Rayleigh para el recuento de modos de vibración, con el fin de hallar el número de vibraciones del éter que tuviesen períodos comparables a, o menores que, el tiempo ocupado por una colisión entre moléculas. Según él, serían solo esos modos los que absorberían energía rápidamente; los modos superiores responderían con extrema lentitud; y podría demostrarse que la energía total en el éter era muy pequeña.

Aun antes de publicarse estos artículos, Rayleigh, en carta a *Nature*, inició un prolongado debate con Jeans, al poner en tela de juicio los métodos que éste había utilizado en la *Teoría dinámica de los gases* para reconciliar la equipartición con los calores específicos observados ¹¹. Una radiación lenta de energía molecular al éter, señalaba Rayleigh, podría tener el resultado acariciado por Jeans si las moléculas radiasen al espacio vacío. Pero si el éter y las moléculas se hallaran encerrados juntos en un recinto perfectamente reflector, no habría disipación neta; todos los modos de vibración del éter, infinitos en número, recibirían su parte de energía, de manera que la energía total se disiparía entre la infinitud de modos superiores. Habida cuenta de que las mediciones del cuerpo negro demostraban que no ocurría nada parecido, la equipartición tenía que fallar a longitudes de onda cortas. La conclusión de Rayleigh era: «La comprensión cabal de este problema conllevaría probablemente resolver la pega del calor específico.» A su entender, la dificultad examinada por Jeans tenía su origen en la equipartición, no en la interacción con el éter.

La polémica subsiguiente no carece de interés ni es tampoco del todo unilateral, pero aquí sólo nos interesan algunos de sus detalles. Para demostrar que la equipartición tiene que fallar, Rayleigh volvió a derivar su anterior fórmula en una segunda carta, solo que ahora con la constante de proporcionalidad y sin el término exponencial ¹².

(Aquí es donde obtuvo una constante ocho veces demasiado grande, y fue la consiguiente discrepancia entre su fórmula y la de Planck en el límite de las longitudes de onda largas lo que le llevó a preguntarse «cómo otro proceso también basado en las ideas de Boltzmann puede conducir a un resultado diferente»¹³.) Si la fórmula que había derivado era correcta, señalaba Rayleigh, entonces un éter continuo, caracterizado por un número infinito de modos de vibración, absorbería infinita energía. Admitía que un éter atómico podría alcanzar el equilibrio con energía total finita, pero aun así absorbería prácticamente toda la energía de traslación inicial de las moléculas del gas. Jeans replicó de inmediato, negándose a reconocer que hubiese dificultades con la equipartición e insistiendo en que la única distribución de equilibrio posible para la energía del éter era la que él había introducido, la ecuación (3) anterior¹⁴. Convenía en que semejante distribución jamás podría actualizarse físicamente, pero afirmaba que de ello no resultaba ninguna paradoja. Quizá hiciesen falta millones de años, decía, para transmitir energía de los modos inferiores a los modos superiores de vibración del éter; acaso no se llegase jamás a un equilibrio genuino. Según él, las situaciones físicas estudiadas en los experimentos del cuerpo negro no eran siquiera casos de equilibrio. Esta es la postura que reelaboró sistemáticamente en un artículo leído en la Royal Society el 16 de noviembre de 1905, la primera de sus obras técnicas en la que transfirió al problema de la radiación la pericia adquirida en la investigación sobre los calores específicos¹⁵. Su círculo de intereses y el de aquellos que motivaron la nota de 1900 de Rayleigh habían empezado por fin a coincidir.

Este debate, sostenido en las columnas de *Nature* a lo largo de 1905, es el origen de la ley de Rayleigh-Jeans y también de la tesis de que ninguna otra distribución de equilibrio de la energía radiante puede ser compatible con la teoría clásica. Pero Jeans fue el único físico, fuera de Einstein, que hizo o aceptó ese enunciado en aquel momento, y la fuerza de su convicción tiene seguramente que ver con la afinidad entre este tema y su anterior trabajo sobre el calor específico de los gases. Sus contribuciones a este último campo habían sido desde 1901 fuente primaria de su identidad profesional aún en ciernes, y los resultados que presentara en 1904 en su *Teoría dinámica de los gases* eran impresionantes, amén de plausibles en muchos aspectos. Por otra parte, su teoría de la radiación, aunque evidentemente era necesaria para preservar su labor sobre los gases, tenía un *status* bien diferente al evaluarla por separado: su base teórica era dudosa en diversos aspectos, y muchos resultados experimentales hablaban en contra suya.

En 1905 se sabía ya que la ley de Planck estaba en excelente acuerdo cuantitativo con los experimentos, y en el argumento de Jeans no había nada que lo explicara. En efecto, cuando en 1908 Lorentz defendió durante un tiempo la posición de Jeans, los físicos experimentales advirtieron de inmediato que ciertos datos experimentales disponibles desde hacía mucho permitían rechazarlo sin remisión; pero este episodio lo estudiaremos en el capítulo 8. Y tampoco eran sólo los experimentos sobre la distribución de la energía radiante los que, en principio, se tornaban inexplicables desde el punto de vista de Jeans. Al negar Jeans que estos experimentos, u otros parecidos, tuvieran que ver con situaciones de equilibrio, negaba también la pertinencia de los argumentos termodinámicos, y en ese caso habría que hallar nuevas derivaciones de la ley de Kirchhoff, de la de Stefan-Boltzmann y de la del desplazamiento de Wien. Las antiguas derivaciones, al igual que la propia ley de Rayleigh-Jeans, sólo eran válidas en condiciones inactualizables; no podían aplicarse a ninguna de las situaciones que se dan realmente en el laboratorio. Jeans reconoció explícitamente esta dificultad en el caso de la ley de Stefan-Boltzmann, y enseguida se puso a buscar una nueva derivación de no-equilibrio para la ley del desplazamiento, de la cual se seguía la ley de Stefan-Boltzmann¹⁶. Sus argumentos tenían interés y estaban elaborados con no poca habilidad, pero lo cierto es que el aceptarlos habría costado un precio muy alto para resultados positivos tan exigüos.

Con tantas razones para el escepticismo, lo inmediato era desechár sin más los argumentos de Jeans en pro de su ley de la radiación. Su derivación suponía el teorema de equipartición, y, tal como indica la postura de Rayleigh, este teorema era fuente de no pocos problemas y debates¹⁷. Las rutas clásicas que conducían a la equipartición exigían considerar explícitamente el proceso de colisión entre moléculas complejas. Por tanto, el teorema resultante sólo era aplicable a los gases, y en cualquier caso descansaba en hipótesis y aproximaciones especiales que a menudo eran dudosas. Estas dudas adquirieron un cariz especialmente urgente a comienzos de siglo, porque —ya lo señalamos antes— tanto los espectros como los calores específicos parecían aportar pruebas directas contra la aplicabilidad de la equipartición incluso a los gases. El estudio de sistemas mecánicos aún más generales, entre ellos el éter elástico postulado por Rayleigh y Jeans, requería sentar alguna forma de hipótesis ergódica: el punto figurativo del sistema en cuestión ha de llenar densamente con el tiempo todo el espacio compatible con las restricciones del sistema. La hipótesis gozaba en general de una reputación hartamente dudosa, incluso entre sus autores¹⁸.

Aparte de eso, aun en el caso de que pudiera demostrarse que la equipartición era aplicable a sistemas mecánicos generales, cabía legítimamente dudar que fuera aplicable a los desplazamientos electromagnéticos postulados por la teoría de Maxwell. Ninguno de los intentos de obtener un modelo mecánico del éter había salido airoso, y los físicos habían ido abandonando progresivamente cualquier intento en ese sentido. En cualquier caso, el fluido elástico contemplado por Rayleigh y Jeans no era un modelo idóneo para los fenómenos electromagnéticos; ni siquiera proporcionaba un mecanismo de acoplamiento para la transmisión de energía de un modo al siguiente, de manera que sólo podría representar la radiación dentro de un recinto perfectamente conductor, que, según se sabía, conservaba la distribución de frecuencias de la radiación inicialmente introducida. ¿Cómo iba a proporcionar siquiera una base para una teoría de la radiación del cuerpo negro?

El modelo de Planck, por el contrario, parecía estar exento de estas dificultades, o al menos lo estuvo hasta mediados de 1906. Empleaba las ecuaciones de Maxwell en lugar de un éter fluido y elástico; no recurría a ninguna doctrina como la de la equipartición¹⁹; y proporcionaba, o parecía proporcionar, el mecanismo de acoplamiento que faltaba en la teoría de Rayleigh y Jeans. La manera de derivar la ley de Planck a partir de su modelo planteaba también pegos importantes, pero que en nada disminuían la idoneidad del modelo en sí. Basábase claramente en principios físicos seguros, cosa que no ocurría con el modelo de Rayleigh-Jeans. No es maravilla, por tanto, que cuando Planck describió brevemente la ley de Rayleigh-Jeans en sus *Lecciones* la llamara sencillamente «otra interesante corroboración de la ley de radiación del cuerpo negro para *longitudes de onda largas*, así como de la relación entre la constante de radiación k y la masa absoluta de moléculas ponderables»²⁰. Planck mencionó allí las tesis de Jeans —a saber, que la ley representaba la única distribución de equilibrio posible para todas las frecuencias y que, por tanto, la radiación del cuerpo negro experimental no podía estar en estado de equilibrio—, pero a renglón seguido las desechaba por muchas de las razones reseñadas antes. En el momento de hacerse esta valoración eminentemente razonable, nadie que no fuese el propio Jeans, y probablemente también Einstein, se habría sentido inclinado a discutirla. Sea como fuere, los físicos experimentales que en 1900 habían respondido inmediatamente a la propuesta *ad hoc* de Rayleigh permanecieron durante algún tiempo completamente mudos ante la de Jeans. Podrían haberla refutado de inmediato, pero evidentemente pensaban que no valía la pena. La ley de Rayleigh-Jeans y lo que dio en llamarse la «ca-

tástrofe del ultravioleta»²¹ no planteaban todavía problemas, salvo para dos o tres físicos.

La teoría de Ehrenfest de las cuasi-entropías

El que estas tesis enunciadas originalmente por Jeans adquirieran en último término un carácter capital en la física se debe a que fueron derivadas repetidas veces con muy diversas técnicas, aplicadas a menudo a modelos de radiación más realistas, entre ellos el de Planck. De todas estas rederivaciones, las primeras vinieron de Einstein y de Ehrenfest. Aquí examinaremos primero la de Ehrenfest, por emanar de un estudio crítico de la teoría de la radiación de Planck y utilizar también los primeros trabajos de Rayleigh y Jeans. Por el contrario, los resultados de Einstein, más incisivos, fueron el producto final de su propia e independiente elaboración, a partir de 1902, de una termodinámica estadística generalizada. Su estudio ocupará todo el capítulo siguiente.

Paul Ehrenfest supo del problema del cuerpo negro y de la teoría de Planck por boca de Lorentz, durante un viaje de estudios a Leiden en la primavera de 1903²². Como discípulo de Boltzmann que era, halló atractivo el tema, y así lo atestigua una serie de apuntes anotados en su cuaderno a finales de junio, de vuelta a Viena²³. Sus cuadernos de notas también revelan que otras preocupaciones más urgentes —en 1904 terminó su tesis y contrajo matrimonio— le obligaron, sin embargo, a postergar su estudio hasta la primavera de 1905. Referencias dispersas al tema aparecen desde principios de abril de ese año, y son prácticamente continuas desde mediados de junio. Hacia esas fechas Ehrenfest se había centrado en una característica especialmente enigmática de la obra de Planck, que a principios de noviembre examinó en un artículo presentado a la Academia de Viena. Además, había dejado establecidos la mayoría de los principales elementos de ese enfoque de la radiación de cavidad que le llevarían a las conclusiones, ya más trascendentales, que publicó en la *Physikalische Zeitschrift* a finales de junio de 1906²⁴.

El enfoque principal de Ehrenfest para el estudio de la teoría de la radiación, y sobre todo de esas enigmáticas conclusiones de Planck, queda enmascarado en sus artículos, pero en cambio emerge explícitamente en sus cuadernos de notas hacia principios de mayo de 1905. Aunque de cuando en cuando echaba mano a las ecuaciones de Maxwell o a la teoría del electrón²⁵, prefería investigar analogías mecánicas o cinéticas del problema de la radiación, cuya utilidad luego juzgaba por su capacidad o incapacidad de proporcionar

formas equivalentes a la ley de Kirchhoff, a la de Stefan-Boltzmann y a la del desplazamiento de Wien ²⁶. Uno de los primeros modelos, estudiado a mediados de mayo, consistía en un resorte de ballesta sin peso, cargado con una masa M en un extremo y obligado a vibrar cuando moléculas de masa m chocaban contra M ²⁷. Otros modelos del mismo tipo general aparecen regularmente hasta finales del año; unos consistían en cuerdas elásticas no uniformes o compuestas, otros, en una red de partículas conectadas por resortes en espiral ²⁸. Aunque Ehrenfest solía introducir algún mecanismo —por lo común moléculas gaseosas— para redistribuir la energía entre los diversos modos de vibración de su modelo, el problema estudiado recordaba mucho, por lo demás, al problema mecánico tratado por Rayleigh y Jeans, afinidad de la que Ehrenfest era sin duda consciente. Una primera alusión críptica a Jeans aparece en sus cuadernos de notas a mediados de julio, pero tendrían que pasar todavía ocho meses más para que la teoría de Jeans ocupara un lugar central en su pensamiento ²⁹.

Hacia mediados de junio Ehrenfest había descubierto también un enigma intrigante en la teoría de Planck. El primer indicio de que lo había detectado es la frase: «Notable que sólo [haya] un máximo», que constituye el apunte inicial bajo el encabezamiento «Sobre la radiación negra» ³⁰. Una serie de entradas que siguen a continuación, la primera de ellas inmediatamente después de un ítem fechado el 18 de junio, indican lo que quería decir Ehrenfest: «Planck halló muchas funciones que siempre crecen —y por consiguiente [producen] diferentes estados estacionarios— ¡¡Clarificar!!... La H de Boltzmann se corresponde con la entropía en aquellos casos en que ésta última está definida —¿pero cuál es el caso de Planck?// La fórmula de estacionariedad de Planck es suficiente para hacer $dS/dt = 0$, ¡pero no [es] necesaria!» ³¹. Tras intercalar una nota muy breve, Ehrenfest pasa luego a ocuparse por primera vez del papel de la «teoría de las complejiones» en la obra de Planck, y observa que aun en ausencia de cualquier posible recurso al teorema de Liouville, la definición combinatoria de Boltzmann permite la introducción de la «Teoría abstracta de la entropía», expresión que subrayó y colocó entre comillas ³². Hacia la época en que escribió esto tuvo también que entablar correspondencia con Planck, cuya única porción sobreviviente es la carta del 6 de julio citada en el capítulo 5. (Más adelante emergerán razones para suponer que el intercambio epistolar fue más prolongado.) Un apunte del cuaderno de notas, justo antes del 22 de julio, recoge la reacción de Ehrenfest a lo dicho allí por Planck: «[¿] Puede creer seriamente que la magnitud de la carga electrónica puede hacer por sí sola que un cuanto

preestablecido de energía total sea sacudido [*zerzaust*] de una manera determinada [?] —Tratar de probar lo contrario»³³.

Las anotaciones del cuaderno de Ehrenfest sugieren que hacia la época en que escribió este último comentario andaba dedicado temporalmente a otros temas de investigación. Cuando, a finales de octubre, volvió al problema del cuerpo negro, avanzó rápidamente hacia una resolución más profunda de los enigmas que había dejado planteados entre mediados de junio y mediados de julio. Este mes de trabajo concentrado le había deparado el dominio del problema y también de los conceptos que serían básicos en el artículo que presentó a la Academia de Viena a principios de noviembre³⁴. Bajo el título «Sobre los presupuestos físicos de la teoría de los procesos de radiación irreversibles de Planck» decía allí que la prueba de Planck del teorema de H electromagnético carecía de un paso esencial que sí se hallaba presente en el teorema equivalente de Boltzmann para los gases. Planck ha obtenido, decía Ehrenfest, una función de entropía Σ que sólo puede aumentar o permanecer constante para todos los estados de radiación «naturales» posibles; pero no ha demostrado que, «para una energía total dada, Σ sólo permanece constante si el estado estacionario alcanzado por la radiación se ajusta a una distribución unívocamente determinada por la energía total». De hecho, proseguía Ehrenfest, en ausencia de supuestos adicionales no puede darse tal prueba. En las condiciones requeridas por la teoría de Planck «es posible especificar infinitos campos de radiación que: 1. todos ellos posean la misma energía total; 2. [sean] “naturales”; 3. [sean] estacionarios, de manera que, en particular, el valor de Σ no aumente cuando aquéllos están presentes; pero que, con todo, 4. correspondan a infinitas funciones de distribución diferentes»³⁵. Hacia el final mismo del artículo Ehrenfest especificaba, aunque sin comentario alguno, las condiciones suplementarias que parecían garantizar que la teoría de Planck diese una distribución única; esas condiciones eran, naturalmente, la teoría de las complejiones y la relación $\epsilon = h\nu$ ³⁶. Ehrenfest indicó que más adelante les dedicaría un artículo.

El argumento de Ehrenfest resultó ser más importante que su conclusión y en resumen tenía la siguiente forma. Planck había utilizado en 1900 dos expresiones diferentes para la entropía, $\Sigma_1(U)$ y $\Sigma_2(U)$, las ecuaciones (3-20) y (4-15). Ambas especifican la entropía como función de la energía (y de la longitud de onda) solamente; pero las dos son distintas: maximizando la primera se obtiene la distribución de Wien, $\phi_1(\lambda)$; maximizando la segunda se llega a la distribución de Planck, $\phi_2(\lambda)$. Imaginemos ahora dos estados diferentes Z_1 y Z_2 de la radiación y de los resonadores, cada uno de

aquéllos especificado por un conjunto particular de funciones del campo electromagnético $\mathbf{E}(x, y, z, t)$ y $\mathbf{H}(x, y, z, t)$, junto con la colección de funciones $f_i(t)$ para los diversos momentos del resonador. Se supone que ambos conjuntos de funciones satisfacen las condiciones de la radiación natural, así como las ecuaciones del campo de Maxwell y aquellas que gobiernan los resonadores de Planck. Lo que distingue a ambos es que el primero, el que especifica Z_1 , corresponde a la distribución de Wien $\phi_1(\lambda)$, a una densidad total de energía radiante ρ_1 ($= \int \phi_1 d\lambda$) y a una energía total E_1 , mientras que el segundo corresponde a la distribución de Planck $\phi_2(\lambda)$, a una densidad total de energía radiante ρ_2 y a una energía total E_2 . Planck, utilizando la función $\Sigma_1(U)$, ha demostrado que si el estado Z_1 ocurre alguna vez, entonces Σ_1 , y por consiguiente U , tiene que permanecer constante en lo sucesivo. Pero si U es constante, Σ_2 tiene que ser constante también, porque las dos funciones de entropía de Planck aumentan con la energía. Exactamente el mismo argumento se aplica al estado Z_2 . Si alguna vez ocurre, entonces no sólo tiene que ser estacionario, Σ_2 , sino también Σ_1 . De aquí se sigue que si la radiación en un estado inicial Z evoluciona hasta Z_1 de acuerdo con las ecuaciones que gobiernan el campo y los resonadores, entonces, mientras Σ_1 crece hasta un máximo absoluto, Σ_2 crecerá hasta un valor estacionario; y a la inversa para un estado inicial que evolucione hacia Z_2 . Como el criterio de Planck para elegir una función de entropía no era otro que el de que aumentara constantemente hasta un estado estacionario, carece de toda base para elegir entre ellas^{37t}.

Según Ehrenfest, lo que más agravaba la situación es que los dos estados Z_1 y Z_2 se pueden ajustar fácilmente para que correspondan a la misma densidad de energía radiante y, por la ley de Stefan-Boltzmann, a la misma temperatura. Los argumentos pertinentes son los de índole dimensional atribuibles a Lorentz y mencionados por Planck en su carta de julio. Multiplicando por m^2 todas las funciones del campo y de los resonadores que especifican Z_1 , se obtiene un nuevo conjunto de funciones que especifican un nuevo estado Z_1 . Este satisface todas las anteriores condiciones sobre Z_1 , salvo que la energía total, la densidad de energía radiante y la función de distribución vienen dadas por $E'_1 = m^4 E_1$, $\rho'_1 = m^4 \rho_1$ y $\phi'_1(\lambda) = m^4 \phi_1(\lambda)$. Si ahora elegimos m^2 de manera que $\rho'_1 = \rho_2$, habremos determinado dos estados de radiación Z'_1 y Z_2 simultáneamente estacionarios, que corresponden a la misma temperatura pero a diferentes distribuciones de la energía radiante en el campo. La conclusión de Ehrenfest es que los argumentos de Planck, a di-

ferencia de los de Boltzmann, no pueden determinar una función de distribución única sin recurrir a ciertos supuestos especiales.

Lo que Ehrenfest comunicó a Planck a finales de junio fue, presuntamente, una versión preliminar de este argumento y de las conclusiones extraídas de él. La respuesta de Planck deja entrever que no le impresionó, y no es difícil ver por qué. Exceptuando su generalidad, que el artículo no justifica para nada³⁸, las conclusiones de Ehrenfest no añaden un ápice a lo que Planck ya sabía desde 1900. Hacia marzo de ese año se había convencido de que cualquier función $S(U)$ tendría las propiedades características de la entropía con tal de que satisficiera la ecuación $\partial^2 S / \partial U^2 \propto -f(U)$, donde f es cualquier función positiva que tiende a cero cuando U tiende a infinito. Para hallar una ley de distribución única haría falta, por tanto, algún argumento suplementario para determinar f . En concreto, el empleo que hizo Planck de la combinatoria fue el segundo de esos argumentos adicionales a lo largo del año. Pero es muy probable que Planck no hubiese logrado advertir que el estado de radiación que maximizaba una función de entropía era también un estado estacionario para todas las demás. Esta circunstancia planteaba un problema que entre finales de octubre de 1905 y mediados de febrero de 1906 llevó a Ehrenfest a un conjunto de conclusiones mucho más importantes que las descritas en su artículo para la Academia. ¿Qué aspectos de la situación física podían explicar la existencia y extrañas interrelaciones de las diversas funciones que podían servir de entropía? Hacia la época en que Ehrenfest presentó su primer artículo, había comenzado a hablar en sus cuadernos de notas de la necesidad de una «teoría general de las cuasi-entropías», una teoría que explicara por qué eran «siempre crecientes» y también la «unicidad del estado final» al que cada una de ellas conducía; y esa teoría debería relacionarse también de algún modo con la «teoría de las complejiones»³⁹.

Aproximadamente dos semanas antes de utilizar por primera vez el término «cuasi-entropías», Ehrenfest anotó en su cuaderno de notas una importante clave en relación con el comportamiento enigmático de las funciones para las que había acuñado el nombre, y otra similar aparecía, en forma de inciso, en su artículo de noviembre. En este último decía que cuando existen varias funciones de entropía posibles, con máximos que corresponden a estados de radiación distintos, el estado realmente alcanzado «no viene determinado [simplemente] por la energía total, sino que depende, de alguna manera apenas especificable, de las demás condiciones iniciales del movimiento»⁴⁰. El apunte equivalente del cuaderno de notas va seguido inmediatamente por el esquema de un modelo por etapas

que le llevaría a entender el funcionamiento de las condiciones iniciales. Los resonadores vienen representados en este modelo por numerosas masas pequeñas, conectadas entre sí por una red de resortes que representan el éter. Por otro lado, Ehrenfest introduce una multitud de moléculas gaseosas que son capaces de excitar los resonadores por colisión y, por tanto, de transferir energía entre los diversos modos de vibración de la red éter-resonadores⁴¹.

Ehrenfest preguntaba a continuación: ¿Qué procesos dentro del modelo corresponden a incrementos de entropía? La primera parte de la anotación del cuaderno es una lista de procesos que, como la difusión, no producen semejantes aumentos. Luego proseguía así:

H sólo aumenta si las mol[éculas en la celda del espacio fásico] *do* *dw* experimentan sucesos diferentes—

- a) Choques unas con otras
- b) » con una pared muy áspera
- ¿¿!! c) Tiempo enorme[mente] largo—⁴².

En esta lista alfabetizada, los dos primeros puntos (el tercero lo estudiaremos en la sección siguiente) son mecanismos independientes que pueden producir un aumento de entropía; cualquiera de ellos puede hacer que *H* varíe en ausencia del otro. Así pues, cabe examinar por separado el efecto de cada uno de los dos, hecho que Ehrenfest explotó inmediatamente al considerar moléculas que por lo común *no* chocan y variando entre tanto significativamente su modelo. Cinco ítems después del que acabamos de citar escribe Ehrenfest:

Heurística para una teoría termod[inámica]-cinética de la radiación de cavidad:

Oscilaciones parciales [es decir, vibraciones del éter a frecuencias individuales] se pasan unas a otras sin [interacción]

— o —

Resonadores

Moléculas de especie diferente viajan sin ninguna colisión

— o —

Sustancias catalíticas⁴³

Las moléculas individuales *exentas de choques* adoptan aquí un nuevo papel, en tanto que elementos análogos a los modos individuales de la vibración libre del éter. La función de transmitir energía de un modo a otro queda transferida a los resonadores, por un lado, y por otro a un mecanismo catalítico que promueve la interacción entre moléculas que por lo demás son mutuamente transparentes.

La representación de la radiación dentro de un recinto reflector por medio de las moléculas de un gas «libre de colisiones», registrada por primera vez a principios de noviembre, desempeñó un papel importante en el pensamiento de Ehrenfest a partir de finales del mes siguiente. Después, en dos notas escritas justo antes del 1 de enero de 1906, utilizó explícitamente el modelo para explorar el comportamiento de la entropía cuando una cavidad llena de radiación se expande sin realizar trabajo⁴⁴. El mismo modelo reaparece en febrero, y para entonces las funciones antes atribuidas a las paredes rugosas recaen sobre esferas fijas en la cavidad. Para Ehrenfest, el conjunto de estas esferas y el gas libre de colisiones constituían un «Modelo simplificado para [un] cuasi-teorema de H », y tal es el papel que desempeñaba el modelo en el artículo que envió a la *Physikalische Zeitschrift* a finales de junio⁴⁵. Lo que allí señalaba tuvo que haberlo descubierto, como poco, cinco meses antes, y muy posiblemente ocho⁴⁶.

Si las moléculas de un gas libre de colisiones interactúan sólo con paredes rugosas o con esferas elásticas fijas, pero no entre sí, entonces sólo cambiará con el tiempo la dirección de sus movimientos, no el módulo de las velocidades individuales. A falta de un mecanismo que redistribuya la energía entre ellas, se conservará la distribución de velocidades que posean inicialmente. La H de Boltzmann, y otras funciones convenientemente seleccionadas, pueden sin embargo aumentar con el tiempo hasta un valor estacionario a medida que las moléculas se redistribuyen en cuanto a posición y dirección de movimiento; es decir, estas funciones pueden comportarse como cuasi-entropías. Pero cualquier valor estacionario así alcanzado sólo será un máximo absoluto para una distribución inicial de velocidades especialmente elegida, que a su vez varía según la función de entropía seleccionada. La H de Boltzmann, en concreto, sólo alcanzará tal máximo si las moléculas se ajustan desde el principio a la distribución de Maxwell-Boltzmann.

Este era precisamente el comportamiento que tanto le había intrigado a Ehrenfest cuando lo descubrió en el modelo de Planck para la interacción entre radiación y resonadores. El hecho de colocarlo en el contexto, más conocido, de la teoría de los gases proporcionaba algunas pistas acerca de su origen. Un gas libre de colisiones podía evolucionar hacia cualquiera de infinitos estados finales diferentes (y, por tanto, no poseer un equivalente único de la H de Boltzmann) porque no existía ningún mecanismo para cambiar el valor de uno de los parámetros que caracterizan el estado de una molécula, en este caso su energía o su velocidad. La existencia de numerosas funciones de cuasi-entropía proviene, al menos para un

gas libre de colisiones, de que los mecanismos de equilibrio disponibles son incompletos. Bastaría que el modelo de Planck fuese también incompleto en ese sentido para que quedara explicado de inmediato su extraño comportamiento. En el momento de entregar su artículo de junio Ehrenfest había identificado ya la incompletitud buscada. Una vez detectada, proseguía diciendo Ehrenfest, se echaba de ver que el modelo de Planck era equivalente al que emplearon Rayleigh y Jeans. Procediendo correctamente, incluso el empleo de la teoría de las complejiones debería llevar a la ley de Rayleigh-Jeans.

La impotencia de los resonadores

El meticuloso análisis que Burbury hiciera en 1902 de la teoría de la radiación de Planck anterior a 1900 (mencionada por última vez en el capítulo 5) puede muy bien que ayudara a Ehrenfest a identificar el elemento que faltaba en dicha teoría. Ehrenfest, en un apéndice agregado en pruebas a su artículo para la Academia de Viena, llamó especialmente la atención acerca del de Burbury, artículo que, pese a tener ya tres años, no había llegado hasta entonces a sus manos. Cerca del final Burbury señalaba de pasada lo que él tenía por un aspecto inadecuadamente elaborado de la demostración de Planck:

Planck no ha dado cuenta de los intercambios de energía entre sistemas de diferentes períodos de vibración. En efecto, su método se basa en el supuesto o prueba (art. 6) de que las ondas que tienen un período distinto del del resonador pasan por éste inafectadas, de manera que no hay ningún intercambio de energía. Pero eso no es del todo riguroso. Si la diferencia de períodos es muy pequeña, aunque no nula, entonces, de acuerdo con las ecuaciones de la página 433, tendrá lugar un pequeñísimo intercambio de energía entre la onda y el resonador...

Ahora bien, Planck no investiga la ley de estos lentos intercambios. Supone que para ellos existe una función de entropía y que es precisamente la misma función (pero con ν variable) que se ha definido anteriormente para sistemas que tienen el mismo período. Puede que sea cierto, pero pienso que no puede aceptarse como axioma. Se me antoja que esta rama del tema requiere mayor elucidación⁴⁷.

Aunque la segunda oración de este pasaje no es del todo justa para con Planck, la tesis central de Burbury es sensata. Planck había caído en la cuenta de que un resonador amortiguado responde a frecuencias incidentes que están próximas a su frecuencia resonante pero que no coinciden con ella, e implícitamente había confiado a

estas interacciones la tarea de redistribuir la energía entre los diversos modos de vibración del campo, abriendo así un camino al equilibrio. Pero en cambio no había investigado la interacción —mediada por el campo— entre resonadores de frecuencias ligeramente diferentes, posibilidad que quedaba excluida al utilizar un resonador analizador sintonizado exactamente con la frecuencia del resonador del campo que quería investigar. Los resonadores con frecuencias muy próximas podían efectivamente intercambiar energía, pero la teoría de Planck no tenía en cuenta esa clase de intercambios. En estas circunstancias, si Planck hubiese sido capaz de exhibir una función que sólo pudiera aumentar hasta un valor estacionario con el tiempo, ese aumento tenía que deberse a alteraciones del campo ocurridas a una sola frecuencia, por ejemplo cambios en la fase, dirección o polarización de vibraciones parciales e individuales.

Con o sin la intervención de Burbury, lo cierto es que el artículo de junio de Ehrenfest comenzaba con una tesis afín, pero significativamente más fuerte:

1. La distribución de frecuencias de la radiación introducida en el modelo [descrito por Planck] no se verá influida por la presencia de un número arbitrariamente grande de resonadores de Planck, sino que se conservará permanentemente.

2. De la emisión y absorción por los osciladores resultará [sin embargo] un estado de radiación estacionario, en el sentido de que la intensidad y polarización de todos los rayos de cada color serán simultáneamente equilibradas en magnitud y dirección.

En resumen: la radiación que aparece en el modelo de Planck podrá devenir, con el tiempo, arbitrariamente desordenada, pero desde luego no se hace más negra.—La formulación siguiente cuadra especialmente bien al análisis que viene a continuación: los resonadores dentro de la cavidad reflectora producen el mismo efecto que una cavidad reflectora vacía con un solo punto difusamente reflector en la pared⁴⁸.

Ehrenfest anuncia aquí el carácter incompleto del mecanismo equilibrador que permite al modelo de radiación de Planck soportar numerosas cuasi-entropías. Los resonadores lineales fijos no pueden alterar la distribución de frecuencias de la energía en el campo de radiación.

Los cuadernos de notas de Ehrenfest son exasperantemente esquivos con respecto a la fecha en que dio con este teorema sorprendente y, de primeras, contrario a la intuición. Su primer enunciado explícito, que comentaremos hacia el final de esta sección, no aparece hasta finales de mayo de 1906, pero agregado a un modelo concreto de un proceso problemático del que Ehrenfest había venido ocupándose durante los seis últimos meses como mínimo. De las

posibles dificultades que rodeaban a la redistribución de frecuencias era ya consciente en noviembre de 1905, como muy tarde, y puede que fuese por entonces cuando hallara el teorema general. Enseguida veremos algunas razones para querer fechar con más precisión el momento en que descubrió la impotencia de los resonadores. Ehrenfest había registrado ya en junio de 1905 la solución general de la ecuación diferencial para un resonador amortiguado de frecuencia ν_0 , impulsado por un campo sinusoidal de frecuencia ν ⁴⁹. Observó que el momento resultante del resonador consistía en dos vibraciones superpuestas, una de amplitud fija a la frecuencia excitadora ν , la otra una oscilación amortiguada a una frecuencia independiente del campo y casi idéntica a ν_0 . Es de presumir que, en este punto, interpretara ésta última como la nueva frecuencia a la que la interacción con el resonador había desplazado parte de la energía del campo que previamente se encontraba a la frecuencia ν ⁵⁰. Pero inmediatamente comenzaron a surgir dudas acerca de esa manera de entender la redistribución de energía.

Uno de los probables orígenes de estas dudas, al que Ehrenfest aludió en su artículo de junio de 1906, se derivaba de dos de los modelos para resonadores que mencionara doce meses antes en sus cuadernos de notas. Dos anotaciones vecinas señalan que las entidades definidas sencillamente mediante la ecuación del resonador de Planck pueden representarse físicamente, o bien por diminutos conductores perfectos sintonizados, o bien por trocitos de dieléctrico convenientemente elegidos⁵¹. Esta observación, ya en letras de molde, iba acompañada de razones teóricas muy generales acerca de por qué no podía resultar ningún cambio en la distribución de frecuencias al introducir resonadores de esta clase. Pero aun en ausencia de semejantes razones, las investigaciones existentes sobre la dispersión y reflexión habrían sugerido que ninguna de las dos maneras de modelar los resonadores podía producir alteraciones importantes de la distribución de energía con la frecuencia, salvo quizá tras largos períodos de tiempo. El efecto, en el peor de los casos, sería muchísimo más gradual que los rápidos cambios de fase, dirección y polarización debidos a la interacción entre un resonador y el campo incidente. Es posible que Ehrenfest pensara en estos cambios tan lentos al cerrar la lista de ítems que podían causar cambios en H con «???! c) Tiempo enorme[mente] largo»⁵².

Puede que Ehrenfest viera ya estas dificultades en el verano de 1905, y es claro que para noviembre había detectado otras. Casi inmediatamente después de su primera lista de factores que aumentan la entropía escribió lo siguiente en su cuaderno de notas: «[Cómo] especificar resonadores que transforman cada onda inci-

dente en un pequeño espectro (dep[endiente] de la temp—) (Ecu[ación] dif[erencial] no lineal)»; y cuatro ítems después, «Cuerpo negro: transforma cualquier cuant[o] de energía dado en un espectro exactamente det[erminado] (dependiente de T)»⁵³. Estas anotaciones parecen propuestas para la introducción de resonadores que tienen propiedades —como la no linealidad— de las que carecen los de Planck. Es muy posible que Ehrenfest, en el momento de escribirlas, hubiese caído en la cuenta de que la aparentemente «nueva» frecuencia próxima a ν_0 , introducida cuando un resonador lineal es golpeado por primera vez por una onda «monocromática» incidente de frecuencia ν , está en realidad presente en la representación de Fourier de esa onda a lo largo de todo el tiempo anterior y, por tanto, no es ni siquiera una nueva frecuencia. A últimos del mes siguiente, el de diciembre, las anotaciones de su cuaderno revelan que había tomado conciencia de otro problema de importancia casi pareja. El espectro de energía de un campo dado no se obtiene con sólo elevar al cuadrado las amplitudes de las distintas componentes de Fourier del campo: tal y como Planck había demostrado en 1898, había que promediar el cuadrado del nuevo campo a lo largo de un tiempo que sea grande comparado con el período de sus componentes significativas. La correspondiente medida de la intensidad del campo exige analizar resonadores con anchuras de banda demasiado grandes para discriminar entre la frecuencia natural ν_0 de un resonador y aquellas frecuencias ν del campo que están suficientemente próximas a ν_0 para causar una excitación significativa del resonador⁵⁴. Ehrenfest subraya en su artículo que la plausibilidad del mecanismo de Planck para modificar la frecuencia descansaba, en parte, en que confundía las propiedades de la distribución de intensidad del campo con las de la distribución de energía⁵⁵.

Así pues, Ehrenfest había adquirido a principios de 1906 una comprensión mucho más honda de los «Presupuestos físicos de la teoría de los procesos de radiación irreversibles de Planck» que la que deja entrever el artículo del mismo título que leyera en la Academia de Viena a principios del mes de noviembre anterior. En febrero, como muy tarde, sabía que la existencia de funciones de cuasi-entropía podía deberse a un mecanismo equilibrador incompleto, y anteriormente había tenido razón al sospechar la naturaleza de la incompletitud que caracterizaba al modelo de Planck. Estos descubrimientos no tuvieron necesariamente que hacerle pensar que todo modelo clásico de la radiación del cuerpo negro era inviable; una nota a pie de página en su artículo publicado indica que las colisiones moleculares podrían redistribuir la energía entre los resonadores fijos y que una ecuación no lineal del resonador surtiría el mismo

efecto⁵⁶. Pero dichos hallazgos sí despertaban fuertes sospechas acerca de la idoneidad de la teoría de Planck, y es probable que Ehrenfest reaccionase a ellas reanudando la correspondencia que iniciara con su autor el mes de junio o julio anterior, como sugiere vivamente una sorprendente «Conclusión» añadida (es de presumir que en pruebas) a la primera edición de las *Lecciones* de Planck. Planck llamó especialmente la atención del lector sobre aquélla al final de su breve prefacio, fechado en «Pascua de 1906». El primer párrafo numerado del artículo de junio de Ehrenfest también remite allí⁵⁷.

190. **Conclusión:** La teoría de los procesos de radiación irreversibles aquí expuesta explica por qué en una cavidad irradiada y llena de osciladores de todas las frecuencias posibles, la radiación, independientemente de sus condiciones iniciales, alcanza un estado estacionario: las intensidades y polarizaciones de todas sus componentes son simultáneamente equilibradas en magnitud y dirección. Pero la teoría se sigue caracterizando por una laguna esencial. Sólo trata de la interacción entre la radiación y las vibraciones de osciladores de la misma frecuencia. Por consiguiente, a una frecuencia dada el aumento continuo de entropía hasta un valor máximo, tal como exige el segundo principio de la termodinámica, queda probado sobre bases puramente electrodinámicas. Mas, para todas las frecuencias tomadas en conjunto, el máximo así alcanzado no es el máximo absoluto de la entropía del sistema, ni el correspondiente estado de la radiación es en general el [estado de] equilibrio absolutamente estable (cf., párrafo 27). La teoría no dilucida para nada la manera en que las intensidades de radiación correspondientes a diferentes frecuencias son simultáneamente equilibradas, es decir, de qué modo la distribución arbitraria inicial se convierte con el tiempo en la distribución normal que es característica de la radiación negra. Los osciladores que proporcionan la base para el presente tratamiento influyen únicamente en las intensidades de la radiación correspondientes a sus propias frecuencias naturales. No son capaces, sin embargo, de cambiar de frecuencia si sus efectos se limitan a la emisión y absorción de energía radiante⁵⁸.

En el momento de escribir Planck este pasaje, el artículo en el que Ehrenfest anunciaba idéntico descubrimiento no estaba aún compuesto, siendo, por tanto, concebible que Planck diera con el hallazgo de forma independiente, a través de sus trabajos sobre la teoría de la dispersión. Pero en ese caso tuvo que llegar muy tarde el descubrimiento, concretamente después de que la investigación de Planck pasara de la teoría de la dispersión a la relatividad y después de que su manuscrito de las lecciones dictadas en el semestre de invierno de 1905-1906 estuviese preparado en su mayor parte. Si Planck hubiese hecho el descubrimiento antes, lo habría incorporado seguramente a su libro, cuya estructura habría requerido revisiones sustanciales. Las *Lecciones*, en la forma en que se publicaron, comienzan con dos capítulos sobre el comportamiento de la radiación

en una cavidad que no contiene resonadores. El párrafo 27, al que Planck remite en el pasaje que acabamos de citar, subraya que aunque la entropía aumenta en una cavidad semejante, no alcanza un máximo absoluto, «porque la energía total dada puede distribuirse arbitrariamente entre los diversos colores de la radiación»⁵⁹. Los resonadores son introducidos luego en el capítulo tercero con el fin de proporcionar un mecanismo de redistribuir la energía entre las frecuencias, papel que conservan hasta los dos últimos párrafos del libro.

Estos párrafos, que constituyen la nueva «Conclusión» de Planck, tuvieron que resultarle desoladores, porque invalidan, no los detalles de la exposición, que en su mayor parte se sostiene, pero sí la estructura global del argumento en que esos detalles se engarzan a lo largo de las doscientas veinte páginas anteriores. Buena parte de la consiguiente molestia podría haberse evitado si Planck hubiese reconocido a tiempo la impotencia de los resonadores. Tal como ocurrieron las cosas, parece probable que la intervención de Ehrenfest fue necesaria para llevar a Planck a su «Conclusión», tesis que viene reforzada por una nota a pie de página añadida al final de la cita anterior. Cítase allí el artículo de Ehrenfest de 1905 para la Academia de Viena, en el cual, como ya dijimos antes, no se dice nada en absoluto acerca de los mecanismos que conducen a un cambio de entropía. La cita resulta extraordinariamente difícil de entender, como no sea en cuanto reconocimiento inadvertidamente encubierto del papel de Ehrenfest^{60†}.

Sin embargo, si Planck aceptó el teorema de Ehrenfest, aún no publicado, no dijo nada acerca de cómo probarlo ni por qué era errónea su idea inicial del efecto de los resonadores amortiguados. Los comentarios que Ehrenfest hace al respecto en su artículo de junio son demasiado crípticos para servir de ayuda, un preludeo al tema muy diferente al que, como veremos en breve, estaba dedicado principalmente su artículo. Con el reconocimiento creciente que fue ganando la discontinuidad y la consiguiente eliminación del término de amortiguamiento de la ecuación del resonador, el problema desapareció de la física poco después de aparecer, para emerger de nuevo en un contexto muy distinto, la teoría de la dispersión. Resultado de ello es que muchos científicos, incluso físicos, creen aún hoy que los resonadores amortiguados pueden alterar la distribución de frecuencias de la energía radiante. Un breve examen de las razones que invalidan tal idea quizá sirva, pues, para eliminar confusiones y facilitar la comprensión de los conceptos que conectan los temas tratados por Ehrenfest en sus cuadernos de notas con sus breves comentarios publicados.

Un oscilador con amortiguamiento por radiación oscila de suyo con su frecuencia resonante ν_0 , pero también puede absorber energía de una onda con una frecuencia próxima ν . Sería lógico pensar que dicho resonador alterará la distribución de frecuencias de la energía radiante, porque si absorbe energía de una onda incidente de frecuencia ν , cabría suponer que vuelve a radiar esa energía a su frecuencia natural ν_0 después de pasar la onda inicial. Dos conjuntos de consideraciones, ambos apuntados en los cuadernos de Ehrenfest, sirven para demostrar que no es exactamente eso lo que ocurre. Un resonador amortiguado sólo rerrradia con frecuencias ya contenidas en la onda excitadora; además, a cada una de las frecuencias a las que efectivamente responde sólo rerrradiará tanta energía como absorbió a esa frecuencia.

La ecuación de Planck para el momento f de un resonador amortiguado, la ecuación (1-8b), puede escribirse, por razones de conveniencia, de la siguiente forma:

$$\ddot{f} + 2\alpha\dot{f} + \omega_0^2 f = \beta Z(t), \quad (4)$$

donde $Z(t)$ es el campo eléctrico paralelo al eje del resonador, ω_0 la velocidad angular natural del resonador, α su tasa de disminución (igual a $\sigma\omega_0/2\pi$) y β una constante igual a $3c^3\sigma/2\pi\omega_0$. El miembro derecho de esta ecuación, $\beta Z(t)$, puede representarse generalmente por una integral de Fourier que se supone convergente:

$$\beta Z(t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} E(\omega) e^{i\omega t} d\omega, \quad (5)$$

con $E(\omega) = E^*(-\omega)$ para garantizar que $Z(t)$ sea real. La solución general de la ecuación (4) viene dada entonces por

$$f(t) = A e^{-\alpha t} \cos(\omega_0 t + \theta) + \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{E(\omega) e^{i\omega t} d\omega}{\omega_0^2 - \omega^2 + 2i\alpha\omega}, \quad (6)$$

donde A y θ son constantes arbitrarias.

La función $E(\omega)$ en la ecuación (5) puede elegirse de manera que no haya ningún campo neto $Z(t)$ durante todo el tiempo anterior a cierto instante t_0 seleccionado. Por integración compleja en el sentido de las agujas del reloj alrededor de un contorno compuesto por el eje real y una semicircunferencia infinita en el semiplano inferior, se demuestra fácilmente que, para $\alpha > 0$, la integral a la derecha de

la ecuación (6) se anula para todo $t \leq t_0$. Por consiguiente, a menos que el resonador haya sido excitado por alguna fuente distinta del campo, la ecuación (6) sólo proporciona una solución físicamente permisible de la ecuación del resonador si se iguala a cero la constante arbitraria A . La velocidad angular natural del resonador, ω_0 , no aparece entonces en el espectro de $f(t)$ a menos que se halle ya representada en el espectro del campo impulsor. De entre las frecuencias que se hallan presentes en la onda entrante, el resonador responde naturalmente con mayor intensidad a las que están más próximas a ω_0 . Pero eso es lo mismo que decir que absorbe y rerradia con más intensidad cerca de su frecuencia resonante que a otras frecuencias. Dado que las técnicas necesarias para demostrar la conservación de la energía de «onda más resonador» pueden aplicarse por separado a cada una de las frecuencias, no puede haber ninguna redistribución neta de energía.

Algunas anotaciones crípticas en los cuadernos de notas de Ehrenfest sugieren que llegó a esta conclusión por un camino algo diferente y probablemente menos conocido para la mayoría de los lectores. Una cosa característica es que recurriese de nuevo a un modelo mecánico, cuyo movimiento habría de ser representado en lo que suele llamarse coordenadas normales⁶¹. Esta clase de coordenadas se utilizan siempre en el caso de movimientos que consisten exclusivamente en desplazamientos a partir del equilibrio, con tal de que las fuerzas restauradoras sean funciones lineales de los desplazamientos. Para nuestros propósitos, la característica especial de las coordenadas normales es que la variación de cada una de ellas ocurre a una sola frecuencia y puede representarse mediante una expresión de la forma $C_i \sin(2\pi\nu_i t + \theta_i)$. ν_i es aquí alguna combinación lineal de las frecuencias de desplazamiento originales, y tanto C_i como θ_i son constantes determinadas por las masas del sistema y sus posiciones de equilibrio. La energía total viene entonces dada, en coordenadas normales, por un medio de la suma de los cuadrados de las coordenadas individuales y de sus derivadas primeras, de manera que a cada una de las coordenadas se le atribuye una cierta energía inmutable, $\frac{1}{2}C_i^2$, a lo largo de todo el tiempo. Por otro lado, en las coordenadas de desplazamiento originales cada coordenada oscila lentamente con una frecuencia que viene dada por cierta combinación lineal de las diversas frecuencias de desplazamiento.

El problema de Rayleigh-Jeans de la radiación en una cavidad reflectora vacía, reducido a soluciones de ondas estacionarias equivale claramente a un problema de vibraciones mecánicas tratado en coordenadas normales. Ehrenfest parece ser que detectó esta relación hacia finales de marzo de 1906, cuando escribió en sus cuadernos

de notas: «Distribución de energía entre vibraciones normales... Un teorema de H sobre esta base»⁶². Si se introduce un resonador lineal débilmente acoplado a los modos normales de la cavidad vacía, el nuevo sistema así formado puede reducirse de nuevo a coordenadas normales y tratar el problema como antes. En cualquiera de los casos, la energía de cada modo permanece constante; no se transfiere ninguna energía de una frecuencia de vibración a otra. Cuando Ehrenfest escribió la siguiente anotación en su cuaderno, justo antes del 30 de mayo, tenía que estar entreviendo algún teorema de este tipo: «Volviendo a las vibraciones normales del sistema [compuesto de] éter más resonadores, demostrar que jamás se puede producir de esta manera ningún cambio en la "distribución de colores"»⁶³. Ehrenfest manifiesta aquí por primera vez de manera completamente explícita su convencimiento de la impotencia de los resonadores, aunque presumimos que no es ésta la base de sus antiguas dudas sobre el tema de la redistribución de energía.

Con este trasfondo es como hay que leer los brevísimos comentarios publicados de Ehrenfest sobre el problema de redistribuir la energía. Muy al principio de su artículo de junio remite a los lectores a los párrafos finales de las *Lecciones* de Planck (que difícilmente podían haber aparecido ya) y expone esa su afirmación, que ya citamos, acerca de la equivalencia entre el modelo de Planck y una cavidad perfectamente conductora que contiene un punto difusamente reflector. A continuación menciona el tratamiento de la cavidad de Rayleigh-Jeans en las *Lecciones* y cita de allí la afirmación de que en semejante cavidad vacía «no hay ni que hablar... de una tendencia al equilibramiento de la energía asignada a vibraciones parciales individuales»⁶⁴. Luego prosigue así:

Esta conclusión se aplica directamente al modelo de Planck. En la medida en que los osciladores vienen definidos sólo por la ecuación diferencial lineal homogénea *, que Hr. Planck establece para ellos, son esencialmente idénticos a pequeñas motas de conductores completos o de dieléctricos adecuados. En ese caso, cualquier estado de movimiento del modelo de Planck es también [como la cavidad vacía] una superposición de las vibraciones normales de este sistema más complejo. Por consiguiente, tampoco en este caso puede hablarse para nada de una tendencia al equilibramiento de la energía asignada a vibraciones parciales individuales⁶⁵.

El asterisco de este pasaje remite a una nota a pie de página, en la cual se admite la posibilidad de una redistribución de la energía en presencia de moléculas en movimiento o con una ecuación del oscilador no lineal; Planck señaló un camino de escape equivalente en el último párrafo de su «Conclusión». Pero a Ehrenfest no le

interesaban en aquel momento tales posibilidades; su objetivo inmediato era analizar la teoría de Planck, no fabricar una propia. Habiendo señalado al principio que el éxito de Planck no podía deberse al uso de resonadores, dedicó, por tanto, el grueso del artículo a explorar las posibilidades de otro aspecto muy especial del enfoque de Planck: el empleo de la combinatoria, o lo que Ehrenfest llamara anteriormente la «teoría abstracta de la entropía».

La teoría de las complexiones y la ley de Rayleigh-Jeans

Primero en sus artículos sobre la radiación y luego en las *Lecciones*, Planck había calculado la entropía a base de aplicar la teoría de las complexiones a los resonadores; pero esta teoría, así aplicada, no era más que la teoría de probabilidades, y su utilidad debería ser por tanto, independiente —señaló Ehrenfest— del empleo de resonadores. Así pues, Ehrenfest, elaborando una representación «que se corresponde más de cerca con los métodos de Rayleigh y Jeans» que con los utilizados por Planck ⁶⁶, procedió en la tercera parte del artículo a aplicar directamente al campo la definición probabilística de Boltzmann para la entropía.

Para la radiación en cualquier cavidad vacía, cada uno de los modos independientes de oscilación cabe concebirlo como una oscilación no amortiguada de energía

$$\varepsilon_{\nu} = \frac{1}{2}(\alpha_{\nu}f^2 + \beta_{\nu}f'^2) = \frac{1}{2}\left(\alpha_{\nu}f^2 + \frac{1}{\beta_{\nu}}g^2\right). \quad (7)$$

En estas ecuaciones f es el momento de un oscilador del campo, g su momento conjugado ($= \partial\varepsilon_{\nu}/\partial f$) y ν su frecuencia de oscilación ($= \sqrt{\alpha_{\nu}/4\pi^2\beta_{\nu}}$). Sea $F(\nu, f, g)$ la función de distribución, aún desconocida, que especifica la fracción de osciladores que tienen frecuencia ν y cuyas coordenadas están en el intervalo de f a $f + df$ y de g a $g + dg$. Por otro lado, sea $N(\nu)d\nu$ el número de osciladores del campo o de modos de vibración en el intervalo ν a $\nu + d\nu$. La generalización clásica al espacio fásico de la definición probabilística de Boltzmann de la entropía ⁶⁷ da entonces, para la entropía del campo,

$$S = -k \int_0^{\infty} N(\nu) d\nu \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} F(\nu, f, g) \log F(\nu, f, g) df dg. \quad (8)$$

En esta expresión $N(\nu)d\nu$ es sencillamente el recuento de modos de Rayleigh-Jeans, la ecuación (3), reescrita en función de la frecuencia y multiplicado por dos para aplicarlo a ondas transversales polarizadas perpendicularmente. Prosiguiendo con la técnica de Boltzmann, Ehrenfest halla el estado de equilibrio maximizando la ecuación (8), sujeta a la restricción sobre la energía total E_t y a una condición de normalización sobre F :

$$\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} F(\nu, f, g) df dg = 1$$

$$E_t = \int_0^{\infty} N(\nu) d\nu \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \epsilon_\nu F(\nu, f, g) df dg. \quad (9)$$

Finalmente, una vez determinada F de esa manera, la energía total de la radiación cuya frecuencia está entre ν y $\nu + d\nu$ puede escribirse así:

$$E(\nu) d\nu = N(\nu) d\nu \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \epsilon_\nu F(\nu, f, g) df dg.$$

A la vista de los ejemplos indicados tanto por Boltzmann como por Planck, las operaciones necesarias son inmediatas. Su resultado, sin embargo, es una demostración de que F sólo puede ser maximizada atribuyendo energías medias iguales a cada uno de los modos de vibración. Si esos modos interaccionan además con las moléculas de un gas, dicha energía media constante es precisamente kT . Así pues, la teoría de las complejiones, aplicada directamente al campo, resulta en la misma ley de radiación imposible que Jeans había derivado directamente en 1905 a partir del teorema de equipartición⁶⁸.

Si bien es cierto que la adaptación que hizo Ehrenfest de la teoría de las complejiones al campo sólo condujo a un resultado conocido, su reformulación sugirió cómo lograr otros resultados. Planck, al introducir los resonadores, no había hecho más que confundir la cuestión física fundamental. Ehrenfest subrayó que las ecuaciones (7) y (8), junto con las técnicas de maximización asociadas, son comunes a Planck y a Boltzmann. Si a pesar de todo conducen a funciones de distribución diferentes, proseguía Ehrenfest, el origen de esa

diferencia debe estar en la elección de restricciones; y en efecto, cabe perfectamente justificar elecciones distintas de las ecuaciones (9).

Supongamos [por ejemplo] que la radiación sólo se produce, en la naturaleza, por la intervención de electrones, y que estos electrones poseen en todas partes la misma estructura concreta. Esta estructura —quizá sencillamente la sección eficaz eternamente fija del electrón— puede en principio ser capaz de impedir la excitación, por medios naturales, de algunos de los concebibles modos de vibración normales de nuestra cavidad⁶⁹.

La visión que tenía Ehrenfest de las esperanzas puestas por Planck en la teoría de los electrones había cambiado claramente durante el año anterior a la redacción de este pasaje.

Ehrenfest acaba el artículo con un breve análisis general de las restricciones, mostrando que de ordinario no vienen unívocamente determinadas por la función de distribución que se obtiene al aplicarlas. Así pues, a la ley de distribución de Planck podría llegarse con unas restricciones distintas de las suyas. Pero al menos cabe demostrar, concluye Ehrenfest, que la ley de Planck puede seguirse de la teoría de las complejiones aplicada al campo solamente. Un buen método consiste en una condición adicional que restringe el valor de ϵ_ν a múltiplos enteros del cuanto de energía $h\nu$, «igual que si, para cada frecuencia, la energía de vibración consistiera en “átomos de energía” de magnitud numérica $\epsilon_\nu^0 = 6,548 \times 10^{-27} \cdot \nu$ ergios»⁷⁰. Esta condición, añade Eherenfest, puede formularse de otra forma que es más normal en la mecánica estadística. En el espacio fásico bidimensional f, g ,

el punto figurativo de una vibración propia de frecuencia ν no puede ocupar ninguna posición sobre la superficie: sólo puede estar sobre una familia de curvas, a saber, la familia de elipses

$$\frac{1}{2} \left(\alpha_\nu f^2 + \frac{1}{\beta_\nu} g^2 \right) = m h \nu,$$

donde m recorre la serie de los enteros, hasta un valor tal, que $m h \nu$ superaría la energía total previamente especificada si m siguiese creciendo⁷¹.

Aunque Ehrenfest dice de pasada que su formulación no coincide del todo con la que proporciona Planck en las *Lecciones*, nada hay en su artículo que sugiera sospecha alguna por su parte, en el sentido de que todo ello fuera algo más que un *lapsus calami* de Planck: todavía leía a Planck a través de los anteojos de Lorentz, y en cualquier caso no había tenido suficiente tiempo en sus manos el libro de Planck para asimilar su enfoque más elaborado.

El artículo de Ehrenfest no incluye ninguna demostración de que su cuantificación de los osciladores del campo desemboque en la ley de Planck; pero tampoco es difícil darla. En la ecuación (7) hay que igualar ϵ_ν a $nh\nu$; en las ecuaciones que siguen, F se convierte en una función de n en lugar de g , y las correspondientes integrales sobre g se convierten en sumas sobre n . $F(\nu, f, n)$ se convierte entonces en la fracción de aquellos modos de frecuencia ν que poseen energía $nh\nu$ y están entre f y $f + df$; y $N(\nu)$, el número de modos a cualquier frecuencia fija, es igual a dos en todas partes. Con estos cambios, la ley de Planck resulta directamente de las operaciones esbozadas por Ehrenfest; se demuestra así que las elaboradas relaciones entre resonadores amortiguados y campo —el meollo del enfoque de Planck desde finales de 1894 hasta 1906— son irrelevantes para el logro principal de su autor. Su ley puede derivarse sin recurrir a los resonadores.

Capítulo 7

UNA NUEVA RUTA A LA TEORÍA DEL CUERPO NEGRO: EINSTEIN, 1902-1909

Es cierto que las conclusiones del artículo que Ehrenfest envió a finales de junio de 1906 eran chocantes, pero aun así no eran ya del todo nuevas hacia esas fechas. Expresadas de manera muy distinta habían aparecido en otro artículo, «Sobre la teoría de la emisión y absorción de la luz», recibido por el editor de los *Annalen der Physik* más de tres meses antes; su autor, Albert Einstein, otro joven físico, poco conocido, quien, incapaz de hacerse con una posición académica, escribía desde la oficina de patentes suiza en Berna. El modelo planckiano del cuerpo negro, decía Einstein, si uno lo analiza dentro del marco clásico, sólo puede conducir a la ley de Rayleigh-Jeans. La ley de radiación de Planck era en cambio derivable, pero sólo a base de alterar decisivamente los conceptos que su autor había empleado con ese fin. Hacia la mitad del artículo escribía Einstein:

Debemos, por tanto, reconocer que la siguiente posición es fundamental para la teoría de la radiación de Planck: la energía de un resonador elemental sólo puede tomar valores que son múltiplos enteros de $(R/N)\beta\nu$ [donde R es la constante de los gases, N el número de Avogadro y β una constante]. Durante la absorción y la emisión, la energía de un resonador cambia discontinuamente en un múltiplo entero de $(R/N)\beta\nu$ ¹.

Este pasaje es la primera manifestación pública de que la derivación de Planck exige una restricción sobre el continuo clásico de estados del resonador. En cierto sentido, anuncia el nacimiento de la teoría cuántica.

Aunque las conclusiones de Einstein y de Ehrenfest coincidían en gran parte, el artículo de aquél era en diversos aspectos muy diferente del que éste enviaría algunos meses más tarde. Su argumento era más general y también más convincente; además Einstein, a diferencia de Ehrenfest, no suponía que lo único que estaba haciendo era reformular la premisa de Planck, y la estructura de su argumento ponía de relieve las insuperables dificultades que entrañaba la propuesta de atribuir un tamaño fijo h a las celdas del espacio fásico. Pero hay algo más importante aún, y es que el artículo de Ehrenfest era un estudio de Planck, mientras que el de Einstein era en primer lugar un estudio de la naturaleza. Lo que llevó a Einstein al problema del cuerpo negro en 1904 y a la obra de Planck en 1906 fue la coherente elaboración de un programa de investigación iniciado en 1902, tan independiente del de Planck, que habría conducido casi con certeza hasta la ley del cuerpo negro aunque Planck jamás hubiese existido. Para entender el contacto de Einstein con la teoría del cuerpo negro es preciso reconstruir antes sus pasos.

Einstein y la termodinámica estadística, 1902-1903

Como ha dicho Klein, Einstein se mostró fuertemente impresionado, desde el principio de su carrera, por la simplicidad y alcance de la termodinámica clásica. En ese aspecto se parecía a Planck, pero para Einstein la termodinámica incluía el enfoque estadístico que había aprendido en la *Teoría de los gases* de Boltzmann². Sus dos primeros artículos, publicados en 1901 y 1902, eran intentos de investigar las fuerzas intermoleculares aplicando una termodinámica fenomenológica a fenómenos como el de la capilaridad y el de la diferencia de potencial entre metales y soluciones de sus sales³. Viendo que los resultados no eran concluyentes, abandonó enseguida este enfoque y comenzó a elaborar una termodinámica estadística que fuese aplicable no sólo a los gases —el tema que más había ocupado a autores anteriores—, sino también a otros estados de agregación. Intuía, es de suponer, que el enfoque estadístico proporcionaba una base más firme que el fenomenológico para conclusiones en el nivel molecular. Fuese cual fuese el motivo, su empeño dio como resultado una serie de tres brillantes artículos, publicados sucesivamente en los años 1902, 1903 y 1904 y que hoy son poco recordados debido a que Gibbs estableció simultáneamente sus principales resultados en el libro *Mecánica estadística* de 1902⁴. No obstante, supusieron el punto de partida para gran parte del futuro

trabajo de Einstein, sobre todo en torno al movimiento browniano y a los cuantos, iniciados ambos en 1905.

El primero de los artículos estadísticos de Einstein elaboraba una teoría de la termodinámica estadística para sistemas mecánicos gobernados por ecuaciones lagrangianas del movimiento con función de potencial explícita. Sin embargo, estas ecuaciones mecánicas eran solo necesarias para justificar el empleo del teorema de Liouville y de la conservación de la energía, hecho que, según Einstein, sugería que la teoría podía reelaborarse para sistemas de una clase mucho más general⁵; esta generalización la dio el segundo artículo de la serie. Nosotros nos centraremos en el segundo, porque en los demás aspectos los dos artículos son estrechamente paralelos⁶.

Einstein comienza el artículo dirigiendo la atención a un sistema cuyo estado puede especificarse por n variables independientes p_i . (Para los sistemas mecánicos que había estudiado antes, estas variables eran las coordenadas y velocidades generalizadas de una descripción lagrangiana.) Si el sistema está aislado, su estado en un instante debe determinar los valores de las variables de estado del siguiente; es decir, el comportamiento del sistema a lo largo del tiempo ha de venir gobernado por un conjunto de n ecuaciones,

$$\frac{dp_i}{dt} = \phi_i(p_1, p_2, \dots, p_n), \quad (1)$$

que desempeñan el papel de las ecuaciones lagrangianas en el caso mecánico. Einstein supone además que el sistema de ecuaciones (1) posee una y *sólo una* integral independiente,

$$E(p_1, \dots, p_n) = \text{Constante}. \quad (2)$$

condición muy potente que equivale a una hipótesis ergódica.

Einstein elabora luego, para sistemas de esta especie tan general, una serie de teoremas de los que la teoría de los gases no había tenido especial necesidad, pero que son precisos para pasar a una mecánica estadística o termodinámica estadística de aplicación más amplia; en concreto obtiene expresiones para aquellas magnitudes que han de corresponderse con la temperatura, la entropía y la probabilidad de un estado, y lo hace en términos de las funciones ϕ_i y E . (En la teoría de los gases podía definirse la temperatura recurriendo al termómetro de gas ideal, siguiéndose luego de ahí una expresión de la entropía.) Está claro que éstos son precisamente los elementos conceptuales de más flagrante ausencia en el estudio que hace Planck del problema del cuerpo negro. Planck se había visto

obligado a «definir» la probabilidad de un estado, y había observado que su definición, con ser plausible, sólo cabía justificarla a través de los experimentos. Esta incertidumbre en torno a la probabilidad contagiaba a la entropía, el logaritmo de la probabilidad, y de allí a la temperatura, que era la derivada de la energía con respecto a la entropía. El artículo de Einstein, escrito antes de mostrar signo alguno de ocuparse de la teoría del cuerpo negro, salvaba estas lagunas.

Einstein pregunta primero qué condiciones tienen que satisfacer las trayectorias especificadas por las ecuaciones (1) y (2) para que los correspondientes sistemas sean físicos, es decir posean propiedades observables. «La experiencia nos enseña», dice, «que un sistema físico aislado se estabiliza al cabo de un tiempo en un estado tal, que ninguna de sus magnitudes observables sigue cambiando; a un estado semejante lo llamamos estacionario»⁷. Los observables, prosigue diciendo, vienen representados por promedios temporales de funciones de las coordenadas microscópicas p_i (considérese la presión de un gas), y en su digresión da a entender que el intervalo de tiempo sobre el que hay que promediar tiene que ser suficientemente largo para que las coordenadas tomen todas las posibles combinaciones de valores. Dos mediciones hechas en diferentes momentos darán entonces el mismo valor si las trayectorias especificadas por las ecuaciones (1) regresan a sus puntos de partida con cierta frecuencia constante, porque en ese caso el sistema pasará, en cada ciclo, la misma proporción de tiempo en la vecindad de cualquier punto dado, especificado por las p_i . Incluso una condición ligeramente más débil surtirá el mismo resultado. Imaginemos una región Γ en el espacio n -dimensional de las p_i ; observemos el sistema a lo largo de cierto intervalo de tiempo T ; y determinemos la porción τ de ese intervalo durante la cual el sistema está en Γ . Si para cualquier Γ que se elija la fracción τ/Γ tiende a un límite al crecer T , el sistema poseerá propiedades fijas y observables: será un sistema físico.

Hasta aquí el argumento de Einstein presenta varias deficiencias, pero resulta muy fácil salvarlas si se supone que los observables son promedios, no sobre el tiempo, sino sobre los miembros de un conjunto o colectividad convenientemente elegido de sistemas idénticos⁸¹. Este es el paso que Einstein procede a dar inmediatamente, y es probable que las propiedades del conjunto guiaran su pensamiento al buscar las condiciones que hacen que un sistema individual sea físico. La colección de sistemas contemplado por Einstein es muy parecido al que, siguiendo a Gibbs, se ha denominado desde entonces una colectividad microcanónica⁹; consiste en un número grande N de sistemas idénticos, todos ellos gobernados por las ecuaciones del movimiento (1), todos ellos independientes, y todos ellos con la

constante de energía de la ecuación (2) en el estrecho intervalo de E^* a $E^* + \delta E^*$. Si los sistemas de esta colectividad están distribuidos por el espacio de las p_i de manera tal que el número de sistemas m en una región Γ permanece constante durante su movimiento, se dice que la colectividad es estacionaria, y entonces posee las dos propiedades siguientes. El valor de m/N es en todo momento igual al límite, previamente especificado, de τ/T para miembros individuales; todos los miembros de la colectividad estacionaria son, por tanto, físicos. Además, los promedios temporales de funciones de las p_i sobre intervalos T largos pueden sustituirse por promedios sobre los N miembros de la colectividad en cualquier instante. Aunque el enunciado de estas propiedades queda oscuro en el artículo de Einstein, es claro que era consciente de ambas, y las utilizó.

Al examinar las propiedades de la colectividad, Einstein señala en primer lugar que si g es un volumen infinitesimal en el espacio de las p_i , entonces el número de sistemas que hay en g en un instante dado es

$$dN = \varepsilon(p_1, \dots, p_n) \int_g dp_1 dp_2 \cdots dp_n,$$

donde $\varepsilon(p_1, \dots, p_n)$ es la densidad de puntos-sistemas en el espacio de las p_i . Para que esta colectividad sea estacionaria es preciso que dicha densidad obedezca las condiciones normales de continuidad hidrodinámica; Einstein las introduce para demostrar que ε sólo puede depender de las p_i a través de la energía, a la cual había restringido previamente a un intervalo infinitesimal. Así pues, puede completar esta parte del análisis reescribiendo la ecuación anterior en una forma que es fundamental para todo lo que vendrá después:

$$dN = \text{Constante} \int_g dp_1 dp_2 \cdots dp_n. \quad (3)$$

La ecuación (3), que aparece hacia el principio de su artículo ¹⁰, revela qué aspecto del pensamiento de Einstein le prohibía aceptar la versión planckiana de la teoría del cuerpo negro. Tanto para él como para Planck, el estado de un sistema viene especificado en función de la pequeña celda g donde se hallan las coordenadas del sistema. Pero el concepto einsteiniano de estado comporta, a través de la condición de fisicalidad, una noción de probabilidad que lo distingue del de Planck. La probabilidad W_g de encontrar un sistema

dado en el estado g tiene que ser la fracción (τ/T) de tiempo que el sistema pasa en g , o lo que es equivalente, la fracción (dN/N) de miembros de la colectividad que han de hallarse en g en un instante dado. Por consiguiente, W_g no es más que el miembro derecho de la ecuación (3), convenientemente normalizada, y por fuerza es proporcional al volumen de g . Así pues, la esperanza que tenía Planck de que algún mecanismo físico aún por descubrir explicase la necesidad de mantener constante el tamaño de la celda es irrealizable en principio. Fijar el tamaño de las celdas y retener al mismo tiempo las trayectorias continuas violenta el concepto de probabilidad.

Einstein había empleado la noción de colectividad para definir la temperatura y la entropía, incluso antes de aplicarla a consideraciones probabilísticas ¹¹. Cada uno de los N sistemas de la colectividad cabe subdividirlo conceptualmente en subsistemas interactuantes, uno grande Σ y otro pequeño σ ; este último recibirá poco después el nombre de «termómetro». El sistema grande está especificado por el subconjunto Π_1, \dots, Π_n de las n variables originales y tiene energía H , el pequeño está especificado por las variables restantes π_1, \dots, π_l y tiene energía η . Como los dos subsistemas interactúan, lo único que es constante es $E (= H + \eta)$; pero Einstein supone que su construcción requiere que $H \gg \eta$, de manera que H es también constante con gran aproximación.

Einstein pregunta luego cuántos sistemas, de los N de la colectividad, tendrán las variables termómetro π_i en una región especificada, permaneciendo las demás variables sin especificar. Demuestra que la respuesta viene dada por la ecuación

$$dN_2 = \text{Constante } e^{-2h\eta} d\pi_1 \cdots d\pi_l, \quad (4)$$

donde h es un parámetro que depende sólo de la energía total E^* y de la estructura del sistema grande Σ . Especificada esa estructura, cabe definir una nueva función $\omega(E^*)$ por

$$\omega(E^*) = \int_{E^*}^{E^* + \delta E^*} d\Pi_1 \cdots d\Pi_\lambda. \quad (5)$$

Si se conoce esta función, el parámetro h de la ecuación (4) viene dado por

$$h(E^*) = \frac{1}{2} \frac{\omega'(E^*)}{\omega(E^*)}. \quad (6)$$

La magnitud $b(E^*)$ así definida tiene, como demuestra Einstein a continuación, las siguientes propiedades: conocidas la energía y la estructura del sistema grande, b especifica plenamente, a través de la ecuación (4), todos los efectos de Σ sobre las propiedades observables del sistema menor σ , el termómetro. Si dos sistemas grandes, Σ_1 y Σ_2 , tienen el mismo efecto sobre un termómetro σ , tendrán también el mismo efecto sobre cualquier otro termómetro σ' . Finalmente, dos sistemas grandes, Σ_1 y Σ_2 , sólo pueden tener el mismo efecto sobre un termómetro σ si ese efecto es también idéntico al efecto sobre σ del sistema compuesto $\Sigma_1 + \Sigma_2$. Estas propiedades son precisamente las de la magnitud observada «temperatura», que, por tanto, ha de ser cierta función de la magnitud b . Einstein señala que una definición apropiada de T (ahora símbolo de la temperatura, no de un intervalo temporal) viene dada por $T = 1/(4b\chi)$, donde χ es «una constante universal». Poco después demuestra que una molécula de un gas perfecto tiene que tener, según su teoría, una energía media de $3/4b$, de suerte que χ ha de ser igual a $R/2N$ (o un medio la k de Planck) ¹².

Definida así la temperatura, Einstein avanza finalmente hacia una representación de la entropía. Con el fin de que puede realizarse trabajo sobre el sistema Σ previamente aislado, supone que la función E de la ecuación (2) depende no sólo de las p_i , sino también de un conjunto de parámetros λ_i , de lenta variación. El cambio en E correspondiente a cualquier cambio pequeño en el estado del sistema viene dado entonces por

$$dE = \sum \frac{\partial E}{\partial \lambda_i} d\lambda_i + \sum \frac{\partial E}{\partial p_i} dp_i,$$

y Einstein demuestra inmediatamente que la primera sumatoria es el trabajo efectuado sobre el sistema durante la variación de las λ_i , mientras que la segunda es el calor añadido. Definiendo la entropía S como $\int dQ/T$ y haciendo nuevas operaciones, se obtiene la fórmula

$$S = \frac{E^*}{T} + 2\chi \log \int e^{-2hE(p_1, \dots, p_n)} dp_1 \dots dp_n. \quad (7)$$

En la derivación de este fórmula, Einstein supone que tanto antes como después de la variación de las λ_i , el sistema a examinar interacciona con otro que es mucho mayor que él, a la misma temperatura, siendo, por tanto, susceptible del mismo tratamiento que antes había dado a los termómetros. Como resultado de ello, las p_i en la integral de la ecuación (7) varían por todo el espacio de las p_i , y b

deja de ser implícitamente dependiente de δE^* como hasta ahora lo había sido. Einstein demuestra finalmente una proposición que para nuestros propósitos podemos dar por sentada: S tiene que crecer a medida que un sistema se mueve desde estados menos probables hasta otros más probables. Esta es su versión del segundo principio de la termodinámica.

Así pues, hacia el verano de 1903 Einstein había obtenido, para sistemas físicos de una clase extraordinariamente general, una medida generalizada de la probabilidad de estados, así como medidas correspondientes de la temperatura y la entropía. En un artículo de dieciocho páginas había mostrado cómo transformar un campo que rara vez había trascendido de la teoría de los gases, en una termodinámica estadística plenamente general. Tan sólo el libro de Gibbs, publicado el año anterior, ofrece un precedente significativo, y los sistemas que considera aquél son menos generales que los de Einstein. El hecho de que éste sintiera sin embargo la necesidad de ir más lejos es un ejemplo de su extraordinaria capacidad de descubrir y explorar interrelaciones problemáticas entre lo que otros tenían por generalizaciones meramente fácticas acerca de los fenómenos naturales.

Los fenómenos de fluctuación y la teoría del cuerpo negro, 1904-1905

Hacia la época en que Einstein terminó el artículo de 1903, se había percatado ya de que su «constante universal» χ podía calcularse en función de los valores de la constante de los gases y del número de Avogadro. Pero la teoría que le había llevado hasta esa constante era aplicable a sistemas mucho más generales que los gases y debería tener, por tanto, una base física igual de general; esa base, pensaría probablemente Einstein, debería reflejar la naturaleza estadística del enfoque que le había conducido a la constante, explicando así no sólo su papel *qua* factor de escala, sino también su posición *qua* multiplicador en la definición probabilística de la entropía^{13†}. Sea como fuere, el problema central que abordó Einstein en su tercer artículo estadístico —enviado a los *Annalen* en la primavera de 1904— fue el de establecer el significado físico de χ . La solución yacía en el fenómeno de la fluctuación de energía, que por lo común habían ignorado o desechado, por inobservable, los autores anteriores^{14†}. Gibbs vuelve a ser aquí el único precedente del tratamiento de Einstein, pero un precedente que en este caso es parcial. Einstein asigna a las fluctuaciones un papel físicamente capital y sugiere de

inmediato su aplicación cuantitativa; este último paso es lo que le llevó, por primera vez en letra impresa, al problema del cuerpo negro.

El artículo de 1904 de Einstein comienza con una redefinición menor, pero plena de consecuencias, de la función $\omega(E^*)$. Sustituye la definición original, ecuación (5), por

$$\omega(E^*) \delta E^* = \int_{E^*}^{E^* + \delta E^*} dp_1 \cdots dp_n.$$

Esta sustitución elimina la dependencia implícita de $\omega(E^*)$ del tamaño del intervalo δE^* y, por tanto, de la estructura concreta de la colectividad imaginada; de este modo queda disponible no sólo para colectividades, sino también para sistemas individuales ^{15t}. Einstein lo aplica de inmediato en una nueva definición de la entropía de un sistema, y luego, en el transcurso de una nueva derivación del segundo principio, al comportamiento de un sistema en interacción con un gran baño térmico a temperatura T . El baño, dice Einstein, determina sólo la energía media del sistema, no la instantánea; esta última fluctuará alrededor de la media, y lo hará de una manera que viene gobernada por la ecuación (4) del termómetro. Con ayuda de la ω redefinida puede reescribirse dicha ecuación con el fin de especificar la probabilidad dW de que el sistema tenga en un instante dado una energía entre E^* y $E^* + dE^*$:

$$dW = C e^{-E^*/2\chi T} \omega(E^*) dE^*,$$

donde la constante de normalización puede determinarse fácilmente igualando a 1 la integral de dW sobre todas las energías posibles.

De la última ecuación se deduce que la energía media del sistema a temperatura T es

$$\bar{E} = \int_0^{\infty} C E e^{-E/2\chi T} \omega(E) dE,$$

de suerte que

$$\overline{(\bar{E} - E)} = 0 = C \int_0^{\infty} (\bar{E} - E) e^{-E/2\chi T} dE.$$

Diferenciando la última ecuación respecto a T e igualando a cero el valor medio del multiplicador del término exponencial dentro de la integral resultante, obtenemos

$$\overline{\epsilon^2} \equiv \overline{(\bar{E} - E)^2} = \bar{E}^2 - \overline{E^2} = 2\chi T^2 \frac{d\bar{E}}{dT}. \quad (8)$$

Este resultado es harto notable, señala Einstein, porque ya no se contiene en él «ninguna de las magnitudes que recuerdan a las hipótesis básicas de la teoría». La fluctuación media cuadrática de la energía de cualquier sistema en contacto con un baño térmico infinito ha quedado expresada en función de las magnitudes mensurables T y $d\bar{E}/dT$, junto con la constante absoluta χ ; así pues, ha quedado determinado por fin el significado físico de esta constante. Dice Einstein: «La magnitud $\overline{\epsilon^2}$ es una medida de la estabilidad térmica del sistema; cuanto mayor sea $\overline{\epsilon^2}$, tanto menor será esa estabilidad. La constante absoluta χ determina, pues, la estabilidad del sistema»¹⁶.

El descubrimiento del papel físico de la constante χ fue lo que hizo que Einstein parara mientes en el problema del cuerpo negro. Merece la pena examinar las palabras con que introduce esta transición, porque parecen dar a entender más de lo que realmente dicen. Inmediatamente después de relacionar χ con la estabilidad térmica, prosigue así:

La ecuación que acabamos de hallar permitiría una determinación exacta de la constante universal χ si fuese posible determinar la fluctuación de energía de un sistema; sin embargo, dado el presente estado de conocimientos, no es ese el caso. Es más, sólo existe una clase de sistemas físicos en los cuales podemos presumir, por experiencia, que se da una fluctuación de energía. Ese sistema es el del espacio vacío, lleno de radiación térmica¹⁷.

¿Qué quiere decir Einstein cuando afirma que «sólo existe una clase de sistemas físicos en los cuales podemos presumir, por experiencia, que se da una fluctuación de energía»? Parte de la respuesta la da él mismo enseguida, al relacionar cuantitativamente χ con la constante $\lambda_m T$ de la ley del desplazamiento, donde λ_m es la longitud de onda de la radiación de intensidad máxima a la temperatura T . Sin embargo, parece probable que Einstein tuviera en la mente una cuestión de mayor generalidad. Las ecuaciones que gobiernan un fenómeno significativamente afectado por fluctuaciones deberían contener una constante no derivable de las leyes macroscópicas que son aplicables a ese fenómeno, por ejemplo las leyes de la mecánica o el campo elec-

tromagnético. Sin embargo, la necesidad de dos constantes naturales en las leyes de radiación del cuerpo negro había constituido un enigma desde 1900 o antes, un enigma que Lorentz, en particular, había mencionado repetidas veces¹⁸. Entra dentro de la lógica que Einstein, en el pasaje que acabamos de citar, estuviera sugiriendo que la entrada de una segunda constante se debe, no a la carga electrónica universal, sino más bien a la existencia de fluctuaciones. Sea como fuere, Einstein aclara su tesis introduciendo fluctuaciones en el análisis de una regularidad del cuerpo negro que hasta entonces no estaba explicada.

En una cavidad de cuerpo negro, señala Einstein, la fluctuación de la energía total del campo será muy pequeña si las dimensiones de la cavidad son grandes al lado de la longitud de onda dominante. (La energía total es proporcional al volumen de la cavidad; las fluctuaciones, debidas a la interferencia de diferentes ondas parciales en algún punto, son independientes del tamaño de la cavidad y pueden tener sentidos opuestos en lugares distintos de una cavidad grande.) Pero si las dimensiones de la cavidad son iguales a la longitud de onda correspondiente a la intensidad máxima, entonces la energía total media debería ser del mismo orden de magnitud que la fluctuación media, $\bar{E}^2 \doteq \bar{\epsilon}^2$. La energía total en una cavidad semejante viene dada por la ley de Stefan-Boltzmann: $E = aVT^4$, donde V es el volumen de la cavidad ($=\lambda_m^3$) y a es una constante determinada experimentalmente. Aplicando la ecuación (8) se obtiene inmediatamente

$$\lambda_m = \frac{2}{T} \sqrt[3]{\frac{\chi}{a}} = \frac{0,42}{T}, \quad (9)$$

donde la constante numérica de la derecha se calcula a partir de mediciones existentes de a y R , junto con estimaciones establecidas de N . Einstein compara esta expresión con resultados experimentales que han mostrado que la longitud de onda de intensidad máxima de la radiación del cuerpo negro es $\lambda_m = 0,293/T$. Dados los métodos de orden de magnitud empleados para obtener la ecuación (9), el acuerdo es extraordinario.

Einstein tuvo que haber leído a Planck hacia la época en que halló este resultado, porque en la introducción de su artículo menciona la definición planckiana de la entropía; pero sobre la ley de radiación de Planck no dice todavía nada en absoluto. Como ya dejamos dicho, Einstein tenía razones muy suyas para dudar de la derivación de esa ley, aunque todavía no estaba en condiciones de sustituirla por otra ni de entender por qué proporcionaba un resultado

tan certero. Hacían falta dos pasos más en el desarrollo de su propio programa de investigación antes de llegar a entenderlo. El primero de ellos lo dio Einstein en un famoso artículo publicado al año siguiente, 1905¹⁹. Tanto su estructura como su contenido sugieren vivamente que Einstein, a raíz de descubrir la ecuación (9), había empezado a buscar una ley del cuerpo negro de su propia cosecha, que había tropezado enseguida con una paradoja y que entonces había abandonado la búsqueda de la ley para explorar la paradoja en sí.

El nuevo artículo de Einstein sobre el cuerpo negro fue enviado para su publicación en marzo de 1905, un mes antes de iniciarse aquella correspondencia en *Nature* a través de la cual Rayleigh y Jeans obtuvieron la ley que desde entonces lleva su nombre. Por eso, y porque algunas frases al comienzo del susodicho artículo anticipan el resultado de estos dos hombres, cabría con igual justicia atribuir esta ley a Einstein. Los resonadores fijados en una cavidad de cuerpo negro que también alberga moléculas gaseosas deberían adquirir, señala Einstein, una energía media $U = (R/N)T$ al ser golpeados repetidamente por aquéllas. Planck —prosigue Einstein— ha demostrado con la teoría electromagnética que la densidad de equilibrio u_ν de la energía del campo está relacionada con la energía del resonador U_ν a través del factor de proporcionalidad $8\pi\nu^2/c^3$. De ahí resulta la ley de Rayleigh-Jeans para u_ν , y Einstein se para en ello lo suficiente como para advertir su imposible consecuencia: energía infinita en el campo de radiación.

Llegado a este punto, Einstein abandona temporalmente la búsqueda de una teoría del cuerpo negro e introduce en cambio la ley de Planck como aquella que «satisface todos los experimentos hasta la fecha»²⁰, procediendo luego a explorar sus límites a altas y bajas frecuencias. Para frecuencias bajas, donde la teoría clásica y los experimentos concuerdan, Einstein deriva la relación entre las constantes del cuerpo negro y las atómicas, consiguiendo así que el muy chocante resultado de Planck sea «hasta cierto punto independiente de su teoría de la “radiación negra”»²¹. Para frecuencias altas, donde teoría y experimentos divergen a infinito, Einstein elabora un argumento pensado para dar estructura física a la paradoja. La ley de Wien, dice Einstein, está claro que no es exacta, pero aún así ha sido bien confirmada para valores grandes de ν/T . Luego demuestra que, en la región donde es aplicable, la entropía de la radiación se comporta, no como la de ondas, sino como la de partículas. En las ecuaciones de Maxwell no cabe encontrar ninguna base para semejante comportamiento; presumiblemente es su fracaso a frecuencias altas lo que explica las imposibles dificultades de la ley de Rayleigh-Jeans.

Con el fin de elaborar estas cuestiones Einstein supone primero que la radiación en una cavidad de volumen V y temperatura T obedece la ley de distribución de Wien, $u_\nu = \alpha \nu^3 \exp(-\beta \nu/T)$. Luego demuestra, mediante argumentos convencionales que ya conocemos por los capítulos 3 y 4²², que si E es la energía radiante total a la frecuencia ν , su entropía cabe determinarla a partir de la ley de distribución y ha de venir dada por

$$S = -\frac{E}{\beta \nu} \left(\log \frac{E}{\alpha \nu^3 V} - 1 \right), \quad (10)$$

forma que equivale a la que Planck había introducido por definición en 1899. Einstein examina esta fórmula y llama la atención acerca de cómo varía la entropía para energía fija y volumen variable. Si S_0 es la entropía correspondiente al volumen V_0 , la ecuación (10) puede reescribirse así:

$$S - S_0 = \frac{E}{\beta \nu} \log \left(\frac{V}{V_0} \right). \quad (11)$$

Esta relación, señala Einstein sin demora, es precisamente la que gobierna «la variación, con el volumen, de la entropía de un gas ideal o de una solución diluida»²³.

Para aclarar lo que quiere decir, Einstein introduce luego la definición probabilística de Boltzmann de la entropía, en la forma

$$S - S_0 = \frac{R}{N} \log W, \quad (12)$$

donde W es la probabilidad *relativa* del estado de entropía S , comparada con la del estado de entropía S_0 . Si se sabe que hay una sola molécula en un volumen V_0 ($W_0 = 1$), entonces la probabilidad de que en realidad esté localizada en un volumen más pequeño V del mismo recinto es justamente V/V_0 . Análogamente, si un gas tiene n moléculas en alguna parte de V_0 , entonces la probabilidad de que todas ellas estén en el volumen menor V viene dada por $(V/V_0)^n$, de manera que la ecuación (12) se convierte en

$$S - S_0 = n \left(\frac{R}{N} \right) \log \left(\frac{V}{V_0} \right).$$

Esta ecuación tiene una forma idéntica a la de la (11), de manera que la radiación de alta frecuencia con energía E se comporta como una

colección de n partículas, cada una de ellas con energía $\beta v R/N$. Además (aunque Einstein no lo dice hasta pasado un año), la constante $\beta R/N$ tiene el mismo valor que la h de Planck, de manera que la energía de las partículas luminosas de Einstein es idéntica al tamaño de los elementos de energía de Planck. Al fin ha aparecido un nexo entre las formulaciones de Planck y de Einstein de la teoría estadística de la radiación.

Pero es mucho más lo que ha emergido. Las partículas luminosas de Einstein, introducidas como un «punto de vista heurístico» que resultaba útil para analizar la radiación de alta frecuencia, se convertirían en último término en los fotones de la teoría física moderna²⁴. Sin embargo, durante todo el período que media entre su introducción en 1905 y el descubrimiento del efecto Compton en 1922, muy pocos físicos teóricos, aparte de Einstein, creyeron que las partículas de luz constituían una base para investigaciones serias. Los distinguidos científicos que en 1914 hicieron causa común para pedir que se creara una cátedra especial en Berlín para Einstein juzgaron necesario explicar su persistencia en la defensa de las partículas de luz como el precio inevitable que había que pagar por el genio creador²⁵. La evolución de la teoría de los fotones no contribuyó sino indirectamente al primitivo desarrollo de la teoría cuántica, sobre lo cual volveremos a hablar en el penúltimo capítulo del libro. Para los propósitos presentes, las partículas luminosas sólo desempeñan dos papeles primarios, ninguno de los cuales depende de su vindicación última: su concepción fue requisito previo para la reinterpretación que hizo Einstein de la teoría de Planck, tema que examinaremos en lo que resta de capítulo; por otro lado, y esto lo demostraremos en los capítulos que siguen, influyeron notablemente en la acogida que encontró esa reinterpretación y otras afines.

Einstein acerca de Planck, 1906-1909

Einstein examinó en su artículo de 1905 (el artículo sobre las partículas luminosas) la ley de radiación de Planck, pero no dijo absolutamente nada acerca de la teoría de Planck; la omisión la explicó en un artículo enviado en la primavera del año siguiente. Tras un resumen, en un solo párrafo, de su anterior «punto de vista heurístico», Einstein proseguía así:

En aquel momento [cuando publiqué ese punto de vista] la teoría de la radiación de Planck se me antojaba, en cierto sentido, la antítesis de la mía.

Nuevas consideraciones, que presentamos en § 1 de este artículo, me demuestran, sin embargo, que las bases teóricas sobre las que descansa la teoría de la radiación de Planck son diferentes de las de la teoría de Maxwell y de la teoría de los electrones. Y la diferencia es precisamente que la teoría de Planck utiliza implícitamente la hipótesis del cuanto luminoso que esbozamos antes ²⁶.

La demostración de Einstein comienza con la fórmula general de la entropía, ecuación (7), que había elaborado en el segundo de sus artículos sobre la termodinámica estadística. Esta fórmula, señala Einstein, sólo puede aplicarse al problema del cuerpo negro si se supone que se hallan presentes muchos resonadores a cada frecuencia. Pero entonces la única contribución significativa al valor del término integral proviene de un pequeño intervalo δE^* de energías próximas a la energía media E^* . Para el caso de n resonadores, la ecuación (7) se reduce entonces a ²⁷

$$S = k \log \int_{E^*}^{E^* + \delta E^*} dp_1 \cdots dp_{2n}, \quad (13)$$

cuidando de que δE^* , aunque sea pequeño, pueda elegirse suficientemente grande para que $k \log \delta E^*$ sea también pequeño. Si existe un δE^* semejante (supuesto que Einstein no se toma la molestia de probar, pero que se sigue directamente de aplicar la ecuación (8) a sus resultados), el valor de S en la ecuación (13) es independiente de la elección de δE^* .

Para evaluar la ecuación (13), prosigue Einstein, podemos tomar x_i y ξ_i como coordenadas del i -ésimo resonador, donde x_i es el desplazamiento del resonador a partir del equilibrio y $\xi = dx_i/dt$. Si la energía E_i es una función cuadrática de x_i y ξ_i (condición esencial, pero muy general), entonces la integral puede transformarse de manera que

$$\int_{E_i^*}^{E_i^* + \delta E_i^*} dx_i d\xi_i = \text{Constante } \delta E_i^*.$$

Por tanto, la ecuación (13) para la entropía de n resonadores de frecuencia ν puede ponerse en la forma $S = k \log W$, con

$$W = \int_{E^*}^{E^* + \delta E^*} \cdots \int dE_1 \cdots dE_n.$$

Si la energía del resonador varía continuamente, afirma ahora Einstein, estas ecuaciones conducen necesariamente a la ley de distribución de Rayleigh-Jeans. «Pero se puede ganar la distribución de Planck». continúa Einstein, «si se supone que la energía E_i de un resonador no puede tomar cualquier valor arbitrario, sino sólo valores que sean múltiplos enteros de ϵ , donde $\epsilon = (R/N)\beta\nu$ »²⁸.

Para descubrir la fuerza y generalidad de la afirmación de Einstein examinemos brevemente el argumento matemático que él omite. Definamos una función $\Psi(E^*)$ mediante la ecuación

$$\Psi(E^*) = \int_0^{E^*} dE_1 \cdots dE_n. \quad (14)$$

La ecuación para la entropía de n resonadores puede entonces escribirse así:

$$S = k(\log \Psi' + \log \delta E^*), \quad (15)$$

donde el segundo término puede despreciarse en virtud de la anterior hipótesis acerca del tamaño de δE^* . Si las E_i varían continuamente, entonces la ecuación (14) da inmediatamente $\Psi(E^*) = (E^*)^n/n!$, de donde se sigue que $\Psi'(E^*) = (E^*)^{n-1}/(n-1)!$. Insertando este último valor en la ecuación (15) y diferenciando obtenemos

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E^*} = \frac{k(n-1)}{E^*},$$

de manera que para n grande la energía media de cada resonador sólo puede ser kT . Este valor, multiplicado por $8\pi\nu^2/c^3$, es precisamente la ley de Rayleigh-Jeans para la distribución de energía radiante. De entre las primeras pruebas de que sólo esa ley es compatible con la teoría clásica, Einstein proporcionó la más general y con diferencia.

Por otro lado, si la energía E_i sólo puede tomar valores que son múltiplos enteros de ϵ , y si la energía total E^* contiene exactamente p de estos elementos, entonces la ecuación (14) se convierte en

$$\Psi(E^*) = \epsilon^n \sum_{j_n=0}^p j_n \sum_{j_{n-1}=0}^{p-j_n} j_{n-1} \cdots \sum_{j_1=0}^{p-j_n-\cdots-j_2} j_1.$$

Pero esta suma múltiple es, por simple inspección, el número de modos de distribuir p elementos idénticos entre n cajas, y por consi-

guiente ha de ser la función de n y p que Planck llama el número de complexiones. De ahí se sigue su ley de distribución a través de los argumentos que él mismo había empleado. Partiendo de un solo conjunto de ecuaciones, Einstein ha demostrado cómo obtener a voluntad, ora la distribución de Rayleigh-Jeans, ora la de Planck. La primera se obtiene si el espectro de energía es continuo, la segunda si discreto.

Para ser más precisos: la ley de Planck se sigue de un espectro de energía discreto, $\epsilon = nh\nu$, pero siempre y cuando uno siente un supuesto adicional y extraordinario que Einstein pasa enseguida a considerar. Las ecuaciones anteriores sólo dan leyes de distribución para la energía del resonador; si se quiere obtener leyes parecidas para el campo, hace falta introducir el conocido factor $8\pi\nu^2/c^3$, que proviene de suponer que los resonadores emiten y absorben energía continuamente. Ningún supuesto semejante es compatible con la versión einsteiniana de la teoría de Planck, por lo cual Einstein sugiere adoptar el siguiente sustituto: «Aunque la teoría de Maxwell no es aplicable a resonadores elementales, la energía *media* de un resonador semejante en un campo de radiación es la misma que la que se calcularía a partir de la teoría de Maxwell»²⁹. Este enunciado marca el nacimiento de la paradoja básica de la vieja teoría cuántica. La teoría tiene acceso tanto a las ecuaciones de Maxwell como a las de la mecánica clásica, pero su formulación ulterior es incompatible con una o ambas de estas teorías clásicas. Otros físicos explotarían esta incoherencia como argumento contra cualquier forma de discontinuidad cuántica, y para el propio Einstein fue motivo de honda preocupación. Durante algunos años buscó un nuevo conjunto, no lineal, de ecuaciones del campo que a frecuencias bajas se redujeran a las ecuaciones de Maxwell y que representaran las discontinuidades en forma de singularidades del campo³⁰; pero ni él ni ningún otro logró encontrar una resolución tan clásica de la paradoja cuántica. Cuando, dos décadas más tarde, Bohr y otros hallaron la manera de resolverla, Einstein fue incapaz de aceptar su interpretación, que en esencia era no clásica.

Pero si la derivación einsteiniana de la ley de Planck requería un supuesto paradójico, no ocurría así con su derivación de la ley de Rayleigh-Jeans a partir de las premisas de Planck; y esta última tampoco era vulnerable a la acusación de artificialidad física, tan aplicable a las versiones del éter flúido de Rayleigh y Jeans. El trabajo de éstos hubo que tomarlo después de 1906 mucho más en serio que hasta entonces, como señaló Einstein en un artículo de 1909, donde mostró de nuevo cómo derivar la ley de Rayleigh-Jeans a partir del modelo de Planck:

Contra la concepción de Jeans cabe afirmar que quizá no sea permisible aplicar [directamente] los contenidos generales de la mecánica estadística a una cavidad llena de radiación. Sin embargo, uno puede llegar a la ley inferida por Jeans de la siguiente manera...

El que las actuales ideas teóricas conducen necesariamente a la ley defendida por Jeans es algo que, en mi opinión, no cabe dudar. Pero también debemos reconocer, por estar demostrado con casi igual certeza, que la fórmula (III) [la ley de Rayleigh-Jeans] es irreconciliable con los hechos³¹.

Según Einstein, era inevitable romper con la tradición.

Este análisis es de especial importancia en el contexto del presente libro, porque Einstein insiste inmediatamente en que ni siquiera Planck había advertido la necesidad de dicha ruptura. Probablemente habría caído en la cuenta, sugiere Einstein, si hubiese reconocido la necesidad de justificar su elección de elementos equiprobables mediante una consideración estadística de su representación teórica de resonadores y campo. (Obsérvese que dicha justificación sólo cabe darla, en principio, si las trayectorias de los resonadores son continuas.) Einstein prosigue luego así:

Por mucho que le complazca a cualquier físico el que Planck ignorara de modo tan afortunado esa necesidad [de dar dicha justificación], estaría fuera de lugar olvidar que la ley de radiación de Planck es incompatible con los fundamentos teóricos que proporcionan su punto de partida.

Es fácil ver de qué manera hay que modificar los fundamentos de la teoría de Planck para que su ley de radiación devenga realmente una consecuencia de aquellos fundamentos teóricos. ... [El factor $8\pi\nu^2/c^3$ hay que conservarlo suponiendo que la teoría electromagnética da promedios temporales correctos para las magnitudes del campo. Además, hay que modificar la teoría estadística del calor de la siguiente manera.] Una estructura que puede vibrar con la frecuencia ν y que, por poseer una carga eléctrica, puede convertir energía de radiación en energía de materia y viceversa, no puede ocupar estados de vibración de cualquier energía arbitraria, sino sólo aquellos cuyas energías son múltiplos enteros de $h\nu$ ³².

Estas son las cuestiones que, según Einstein, se le habían pasado por alto a Planck.

Más tarde, en una conferencia pronunciada en Salzburgo en 1909, Einstein remató su crítica a Planck al señalar con precisión el punto en que se había torcido la derivación de éste:

Uno puede considerar el número de complejiones... como una expresión de la multiplicidad de posibles maneras de distribuir la energía total entre los N resonadores, pero siempre y cuando, al calcular W , se cuente cualquier modo imaginable de distribuir la energía, al menos con una aproximación adecuada.

Por tanto, es necesario que, para todo ν que dé una densidad de energía u apreciable, el cuanto de energía ϵ sea pequeño comparado con la energía media del resonador U . Mediante cálculos sencillos se ve, sin embargo, que para la longitud de onda $0,5\mu$ y la temperatura absoluta $T = 1.700$, la cantidad ϵ/U es en realidad muy grande, no pequeña, en comparación con 1. ... Es claro que este procedimiento sólo utiliza una porción despreciablemente exigua de las distribuciones que debemos juzgar posibles de acuerdo con los fundamentos de la teoría. De ahí que el número de esas compleciones no sea una medida de la probabilidad en el sentido de Boltzmann. Adoptar la teoría de Planck es, en mi opinión, rechazar los fundamentos de nuestra teoría de la radiación³³.

Lo que confería autoridad a las palabras finales de Einstein era algo más que su poder de convicción intrínseco. En 1909 ya no era ese desconocido de los años 1905 y 1906; todo lo contrario: uno de los dos temas principales de los artículos y debates del congreso de la Naturforscherversammlung en Salzburg, donde pronunció las palabras anteriores, era la teoría de la relatividad (el otro, la radiactividad). Sin duda fue esa la razón por la que se invitó a Einstein a pronunciar la conferencia especial de la que está tomada la cita anterior. Publicada bajo el título «La evolución de nuestras ideas acerca de la naturaleza y constitución de la radiación», versaba simultáneamente sobre la relatividad y los cuantos.

Al tratar estos temas, Einstein abogó naturalmente por algo más que la necesidad de introducir discontinuidades en la teoría del cuerpo negro; en particular, se preguntó si estas discontinuidades podían restringirse o no a la interacción entre radiación y materia —preservando así, en caso afirmativo, la validez de las ecuaciones de Maxwell para la propagación en el espacio vacío— y su conclusión fue que no. Insistió en que había que aceptar el comportamiento corpuscular de la radiación de alta frecuencia, posición que defendió mediante una notable extensión y generalización del argumento de las fluctuaciones que había elaborado en 1905³⁴. Pero, como ya dejamos dicho, ni siquiera ese argumento ampliado convenció a casi nadie. Las fluctuaciones termodinámicas, desconocidas hasta 1902, constituían una disciplina poco familiar y de carácter aún no muy físico. Nadie, ni siquiera el propio Einstein, veía la manera de reconciliar las propiedades corpusculares con el vastísimo ámbito de efectos de interferencia cuya explicación había marcado el avance constante de la teoría ondulatoria de la luz durante cien años. De ahí que el principal efecto de esta parte de la conferencia de Einstein fuese el dar pie a incertidumbres acerca de cuál sería el contenido de la teoría del cuerpo negro de Planck. Los conceptos de las partículas de luz y de los resonadores limitados a energías $nh\nu$ habían entrado juntos en la física en los artículos de 1905 y 1906 de Einstein, y para él siguieron sien-

do partes de una sola teoría, bien que enteramente inacabada. Lo primero repugnaba incluso a aquellos teóricos que estaban convencidos de la necesidad de lo segundo; por eso, una de las tareas capitales para quienes se dedicaron a elaborar o aplicar los cuantos fue, hacia 1909, el desenredar ambos aspectos o encontrarles un sustituto.

Capítulo 8

CONVERSOS A LA DISCONTINUIDAD, 1906-1910

Volvamos ahora a mediados de 1906, período en el que se publicó, en primer lugar, la «Teoría de la emisión y absorción de la luz» de Einstein, y luego «Sobre la teoría de la radiación de Planck» de Ehrenfest. Los dos artículos conectaban entre sí dos convicciones que por separado eran nuevas y que juntas caracterizaban de manera única a sus autores. Al igual que Jeans (y a diferencia de Rayleigh), Einstein y Ehrenfest afirmaban que la ley de Rayleigh-Jeans constituía la única función de distribución que era compatible con la teoría clásica; pero a diferencia de Jeans, ambos pensaban que la ley de Planck tenía que representar, al menos aproximadamente, la distribución de equilibrio de la energía radiante y que no era posible derivar ninguna ley de esa especie sin romper de modo fundamental con la teoría clásica. Acerca de la naturaleza de esa ruptura no estaba tan seguro Ehrenfest, pero, no teniendo ninguna alternativa que ofrecer, cerró filas con Einstein a la hora de demostrar que la ley de Planck podía derivarse, con tal de restringir la energía de los resonadores, a múltiplos enteros de $h\nu$. Ambos asociaban, pues, la teoría de Planck con la discontinuidad, colocándose así en una posición aislada. El propio Planck no aceptaría la discontinuidad hasta unos dos años después, e incluso Larmor, el único de los demás físicos del que se sabe tomó en serio la derivación combinatoria de Planck, tardó hasta 1910 en convencerse de que hacía falta una restricción sobre la energía de los resonadores ¹.

El artículo de 1906 de Einstein parece ser que reclutó un tercer miembro al campo de la discontinuidad: Max von Laue, joven estudiante de la termodinámica de la radiación, quien entre 1905 y 1909 fue ayudante de Planck en Berlín². Impresionado por el primer informe de Einstein en el coloquio de Berlín sobre el tema de la relatividad especial, Laue aprovechó la primera oportunidad para ir a verle a Berna, visita de la cual surgió una prolongada y continua correspondencia e intercambio de manuscritos y pruebas de imprenta. En su primera carta a Einstein (de las que se conservan), Laue le da las gracias «por las pruebas de su artículo [sobre la emisión y absorción] que entretanto ha aparecido en los *Annalen*. Lo he leído con gran interés y, como mostraré en breve, concuerdo plenamente». Después de un breve párrafo referente a su propia actividad, Laue prosigue:

Cuando, al comienzo de su última respuesta, enuncia usted su punto de vista heurístico [es decir, la hipótesis de las partículas luminosas] en la forma: la energía radiante sólo puede ser emitida y absorbida en ciertos cuantos finitos, no se me ocurre nada que objetar; todas sus aplicaciones se corresponden también con este modo [de concebir su teoría]. Sólo que ésa no es una característica de los procesos electromagnéticos en el vacío, sino del material absorbente o emisor. La radiación no consiste en cuantos luminosos, como [usted dice] en § 6 del primer artículo [es decir, el de las partículas luminosas] sino que durante el intercambio de energía con la materia se comporta como si consistiese en ellos³.

En el momento de escribir estas líneas Laue no había examinado aún con Planck la teoría de la radiación de Einstein⁴. Es posible que lo hiciera más tarde, pero Planck no acabó de convencerse hasta pasado otro año como mínimo. Tampoco hay pruebas de que ni Laue ni Einstein ni Ehrenfest convencieran a nadie más hacia esa época. Los tres eran demasiado jóvenes y poco conocidos para que sus opiniones pesaran en un tema tan potencialmente controvertido⁵. Las ideas de Einstein acerca de la necesidad de la discontinuidad cuántica siguieron siendo objeto de recelo incluso más tarde, cuando su reputación creció (cosa que no se hizo esperar), y es que dichas ideas iban invariablemente unidas a la hipótesis de los cuantos de luz, generalmente rechazada. Para que la profesión de los físicos reconociera el desafío de la ley de Planck, hacía falta persuadir a figuras de más fuste de que se imponía una ruptura con la física clásica.

Varias de ellas se convencieron enseguida. Lorentz obtuvo en 1908 una nueva derivación, bastante convincente, de la ley de Rayleigh-Jeans; poco después se percató de que sus resultado exigían abrazar la teoría de Planck, incluida la discontinuidad o alguna otra des-

viación equivalente respecto de la tradición. Wien y Planck adoptaron rápidamente posiciones similares, el primero probablemente bajo la influencia de Lorentz y el segundo influido con total seguridad por él. Hacia 1910 había empezado a tambalearse incluso la posición de Jeans en este tema, y públicamente preparó el camino para la retirada. He ahí los acontecimientos centrales con los que el cuanto de energía y la discontinuidad lanzaron su desafío a la profesión de los físicos.

La conferencia de Lorentz en Roma y sus secuelas

El interés de Lorentz por el espectro del cuerpo negro nace en 1900, cuando publica un artículo en el que se pregunta cómo explicar la existencia de una longitud de onda de intensidad máxima que depende de la temperatura pero no de la materia ⁶. Según él, la teoría electromagnética por sí sola no podía dar la respuesta, porque la única cantidad fija que intervenía en ella era c , la velocidad de la luz. La explicación habría que hallarla probablemente en alguna característica que fuese común a toda la materia, y el candidato más idóneo era el electrón, recién descubierto.

Lorentz publicó en 1901 un segundo artículo sobre el problema del cuerpo negro, y en 1903 un tercero ⁷. En éste último, que fue muy citado en la bibliografía de aquella época, Lorentz derivó una ley de distribución del cuerpo negro para longitudes de onda largas, partiendo de los primeros principios de la teoría de los electrones. Una ventaja de su enfoque, señalaba al comienzo, era que permitía tratar el problema del cuerpo negro «por medio del movimiento térmico de sus electrones libres [los de un metal], sin recurrir a la hipótesis de “vibradores” de ninguna especie, encargados de producir ondas de períodos definidos» ⁸. El resultado que obtuvo para longitudes de onda largas era, naturalmente, lo que ahora conocemos como la ley de Rayleigh-Jeans; pero Lorentz no hacía ninguna referencia a la nota de Rayleigh de 1900, lo cual viene a recordar una vez más que esa ley no existía aún sino como un factor de amplitud en una fórmula *ad hoc*. Lo que sí dijo Lorentz es que: «La comparación de mi fórmula con la de Planck es también interesante. ... Parece ser... que existe pleno acuerdo entre [los resultados de] las dos teorías en el caso de ondas largas, conclusión ciertamente notable, porque los supuestos fundamentales son hartamente diferentes» ⁹.

Al menos para ondas largas, Lorentz había logrado refundir el problema del cuerpo negro en el molde de su propia especialidad, la teoría de los electrones. Lo que quedaba ahora por hacer era eliminar

la restricción sobre las longitudes de onda y derivar así una fórmula general, como la de Planck, que explicara las longitudes de onda de intensidad máxima en función de las propiedades características del electrón. «Sobre este problema», informó Lorentz a Wien en 1908, «no he parado de devanarme los sesos»¹⁰, y algunos indicios relativos a la índole de sus esfuerzos se contienen en los artículos que publicó en 1905. Mientras esos esfuerzos continuaron, Lorentz siguió siendo escéptico hacia la teoría de Planck, aunque citó la ley de radiación repetidas veces y con creciente respeto. No obstante, hasta 1905, como mínimo, siguió pensando que el acuerdo que para longitudes de onda largas había entre su resultado y el de Planck era «una feliz coincidencia»¹¹, y en abril de 1908, cuando leyó ante el Cuarto Congreso Internacional de Matemáticos en Roma un largo informe sobre el problema de la radiación, seguía antojándosele «extremadamente curiosa»¹². Esa opinión iba a cambiar de inmediato. La conferencia pronunciada por Lorentz en Roma —que llevaba por título «La división de la energía entre materia ponderable y el éter» y que fue reimpresa múltiples veces— resultó ser el último intento, y la culminación de una serie de ellos, encaminados a dar una explicación clásica de la radiación de cavidad.

La conferencia de Lorentz comenzaba con un breve resumen de los teoremas termodinámicos pertinentes, derivados por Kirchhoff, Stefan-Boltzmann y Wien (la ley del desplazamiento). «En lo que sigue», proseguía Lorentz, «veremos que ciertas consideraciones podrían llevarnos a creer, después de todo, que estas leyes tan notables no concuerdan con la realidad. No obstante, su deducción cuenta ciertamente entre los logros más maravillosos de la física teórica»¹³. Después de este comentario, hoy incongruente, Lorentz aplicaba la mecánica estadística de Gibbs a una colectividad de sistemas idénticos que consistían en electrones libres y ligados, átomos y radiación contenidos en un recinto perfectamente reflector. Restringiendo el campo a longitudes de onda mayores que un cierto corte λ_0 arbitrario, mantenía finito el número de grados de libertad del sistema. Mediante una aplicación rigurosa y directa de las leyes de la mecánica y de la teoría electromagnética demostraba luego que la ley de Rayleigh-Jeans tenía que describir la distribución de energía en el campo para toda $\lambda > \lambda_0$, donde λ_0 podía elegirse arbitrariamente próxima a cero.

«Es este resultado», señaló inmediatamente Lorentz, «el que tenía en la mente cuando dije que las leyes [de radiación] de Boltzmann y Wien quizá no pudieran mantenerse». Esas leyes presuponen el equilibrio entre materia y radiación; el resultado que acaba de obtener Lorentz equivale a afirmar que tal equilibrio no puede existir. Si la ley de Jeans es correcta, entonces cualquier energía que ini-

cialmente posea la materia acabará siendo absorbida completamente por el campo, donde se concentrará cada vez más en los modos de longitud de onda más corta. En semejantes circunstancias no podía ser válida ninguna derivación puramente termodinámica, por lo cual prosigue Lorentz así:

Todo esto parece de entrada muy extraño, y admito que cuando Jeans publicó su teoría concebí la esperanza de que, examinándola más de cerca, uno pudiera demostrar la inaplicabilidad, al éter, del teorema de la «equipartición de la energía» en que se basa; de esta manera se encontraría un verdadero máximo para la función [de distribución] $F(\lambda, T)$. Opino que las consideraciones anteriores prueban que no es así y que no es posible escapar a la conclusión de Jeans, como no sea modificando profundamente las hipótesis fundamentales de la teoría ¹⁴.

Sobre la necesidad de modificaciones tan profundas Lorentz se confesó incierto; dijo que la transmisión de energía a modos de longitud de onda corta podría tener lugar con extrema lentitud y que las cavidades experimentales podrían no ser negras para las longitudes de onda así alcanzadas. De la explicación de Jeans del máximo observado en la intensidad de la radiación —en cuanto artefacto experimental debido a la imposibilidad de conseguir el equilibrio— dijo que era «efectivamente la única que cabe dar», y es claro que pensaba que también podía ser correcta. Tras reconocer que no había dado ninguna solución al problema planteado por su artículo, concluyó su exposición ante el congreso de matemáticos con las siguientes palabras:

Si uno compara la teoría de Planck con la de Jeans, comprueba que ambas poseen sus méritos y sus defectos. La de Planck es la única que da una fórmula que concuerda con los resultados experimentales; pero sólo podemos adoptarla a cambio de alterar profundamente nuestras concepciones fundamentales de los fenómenos electromagnéticos. ... La teoría de Jeans, por otra parte, nos obliga a atribuir a la casualidad el acuerdo, hoy por hoy inexplicable, entre las observaciones y las leyes de Boltzmann y Wien. Por fortuna cabe esperar que nuevas determinaciones experimentales de la ley [de distribución] de la radiación nos permitan decidir entre ambas teorías ¹⁵.

Por razones que examinaremos en breve, la demostración que dio Lorentz de la ley de Rayleigh-Jeans causó una impresión mucho más honda a sus coetáneos que ninguna de las que habían aparecido hasta entonces. Pero la conclusión que extrajo de ella era asunto distinto, y entre los experimentalistas se tachó de absurda su frase final. Si la elección entre Jeans y Planck podían dictarlas los experimentos, entonces no hacía falta experimentar más. Wien, brillante experimen-

tador a la vez que teórico, lo expresó enérgicamente en una carta a Arnold Sommerfeld (1868-1951) escrita algo menos de seis semanas después de la conferencia de Lorentz:

La conferencia que dió Lorentz en Roma me decepcionó mucho. El que no expusiera otra cosa que la vieja teoría de Jeans, sin añadir siquiera un nuevo punto de vista, parece más bien roñoso; aparte la cuestión de que considerar defendible o no la teoría de Jeans hay que dirimirla sobre bases experimentales. En mi opinión no es defendible, porque las observaciones muestran divergencias inmensas respecto a la fórmula de Jeans, en un intervalo [de longitudes de onda] donde es fácil controlar la desviación entre la fuente de radiación y el cuerpo negro. ¿Qué sentido tiene exponer este problema a los matemáticos, ninguno de los cuales está preparado para emitir un juicio sobre esta clase de cuestiones? Además, se me antoja un poco raro localizar la ventaja de la fórmula de Jeans —pese a que no se corresponde [experimentalmente] con nada— en que le permite a uno [teóricamente] retener toda la multiplicidad ilimitada de vibraciones del electrón. ¿Y las rayas espectrales? Esta vez Lorentz no ha demostrado ser un líder de la física ¹⁶.

Wien transmitió estos mismos sentimientos a Lummer y Pringsheim, así como también, sin duda en términos diferentes, a Lorentz. Los dos primeros respondieron rápidamente con un breve artículo, «Sobre la fórmula de radiación de Jeans-Lorentz», que apareció en el número del 15 de julio de *Physikalische Zeitschrift*. Allí dejaron bien claro —aunque en tono más respetuoso para con Lorentz que el que Wien empleara en la carta a Sommerfeld— que compartían la enérgica opinión que los comentarios de Lorentz habían suscitado entre los experimentadores.

Si uno examina la fórmula de Jeans-Lorentz, verá inmediatamente que lleva a consecuencias imposibles, en craso conflicto no sólo con los resultados de todas las observaciones de la radiación, sino también con la experiencia cotidiana. Sería, por tanto, superfluo seguir considerando esta fórmula de no haberla defendido dos físicos teóricos de tan distinguida reputación y autoridad ¹⁷.

El argumento más efectivo de entre los varios que dieron Lummer y Pringsheim era el de la observación cotidiana, razonamiento en el que el propio Lorentz abundaría más tarde en su nota de reconocimiento. Dejemos a un lado la cuestión de la ley de distribución y preguntemos sencillamente cómo depende de la temperatura la radiación emitida a una frecuencia dada. El acero fundido a una temperatura de 1.600-1.700° absolutos emite una luz cegadora, y la emisión de un cuerpo negro sería inevitablemente mayor. Como la

ley de Jeans predice que la intensidad de la radiación es proporcional a la temperatura absoluta, la emisión de un cuerpo negro a la temperatura ambiente (300° absolutos) tiene que ser por lo menos de un sexto de la del acero fundido. Así pues, un cuerpo negro debería ser claramente visible en la oscuridad, lo mismo que el propio acero y también el gran número de sustancias experimentales que, independientemente de su comportamiento a frecuencias muy altas, son claramente negras en la gama visible. El que estos materiales no reluzcan en la oscuridad demuestra —tal era la conclusión de Lummer y Pringsheim— que la ley de Jeans es experimentalmente imposible. La evidencia que pedía Lorentz estaba ya al alcance de la mano.

Lorentz respondió de inmediato en una nota enviada por correo a la *Physikalische Zeitschrift* cuatro días después de publicarse el artículo de Lummer y Pringsheim. Decía allí que una carta de Wien le había convencido ya de los argumentos expuestos por ambos experimentadores; había revisado su artículo y quería añadir también una nota a la versión que se publicaría en las *Actas* del congreso.

Ahora que se me han hecho claras las notables dificultades con que uno tropieza de esta manera [defendiendo la ley de Jeans], sólo puedo concluir que difícilmente se puede derivar la ley de radiación a partir de la teoría de los electrones sin hacer hondos cambios en sus fundamentos. Debo, por tanto, pensar que la teoría de Planck es la única sostenible. Tendremos que reconocer que el intercambio de energía entre materia y éter ocurre por medio de los resonadores supuestos por Planck o de partículas similares que de algún modo eluden la aplicación del teorema de Gibbs ¹⁸.

Esta concesión pública no abraza todavía la discontinuidad; pero la carta en la que Lorentz había reconocido y agradecido la crítica de Wien demuestra que aquél estaba ya a punto de dar ese paso, a la vez que explica por qué vacilaba aún en hacerlo. Tras mostrarse de acuerdo en que había que abandonar la teoría de Jeans y adoptar en cambio algún otro supuesto nuevo y atrevido, Lorentz proseguía así:

Los cuantos elementales de energía proporcionan precisamente un nuevo supuesto de esa especie. En sí, no tengo nada en contra suya; le concedo a usted desde ahora mismo que hay mucho que habla en su favor y que es precisamente con ideas así de novedosas como se hacen progresos. Incluso estaría dispuesto a adoptar la hipótesis sin reservas si no fuera porque he encontrado una dificultad; y es que, según la fórmula de Planck, aquellos resonadores cuya λ es notablemente menor que λ_m no obtienen ni un sólo elemento de energía siquiera. Dicho con otras palabras, algunos de esos resonadores (en determinadas circunstancias la mayoría) no deberían poseer ninguna energía, y sin embargo están expuestos, igual que los demás, a la continua excitación de las ondas elec-

tromagnéticas del éter. Porque hay que señalar que, según la teoría de Planck, los resonadores reciben y dan energía del éter y al éter de una manera completamente continua (sin hablar para nada de un cuanto elemental finito). Por el momento no quisiera [intentar] entrar más a fondo en el problema; espere saber muy pronto la postura del propio Profesor Planck al respecto ¹⁹.

La carta de Lorentz a Planck se ha perdido, pero no así la respuesta de éste, en la cual admite, por primera vez que se sepa, la necesidad de restringir la energía de los resonadores. Lorentz, tras recibir la respuesta, adoptó inequívocamente los cuantos de energía. En una conferencia pronunciada en Utrecht en abril de 1909 describió primero la nueva hipótesis de Planck y luego expuso sus frutos mediante aplicaciones. Según la teoría de Planck, dijo, el intercambio de energía entre la materia y el éter está mediado por «ciertas partículas» que Planck llama resonadores. «A un tal resonador le atribuye la propiedad de que no puede recibir ni dar energía en cantidades infinitamente pequeñas, sino sólo en cantidades finitas y convenientes, proporcionales a su frecuencia» ²⁰. Tras adoptar esta postura, Lorentz se convirtió en uno de los líderes en el desarrollo y propagación de la teoría cuántica.

Dentro de un círculo más restringido, parece ser que la influencia de Lorentz se dejó notar incluso antes de que comenzara a utilizar los cuantos en su propio trabajo. Veinte años más tarde, al evocar Planck retrospectivamente la carrera de Lorentz, resaltó sus demostraciones «de que la teoría clásica, desarrollada de una manera internamente consistente, conduce a una distribución de energía única, la ley de radiación de Rayleigh». Atribuyó además a Lorentz el argumento de que si era válida esa ley, entonces «una lámina de plata a 0 °C debería ser plenamente visible en la oscuridad, lo cual contrasta drásticamente con la realidad» ²¹. Estas atribuciones, junto con algún material que examinaremos en las dos secciones siguientes, sugiere que la prueba de Lorentz de la ley de Rayleigh-Jeans fue importante para aquellos físicos a quienes les habían causado poca o ninguna impresión las anteriores demostraciones de Jeans, Einstein y Ehrenfest. Parece ser que fue después de la conferencia de Lorentz en Roma cuando la profesión de los físicos en general se vio enfrentada con lo que poco después se denominaría la catástrofe del ultravioleta y, por consiguiente, con la necesidad de elegir entre la teoría de Jeans y una versión no clásica de la de Planck.

Parte de la gran efectividad de Lorentz se explica sin duda por su enorme autoridad personal. Había fundado la teoría de los electrones y era el máximo experto mundial en este tema. Además, a di-

ferencia de la mayoría de los físicos alemanes en la primera década del siglo, hacía mucho que dominaba las técnicas de la mecánica estadística, con las cuales había efectuado importantes trabajos desde 1887²². Otro aspecto, quizá no menos importante, es que Lorentz disfrutaba de general admiración en el papel de juez sabio, sagaz y humano en asuntos científicos. Planck resaltó que su «rico conocimiento y experiencia en todos los campos de la física, junto con su habilidad en el trato de personas y situaciones, le habilitaban, mucho más que a otros, para el papel de mediador en los debates de las reuniones científicas»²³. Einstein, en medio de un debate con Lorentz acerca de la hipótesis de las partículas luminosas, dijo a un amigo suyo: «Admiro a este hombre como a ningún otro; diría incluso que le amo»²⁴. Sólo en intensidad y expresión diferían los sentimientos de Einstein de los de otros miembros de la profesión.

Con todo, el gran impacto que ejerció la conferencia de Lorentz en Roma probablemente haya que atribuirlo a algo más que al rango que su autor se había ganado hasta entonces. Su demostración de la ley de Rayleigh-Jeans era, por méritos propios, la más completa, general y convincente de las que se habían dado hasta entonces. La de Jeans se basaba en una analogía acústica con el campo electromagnético, ni siquiera refundida —como hizo Planck en sus *Lecciones*— con objeto de tratar los modos normales de oscilación electromagnética en una cavidad especificada, preveía ningún mecanismo para la interacción entre los modos ni, por consiguiente, para la redistribución de energía. El argumento de Einstein se basaba en abstracciones a la sazón poco familiares, y en cualquier caso iba dirigida principalmente a la distribución de energía entre resonadores fijos; el factor $8\pi\nu^3/c^3$ sólo se introducía al final. El tratamiento de Ehrenfest compartía las desventajas del de Jeans y exigía además recurrir a la teoría de las complejiones. Ninguna de estas dificultades se hallaba presente en la demostración de Lorentz: el campo de radiación satisfacía las ecuaciones de Maxwell; la cavidad no contenía resonadores fijos sino átomos y electrones —tanto libres como ligados— en movimiento; salvo el empleo de la colectividad de Gibbs, sus técnicas analíticas eran corrientes aunque no elementales. El que, a pesar de todo, se obtuviera al final la ley de Rayleigh-Jeans constituía razón sobrada para impresionar al auditorio. En particular, era imposible seguir creyendo, como habían creído Planck y Ehrenfest, que el empleo de resonadores en movimiento o de colisiones moleculares podía proporcionar un mecanismo para la redistribución de frecuencias y, por tanto, abrir una ruta directa desde la teoría de los electrones a la ley de radiación de Planck²⁵.

Planck sobre la discontinuidad, 1908-1910

¿Cómo reaccionó Planck a la conferencia de Lorentz en Roma y cómo había respondido a los anteriores artículos de Einstein y Ehrenfest sobre el cuerpo negro? Por desgracia existe muy poca información para los treinta meses cruciales que median entre abril de 1906, cuando firmó el prefacio de sus *Lecciones*, y octubre de 1908, cuando el tema de la radiación de cavidad entró en su correspondencia de Lorentz como algo más que una referencia de pasada. Las publicaciones de Planck se ocupan de otros temas, y sólo una resulta indirectamente reveladora²⁶; si escribió a Einstein o a Ehrenfest para reconocerles sus contribuciones (lo cual es probable), las cartas se han perdido. Los elementos de juicio que existen sugieren que hasta 1908 la postura de Planck siguió siendo parecida a la de las *Lecciones*; no fue sino hasta el año siguiente cuando parece que reconoció claramente las inconsistencias fundamentales de la teoría clásica del cuerpo negro que había expuesto allí.

Una extraña frase en uno de los primeros artículos de Planck sobre la teoría de la relatividad hace pensar que en junio de 1907 todavía no veía la necesidad de revisar la mecánica clásica ni la teoría electromagnética. En este artículo intentaba encontrar una alternativa a la distinción, insostenible en la teoría de la relatividad, entre la energía cinética y la energía potencial interna de un cuerpo en movimiento. Para concretar el problema, examinaba el efecto del movimiento sobre la radiación dentro de una cavidad y justificaba la elección de un caso tan especial mediante el comentario introductorio de que «las recientes investigaciones experimentales y teóricas sobre la radiación térmica han demostrado que un sistema compuesto sólo de radiación electromagnética, despojado de materia ponderable, se ajusta completamente no sólo a los principios de la mecánica sino también a los dos principios de la termodinámica»²⁷. Su propia teoría de la entropía de la radiación figuraba presumiblemente entre aquellas que consideraba triunfantes y compatibles con la teoría clásica²⁸. En ese caso, es difícil que hubiera aceptado ya las tesis centrales de los artículos que Einstein y Ehrenfest habían publicado el año anterior. Otra razón que abona la misma idea es que en su correspondencia con Wien y Lorentz no aparece para nada el problema del cuerpo negro. Después de 1908, fecha en que Planck se tomó en serio los nuevos desafíos, la radiación de cavidad es un tema permanente en su correspondencia con ambos²⁹.

El tema aparece por primera vez en una carta que envió Planck a Lorentz a principios de abril, poco antes de partir éste hacia Roma. Planck acusa recibo de una comunicación y dice:

Naturalmente que me interesará inmensamente saber, por su conferencia en Roma, lo que usted piensa acerca del gran problema de la distribución de energía entre éter y materia. Que la teoría de los electrones, en ausencia de hipótesis adicionales, conduce necesariamente a la conclusión de Jeans me resulta harto verosímil, y pienso que sólo puede ser útil si se expresa este punto con todo vigor ³⁰.

Esta actitud hacia el *status* de la ley de Rayleigh-Jeans es mucho más positiva que la que Planck había adoptado en sus *Lecciones* dos años antes ³¹, y es probable que aquí acusara el influjo de los artículos de Einstein y Ehrenfest. Pero las «hipótesis adicionales» que Planck pensaba eran necesarias para evadir esa ley no tenían por qué ser otras que las elaboradas en las *Lecciones*, en primerísimo lugar el tamaño fijo de los elementos de energía utilizados en las formulaciones combinatorias.

La siguiente carta de Planck a Lorentz, escrita a principios de octubre, era una contestación tardía a otra que había recibido dos meses antes. En esta última Lorentz ampliaba su reciente reconocimiento de «la teoría de Planck como la única sostenible», preguntaba cómo un campo electromagnético podía dejar de excitar a unos resonadores expuestos a él y afirmaba estar convencido de que las dificultades debían residir en las propiedades del éter. Planck rechazó vehementemente tal localización del problema, señalando que conduciría necesariamente «a la abrogación de las ecuaciones del campo de Maxwell. ... Sigo sin ver», proseguía, «ninguna razón de fuerza para abandonar el supuesto de la absoluta continuidad del éter libre y de todos los sucesos en él. El elemento de acción h es, por tanto, una característica de los resonadores» ³². No cabe duda de que esta actitud había condicionado también su reacción a los análisis de Einstein y Ehrenfest de su teoría. Ehrenfest había derivado la ley de radiación de Planck a base de cuantificar los modos de vibración del campo; Einstein había atribuido a Planck el implícito «uso de la hipótesis del cuanto de luz».

La carta de Planck cita luego parte del pasaje en el que Lorentz preguntaba acerca de los resonadores que no respondían a la estimulación. Su opinión, dice Planck, es la siguiente:

Si un resonador está en un campo de radiación estacionario semejante [es decir, en un campo en el que su valor instantáneo fluctúa rápidamente debido a la interferencia de ondas parciales], el campo lo pondrá en vibración. Pero —y aquí viene lo esencial— esta excitación no obedece a la sencilla ley del péndulo que conocemos, sino que existe un cierto umbral: el resonador no responde para nada a excitaciones muy pequeñas; y si responde a excitaciones ma-

yores, entonces sólo de tal manera que su energía es un múltiplo entero del elemento de energía $h\nu$, de suerte que el valor instantáneo de la energía viene siempre representado por uno de esos múltiplos enteros.

Resumiendo, diría, por tanto, que siento dos supuestos:

- 1) la energía del resonador en un instante dado es $gh\nu$ (g un número entero ó 0);
- 2) la energía emitida y absorbida por un resonador durante un intervalo que contiene muchos miles de millones de oscilaciones (y, por tanto, también la energía media del resonador) es la misma que si se aplicara la ecuación usual del péndulo.

Ambos supuestos no me parece que sean incompatibles. Estas ideas las he indicado en una nota al § 109 de mis lecciones sobre la radiación térmica³³.

El pasaje anterior es chocante porque es la primera vez (que se sepa) que Planck reconoce la necesidad de una restricción sobre la energía del resonador; pero, paralelamente, está expuesto, en dos respectos, a interpretaciones exageradas. En primer lugar, Planck no tuvo por qué haber hecho suya la necesidad de esa restricción a través de su contacto con Lorentz. El comienzo de su artículo de 1907 sobre la relatividad resultaría entonces difícil de comprender, pero quedarían los artículos de 1906 de Einstein y de Ehrenfest como posibles fuentes. Y hay algo más importante: aunque Planck, al admitir que la energía de los resonadores tiene que ser un múltiplo entero de $h\nu$, se aparta claramente de las *Lecciones*, su referencia final al libro hace pensar que aún no había entrevisto la magnitud de la ruptura que requería su teoría. El pasaje al que conduce la frase final de la última cita contiene la derivación de la ecuación diferencial (1-8a), que gobierna un resonador amortiguado por radiación. Señala que esa ecuación se aplica sólo al comportamiento medio a lo largo de un intervalo largo T y que «para tener una solución exacta del problema de la radiación habría que conocer con pleno detalle la naturaleza del oscilador, tanto en su superficie como en su interior». La nota a pie de página que menciona Planck señala luego que: «Para valores menores que T , la sencilla ecuación lineal [del resonador] podría ser sustituida por otra ley de vibración, mejor adaptada a los procesos naturales»³⁴. Dos capítulos después, en el pasaje que atribuye los enigmas en torno a h a los hasta entonces desconocidos procesos que ocurren en los centros de emisión, Planck hace especial hincapié en esa nota y remite al lector a este pasaje en la última frase del libro³⁵. En todos estos lugares está sugiriendo que la existencia de h quedará explicada mediante la teoría de los electrones, junto con alguna hipótesis *adicional* relativa a los microprocesos en los centros de emisión. Es evidente que, aun después de admitir la dis-

continuidad, Planck conservaba la esperanza de poder salvar la propia teoría de los electrones.

El intercambio con Lorentz le convenció bien pronto de que esa esperanza era vana. Tras conceder que el origen de h no podía ser el éter, Lorentz indicó que los electrones libres —es decir, los no restringidos a oscilación de frecuencia fija— podían estudiarse cabalmente mediante las técnicas canónicas que él mismo había establecido³⁶. Los resonadores de Planck tenían que ser, por tanto, alguna clase especial de partícula a la que era inaplicable la teoría de los electrones. Pero la idea de que hacía falta alguna otra partícula adicional para explicar la ley de Kirchhoff y otras leyes de radiación era anatema para Planck. A mediados de 1909 le expuso a Lorentz el esquema de un punto de vista que en lo sucesivo se vería obligado a encarecérselo repetidas veces:

Ahora bien, un electrón libre sólo influye sobre el éter cuando cambia de velocidad, ya sea en magnitud o en dirección; lo cual ocurre principalmente en un choque, bien con moléculas ponderables, bien con otros electrones. Sobre las leyes de estos choques no sabemos virtualmente nada de nada, y en mi opinión es hipótesis infundada el decir que están gobernadas por las ecuaciones de Hamilton. En este caso sólo es permisible una hipótesis que conduzca a consecuencias conformes con la experiencia. Y opino que la siguiente es una de ellas. *El intercambio de energía entre electrones y éter libre ocurre siempre en un número entero de cuantos $h\nu$* . Lo cual vale tanto para electrones libres cuanto para aquellos que, como en mis resonadores, vibran alrededor de una posición de equilibrio³⁷.

Obligado a elegir entre abandonar la teoría de los electrones o postular una clase especial de partícula, Planck eligió lo primero sin demasiadas vacilaciones.

Esta fue la postura que Planck hizo por fin pública a finales de 1909 y principios de 1910. Durante el debate que siguió a la conferencia de Einstein en Salzburg en octubre de 1909 rechazó enérgicamente la hipótesis de las partículas de luz, pero reconoció que había una gran laguna en la teoría de los electrones:

Quizá quepa suponer que un resonador oscilante no tiene una energía continuamente variable, sino que aquélla es un múltiplo sencillo de un cuanto elemental. Creo que la introducción de este supuesto puede conducir a una teoría satisfactoria de la radiación. Pero queda la cuestión: ¿cómo hacer tal cosa? Es decir, necesitamos un modelo mecánico o electrodinámico de ese resonador, pero ni la mecánica ni la electrodinámica contemporáneas poseen ningún cuanto de acción y, por tanto, no podemos construir un modelo mecánico ni electrodinámico. Mecánicamente, la tarea parece imposible, y *habrá que irse acostumbrando a ello*³⁸.

Tres meses después de pronunciar estas palabras, Planck las amplió en un artículo que envió a los *Annalen der Physik*. En el marco de una breve revisión de las opiniones de aquel tiempo, «Sobre la teoría de la radiación térmica», insistió en que había que buscar una modificación de la teoría existente, que, a diferencia de la propuesta de Jeans, «hiciera justicia a los nuevos hechos», pero que, como la de Einstein, «no sacrificara sus partes más valiosas»³⁹. Semejante modificación, señalaba Planck, exigiría reconocer que «ciertos procesos elementales de radiación que en la teoría de Jeans se suponen continuos ocurren en realidad discontinuamente. ... Para eso, en mi opinión, no hará falta abandonar el Principio de Mínima Acción, que tan vigorosamente ha demostrado su significación universal, pero sí [habrá que abandonar la hipótesis de] la validez universal de las ecuaciones diferenciales hamiltonianas»⁴⁰. Hacia principios de 1910 Planck se había convertido por fin en firme y público defensor de la entrada de la discontinuidad y del abandono de cierta parte de la teoría clásica.

El que este compromiso fue para Planck algo nuevo y trascendental lo indica su inmediato efecto sobre su investigación y también su cambio de vocabulario. Salvo conferencias y una breve nota sobre nuevos experimentos, no había publicado nada sobre el cuanto ni sobre la teoría del cuerpo negro durante los ocho años siguientes a 1901. A partir de 1910, sin embargo, volvió a los problemas cuánticos, y hasta 1926 su investigación no se ocupó prácticamente de otra cosa. El primer producto de esta investigación fue lo que se denomina su segunda teoría, y los primeros signos de su elaboración aparecen en las mismas publicaciones y correspondencia donde comenzó a reconocer la discontinuidad y la necesidad de restringir los niveles de energía. La elaboración de su segunda teoría sólo cabe explicarla satisfactoriamente a través de la emergencia de esos conceptos, porque, como demostraremos en el último capítulo de este libro, la discontinuidad es el único elemento de la teoría que no obra en poder de Planck una década antes. La intervención de terceros, sobre todo de Einstein y Lorentz, había dado al problema de Planck una forma nueva después de 1908, abriendo nuevas áreas de investigación que éste no tardó en cultivar.

Dos cambios significativos en la elección de palabras indican también algunos aspectos de su nueva visión del problema. De 1897 a 1901 había llamado siempre «resonadores» a las entidades que producían desorden en la radiación. En las *Lecciones* se utiliza también a veces el término «oscilador», que es más general; pero la expresión «resonador» siguió siendo una elección aceptable hasta finales de 1909⁴¹. Después, sin embargo, queda desterrada. Planck, al enviar a

Lorentz un borrador preliminar de su artículo de 1910, comenta en una carta adjunta: «Naturalmente que tiene usted toda la razón al decir que un resonador semejante ya no merece su nombre, lo cual me ha movido a desposeerle de su título honorífico y llamarlo por el nombre más general de "oscilador"»⁴². Es probable que Planck estuviera pensando en un argumento como el siguiente: un oscilador no es más que un objeto que vibra, sea cual fuere la causa; pero un resonador (el término está tomado de la acústica) vibra por simpatía, en una respuesta sintonizada con un estímulo vibratorio externo. Una vez que Planck comenzó a hablar de umbrales de excitación y de discontinuidad, las connotaciones de «resonador» eran demasiado específicas, mientras que el término más amplio de «oscilador» seguía siendo válido. Desde principios de 1910, Planck se limitó a utilizar, este último en sus publicaciones. Fuesen cuales fuesen sus motivos el cambio era claramente una respuesta consciente a su nueva manera de entender la teoría.

Un segundo cambio de vocabulario, más gradual que el anterior pero también más importante, comenzó a caracterizar los escritos de Planck ese mismo año. Antes de 1909 había hablado repetidas veces del cuanto de electricidad (la carga e), del cuanto de materia (el átomo) y, desde 1906, del cuanto de acción (la constante h)⁴³. Pero a la expresión $h\nu$ la llamaba normalmente «elemento» y no «cuanto» de energía. Las dos únicas excepciones conocidas pertenecen a cartas dirigidas a físicos que, ellos sí, utilizaban el segundo término, por razones que expondremos más adelante⁴⁴. Tampoco aquí es difícil encontrar una explicación verosímil de esta distinción terminológica. Como indican los ejemplos anteriores, un cuanto es una cantidad fija que puede existir aislada y por su cuenta; es decir, no puede ser sencillamente una parte imaginada de una entidad concebible solamente como un todo (por ejemplo, una línea o una superficie). Mientras $h\nu$ fue simplemente el tamaño de una subdivisión del continuo de energía, no era un cuanto.

Por eso no es extraño que Planck empezara a llamar «cuanto» a $h\nu$ en la oración en cursiva de su carta de junio de 1909 a Lorentz: «*El intercambio de energía entre electrones y éter libre ocurre siempre en un número entero de cuantos $h\nu$.*» Luego utiliza una terminología similar en octubre, en su comentario a la conferencia de Einstein en Salzburg («un cuanto elemental [de energía]») y más tarde en la versión de 1910 de las lecciones dictadas en la Universidad Columbia en la primavera del año anterior⁴⁵. Estos términos vuelven a aparecer al principio de su primer artículo sobre la segunda teoría, que examinaremos más adelante, y desde entonces los utiliza asiduamente. La novedad de dicho empleo estriba sencilla-

mente en que proviene de Planck. Ehrenfest había hablado de «partículas de energía» en 1905 y del «cuanto de energía» y «átomo de energía» en 1906. Einstein utilizó repetidas veces términos como «cuantos de energía» desde 1905; Laue adoptó el término al año siguiente; y Wien lo empleó en un artículo publicado en 1907⁴⁶. Pero siempre se refieren a unidades separables de energía que la materia puede emitir o absorber una a una. El hecho de que Planck adoptara su terminología en 1909 es, por tanto, un indicio adicional de la naturaleza y alcance de su cambio de ideas.

La consolidación de la opinión de los expertos: Wien y Jeans

Lorentz y Planck no fueron los únicos expertos en la teoría del cuerpo negro que revisaron su postura en los años 1908-1910, ni tampoco fue la radiación de cavidad la única área a la que se aplicó el cuanto durante ese período. Pero, como demostraremos en el siguiente capítulo, la mayoría de aquellos que introdujeron la constante h de Planck en otros campos no se percataron, al principio, del alcance de la ruptura involucrada. Hasta después de 1910, casi nadie que no hubiese bregado denodadamente con el problema del cuerpo negro estaba convencido de la necesidad de una nueva física discontinua. Einstein, Ehrenfest, Laue, Lorentz y Planck habían estudiado todos ellos en profundidad la termodinámica de la radiación. Lo mismo es cierto de Wilhelm Wien y James Jeans, las dos siguientes personas en encarar públicamente la perspectiva de una discontinuidad.

El caso de Wien es especialmente importante, debido al lugar que ocupaba dentro de la profesión. Su nombre iba ligado al problema del cuerpo negro desde que anunció su ley del desplazamiento en 1893, y no tardaría en recibir el premio Nobel por dicha contribución y otras posteriores. Desde 1907 era además editor jefe de la principal revista de física en lengua alemana, los *Annalen der Physik*. Cuando Planck derivó en 1900 la ley de radiación introducida por Wien, éste identificó rápidamente los elementos que faltaban en el argumento⁴⁷, y es probable que tampoco le satisficiera del todo la subsiguiente derivación de Planck de su propia ley de distribución. No obstante, es muy posible que Wien pensara que Planck había revelado un aspecto fundamental de la naturaleza, y en cualquier caso no tardó en mostrarse impresionado por lo que él llamó la aplicación de Einstein de «la teoría de Planck a los fenómenos foto-eléctricos»⁴⁸. Para él, el contenido de la teoría de Planck era

que la materia y la radiación intercambian energía en cuantos enteros solamente, y en dos artículos publicados en 1907 mostró cómo extender esta idea a otros fenómenos. En uno de ellos Wien sugirió que la longitud de onda de los rayos X —aún desconocida— podría calcularse suponiendo que toda la energía cinética de un electrón excitante se convertía en un solo cuanto de radiación X⁴⁹. En el otro artículo sugirió, basándose en experimentos realizados en su propio laboratorio, que los electrones libres y ligados se hallaban en equilibrio dinámico y que la emisión y absorción de rayas espectrales quizá ocurrieran cuando electrones ligados se convertían en libres y viceversa⁵⁰.

No es maravilla que una persona que era capaz de describir su propuesta de cálculo de la longitud de onda de los rayos X como «una fácil extensión de la teoría de la radiación de Planck»⁵¹ encontrara «más bien roñosa» la conferencia de Lorentz en Roma. Lo que Wien quería decir en la carta a Sommerfeld citada anteriormente es que Lorentz no estaba al día; pero la siguiente carta de Wien a Sommerfeld, escrita inmediatamente después de renunciar Lorentz a la ley de Rayleigh-Jeans, indica que tampoco él había asimilado descubrimientos recientes en la teoría de la radiación.

Lorentz ha reconocido su error acerca de la teoría de la radiación y admitido también que la ley de Jeans es insostenible. Pero la situación no es tan sencilla, porque de hecho parece que hay que abandonar la teoría de Maxwell para [su aplicación a] los átomos. Tengo, por tanto, otro problema que plantearle: examinar si es correcta la prueba mecánica-estadística de Lorentz, de que un sistema que obedece las ecuaciones de Maxwell (incluida la teoría de los electrones) tiene también que ajustarse al teorema de la «equipartición de la energía» del cual se seguiría la ley de Jeans. ... De ser realmente así, no hará falta seguir rompiéndose la cabeza para tratar el elemento de energía y las teorías espectrales sobre una base electromagnética. Lo que hay que hacer, en lugar de eso, es intentar completar las ecuaciones de Maxwell para [su aplicación a] el interior de los átomos. Por mi parte, no me siento lo suficientemente familiarizado con la totalidad de la mecánica estadística para emitir un juicio seguro acerca de la medida de su fiabilidad [es decir, de la teoría de Lorentz]⁵².

No fue sino a través de la intervención de Lorentz como Wien reconoció lo que suponía aceptar la teoría de Planck.

Las dudas que le quedaban a Wien se disiparon bien pronto, ya fuese por mediación de Sommerfeld o de algún otro, y en 1909 expuso públicamente sus nuevas convicciones, en un importante artículo titulado «Teoría de la radiación». La teoría de Planck recibía allí un tratamiento pormenorizado y extenso; la de Jeans, un tratamiento muy breve. Wien repasa esquemáticamente la conferencia de Lorentz

en Roma y sus consecuencias, y en el penúltimo párrafo destaca la importancia de estos acontecimientos: «La prueba de Lorentz de que la teoría de Jeans tiene que ser universalmente válida si uno presupone las ecuaciones de la teoría de los electrones y la mecánica estadística demuestra que es preciso efectuar alteraciones en los fundamentos de la teoría»⁵³. Wien se molestó también en repasar los problemas internos de la teoría de Planck: la falta de un mecanismo para alterar la distribución de frecuencias de la energía; la incompatibilidad de la hipótesis de los elementos de energía con las ecuaciones de Maxwell; y la dificultad de reconciliar el enfoque de Planck con la teoría clásica de la dispersión⁵⁴. Pero para él eran problemas a estudiar, y aceptaba implícitamente el enfoque de Planck como la mejor guía de que se disponía en ese momento. En el párrafo final de su artículo ligó además estos problemas con otro que sus coetáneos comenzarían a plantearse al año siguiente y que, después de 1913, transformaría la evolución de la teoría cuántica:

Que la teoría de Maxwell no sirve para representar los procesos dentro del átomo se sigue también de la imposibilidad de derivar de ella una explicación satisfactoria de las series espectrales. Si la teoría de las rayas espectrales parece, por tanto, posible en virtud de una modificación de las ecuaciones de Maxwell, entonces la curva de energía para cuerpos negros será probablemente sólo derivable mediante el tratamiento estadístico de un gran número de moléculas que simultáneamente emiten e influyen unas sobre otras⁵⁵.

Es evidente que las consideraciones que habían llevado a Lorentz, Planck y Wien a admitir la discontinuidad habían influido ya decisivamente sobre Jeans en 1910. También él había respondido en 1908 por escrito a Lummer y Pringsheim, pero, a diferencia de Lorentz, había negado de plano la fuerza de sus pruebas experimentales, insistiendo en que sólo serían pertinentes si su teoría se ocupase del caso de equilibrio⁵⁶. Sin embargo, en 1910 envió al *Philosophical Magazine* un artículo, titulado «Sobre sistemas mecánicos no newtonianos y la teoría de la radiación de Planck», que comienza así:

El tratamiento que da Planck al problema de la radiación, introduciendo como introduce la concepción de un átomo indivisible de energía, con la consiguiente discontinuidad del movimiento, ha llevado a considerar tipos de procesos físicos que hasta hace poco eran insólitos y que para muchos siguen siendo impensables. La teoría que propone Planck llegarían probablemente a aceptarla muchos si pudiera enunciarse físicamente en función de un movimiento continuo, o matemáticamente en función de ecuaciones diferenciales...

La cuestión que estudiamos en el presente artículo... es, en resumen, la siguiente: ¿Puede construirse algún sistema de leyes físicas expresables en función de un movimiento continuo (o de leyes matemáticas expresables en función

de ecuaciones diferenciales), de suerte que un sistema de materia y éter tienda a un estado final en el que se cumpla la ley de Planck? Veremos que la respuesta es negativa⁵⁷.

No es preciso que sigamos aquí el camino que propone Jeans para llegar a la respuesta, porque es virtualmente idéntico, incluso en detalles de anotación, al que siguió Einstein en sus artículos de 1904 y 1906. Al final del artículo Jeans incluso señala, sin hacer todavía referencia a Einstein, que la distribución de Planck puede utilizarse para explicar las conocidas anomalías del calor específico de los gases, el problema que en origen pretendía resolver su teoría y que había sido razón principalísima de su plausibilidad. Jeans volvió a exponer su teoría en la ponencia «La teoría cinética de los calores específicos», leída en la primera Conferencia Solvay en 1911; pero su actitud había cambiado mucho para entonces. En el debate subsiguiente, subrayó que el artículo no había sido un intento «de defender esa teoría ni ninguna otra en particular, sino simplemente de descubrir si era o no posible basar una teoría consistente en las ideas de Maxwell y Boltzmann»⁵⁸. Aunque Jeans no imitó a Lorentz y no anunció su aceptación de los elementos de energía de Planck, es evidente que estaba muy predispuesto.

En 1910, sin embargo, hubiese hecho falta algo más que un simple reconocimiento de errores pasados para que Jeans se pusiera a la altura de Lorentz. Desde 1908 venía dedicándose activamente éste a ordenar sus ideas sobre el cuanto. El resultado —más significativo por su claridad y autoridad que por su novedad intrínseca— fueron las tres últimas conferencias, de una serie de seis, pronunciadas en Göttingen en octubre de 1910 bajo los auspicios de la Fundación Wolfskehl. Preparadas para la imprenta por Max Born (1882-1970), quien por su parte comenzó a publicar sobre temas cuánticos dos años más tarde, las conferencias no tardaron en aparecer en la *Physikalische Zeitschrift* con el título de «Viejas y nuevas cuestiones de la física»⁵⁹.

De las tres conferencias sobre el problema de la radiación, la primera versa por entero sobre los resultados extraíbles de la teoría clásica, y la segunda anuncia la imposibilidad de hallar una fórmula clásica de distribución que sea satisfactoria. Lorentz afirma que «hay que introducir una hipótesis completamente nueva: el principio de Hamilton puede no ser aplicable a la radiación. La hipótesis [necesaria] es la introducción de los *elementos de energía* inventados por Planck»⁶⁰. Pero, según Lorentz, ese es el único paso que por el momento tenían que dar los físicos. La hipótesis de Einstein de las partículas de luz, aunque posee gran valor heurístico, hay que recha-

zarla por ser incompatible con muchos fenómenos ópticos bien conocidos, entre ellos la interferencia y la reflexión. Otros intentos de extender la teoría de Planck encierran ciertas promesas, dice Lorentz, pero también plantean grandes dificultades. En la última conferencia presenta finalmente su propia derivación de la fórmula de radiación. A diferencia de lo que hiciera Planck en diciembre de 1900, restringe su atención a N resonadores de frecuencia ν , en lugar de considerar $N + N' + N'' + \dots$ resonadores de frecuencia ν, ν', ν'', \dots , respectivamente. De modo análogo, Lorentz, al maximizar la probabilidad, varía la energía atribuida a resonadores individuales, no la energía del conjunto completo de N . El resultado es la derivación combinatoria de la ley de Planck que desde entonces es clásica y que ya esbozamos con más detalle en el capítulo 4⁶¹. Durante los años 1906-1910 la teoría del cuerpo negro fue adquiriendo rápidamente la forma que en un tiempo se creyó le había dado Planck en 1900. Y en ese proceso, la mayoría de los expertos en la teoría de la radiación de cavidad se fueron convenciendo de que había que tomarla en serio.

Capítulo 9

LA TEORIA DEL CUERPO NEGRO Y EL ESTADO DEL CUANTO, 1911-1912

En las páginas anteriores hemos detallado la historia primitiva de los cuantos como si fuese coextensiva con la evolución de la teoría del cuerpo negro. La visión es inevitablemente parcial, pero lo cierto es que hasta finales de 1910 no distorsiona demasiado el panorama. Hasta esa fecha, la mayoría de los artículos científicos que invocaban los cuantos estaban dedicados a la radiación de cavidad; los pocos artículos cuánticos que versaban sobre otros temas eran siempre de carácter especulativo, ya fuese por su naturaleza o por falta de pruebas experimentales, y los campos de aplicación eran casi tantos como el número de artículos. Algunos de éstos resultaron luego importantes, pero hasta 1910 parecía que la teoría del cuerpo negro era la única área donde la ciencia necesitaba recurrir a la constante de Planck, por no hablar de una física discontinua aún desconocida. Exceptuando a Einstein, y en menor grado a Wien, los físicos que trabajaban en la teoría de la radiación rechazaban o ignoraban la dispersa bibliografía cuántica sobre otros temas.

En 1911 cambió rápidamente la situación. Los artículos que aplicaban los cuantos a otros temas superaron por primera vez en número a los que versaban sobre la radiación del cuerpo negro, y algunos de ellos venían respaldados por un conjunto imponente de datos experimentales. Fue en parte la existencia de esos datos experimentales lo que hizo que algunos físicos como Planck y Lorentz, que hasta entonces habían pensado que la constante h era sólo característica del problema de la radiación, empezaran a fijarse en otras

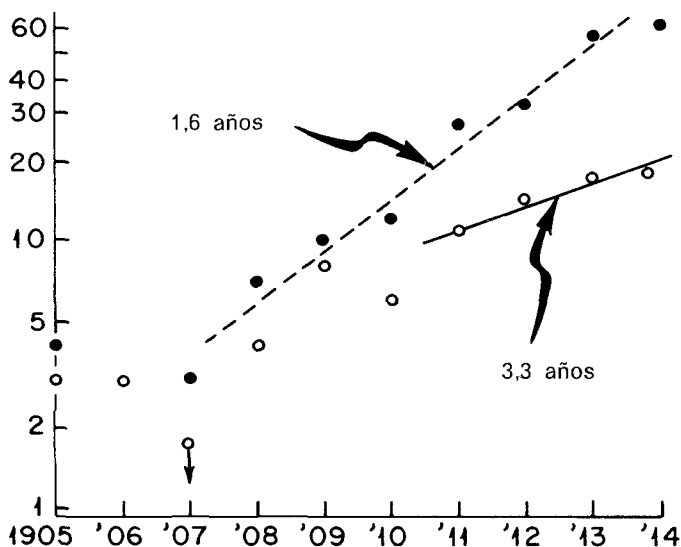
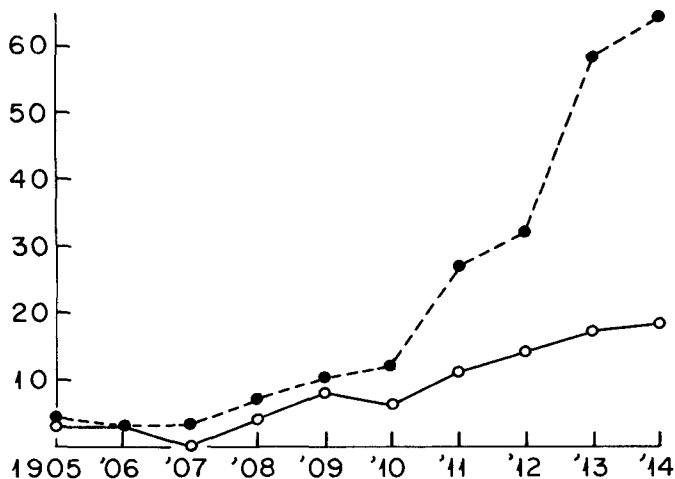
áreas en las que algunos habían aplicado anteriormente los cuantos. Lo que más llamó su atención fueron los calores específicos y la termodinámica, pero sus artículos sobre estos temas incluían también referencias a fenómenos como los rayos X, el efecto fotoeléctrico y los modelos atómicos. Y resultó que el futuro desarrollo de la teoría cuántica quedó ligado principalmente a estos nuevos temas y otros afines. Después de 1911, el estudio de la radiación de cavidad sólo desempeña un papel ocasional en la evolución de los conceptos cuánticos¹.

Corolario de lo anterior es que sería fútil dilatar este intento de seguir paso a paso el papel que jugó el problema del cuerpo negro en la historia de los conceptos cuánticos. El presente capítulo pone punto final a esa andadura, con un repaso preliminar del estado y *status* del cuanto en 1911 y 1912. ¿Hasta qué punto era el cuanto a esas alturas un tema establecido y de interés profesional? ¿A qué problemas físicos se pensaba que era aplicable, y qué posición ocupaba el problema del cuerpo negro entre ellos? Las respuestas correspondientes, aunque necesariamente son de carácter provisional, cierran el estudio de los temas centrales de la Parte Dos del libro.

La Parte Uno, por el contrario, tenía planteada otra cuestión importante: la evolución del pensamiento de Planck acerca del problema del cuerpo negro. Es irónico que, tras un largo período de estabilidad, las ideas de Planck al respecto comenzaran a evolucionar rápidamente de nuevo, justamente en el momento en que otros físicos abordaban otros temas. El resultado fue la así llamada segunda teoría de Planck, y su importancia para los propósitos de este libro exige analizarla con más detalle que algún otro acontecimiento, no menos importante, de los años 1911 y 1912; por esa razón dedicamos a la segunda teoría un capítulo independiente, que constituye la Parte Tres. Este epílogo constituye un colofón adecuado al volumen, porque amplía los temas de la Parte Uno y los relaciona al mismo tiempo con los objetivos de la Parte Dos.

El declive de la teoría del cuerpo negro

El análisis detallado de distintos artículos científicos, con ser capital en capítulos anteriores, poco puede contribuir a comprender el *status* del problema del cuerpo negro o de los cuantos: tal propósito requiere una visión panorámica de las publicaciones cuánticas que permita estudiar las variaciones en número, temas y auditorio. La información que existe al respecto es indefectiblemente dispersa y, hasta cierto punto, poco fiable; pero aun así son rotundos los resul-



FIGURAS 1a y 1b.—Número total de autores de obras sobre temas cuánticos y de obras sobre el cuerpo negro, 1905-14.

Los círculos negros indican cuántos autores publicaron sobre temas cuánticos cada año. Los blancos, el número de ellos que se ocuparon de la teoría del cuerpo negro. La figura 1a, arriba, está trazada en escala lineal; la 1b, en escala semilogarítmica, para mostrar la tasa de crecimiento exponencial.

tados de una investigación incluso preliminar. Concretamente ponen de relieve, como veremos en esta sección y en la siguiente, la importancia decreciente del problema del cuerpo negro a partir de 1911 y su rápida sustitución en ese año por el problema de los calores específicos.

Con el fin de establecer una base comparativa examinemos las líneas de trazos de las figuras 1a y 1b, que representan —la primera sobre escala lineal, la segunda sobre escala logarítmica— el número total de *autores* que publicaron sobre temas cuánticos durante los años 1905-1914, ambos incluidos ^{2†}. El recuento de autores, que está extraído de la revista de *abstracts Fortschritte der Physik*, es sin duda incompleto ^{3†}. El espectro que abarca esta revista no es del todo exhaustivo, sobre todo fuera de Alemania; por otro lado, los cuantos eran ya en 1911 un elemento suficientemente usual en los artículos de física para que los resúmenes breves no siempre remitan explícitamente a su aparición en un artículo dado; de ahí que las tasas de crecimiento que damos más adelante puede que sean ligerísimamente inferiores a las reales para los años posteriores a 1909, aunque no es probable que el error afecte a nada de importancia.

Antes de 1905, el único autor cuántico es el propio Planck, y en ese papel sólo aparece en los años 1900 y 1901. Exceptuando referencias de pasada, hechas generalmente por físicos experimentales al informar sobre la ley de Planck, la publicación continuada sobre el cuanto no comienza hasta 1905, con la intervención, en su mayor parte crítica, de Einstein, Ehrenfest, Lorentz y Jeans. A partir de entonces las publicaciones son continuas y se suceden a un ritmo creciente. Digamos además que, ya desde 1907, los datos para el número total de autores cuánticos se ajustan notablemente a la forma canónica, el crecimiento exponencial, con un período de duplicación que en este caso es aproximadamente de 1,6 años ⁴; el resultado es de especial interés al comparar el recuento total de autores cuánticos con el de autores que publicaron sobre el problema del cuerpo negro (la línea continua en las figuras 1a y 1b). Hasta 1909 ó 1910 la mayoría de los autores cuánticos publicaron sobre el problema del cuerpo negro, y su número crece con la misma rapidez que la bibliografía total. Pero a partir de 1911 los autores de trabajos sobre el cuerpo negro son minoría dentro de la totalidad, y su tasa de aumento decrece hasta una tasa de duplicación de 3,3 años como mínimo.

Un estudio de las fuentes y naturaleza de la bibliografía sobre el cuerpo negro en 1911 y años posteriores sugiere los motivos de ese

descenso cuantitativo e indica que éste acababa de iniciarse en el período anterior al comienzo de la Primera Guerra Mundial. A lo largo de 1910, la pujante bibliografía del cuerpo negro había provenido de Alemania, Holanda y Suiza, si exceptuamos las ocasionales contribuciones británicas de Jeans y Larmor. Las contribuciones de estos tres países aumentaron muy poco después de esa fecha; la mitad de los artículos sobre el cuerpo negro publicados entre 1911 y 1914 vinieron de Inglaterra, Francia, Rusia y Estados Unidos, países que anteriormente habían estado subrepresentados o no representados siquiera. Los físicos de esas latitudes tenían todavía que convencerse de lo que otros teóricos del cuerpo negro anteriores ya empezaban a entrever, a saber, que mientras la naturaleza de los osciladores de Planck y del correspondiente proceso de emisión siguiese siendo un misterio, el problema del cuerpo negro no podía dar ninguna otra pista a la física. Aunque la investigación sobre la radiación de cavidad prosiguió en Alemania mientras aumentaba rápidamente en otros lugares, después de 1910 discurrió en todas partes por líneas anteriormente bien establecidas.

Tres ejemplos muy conocidos, que fueron también de los primeros, aclararán la naturaleza de esta posterior bibliografía del cuerpo negro en sus mejores momentos. Peter Debye (1884-1966), siguiendo indicaciones contenidas en los primeros artículos de Rayleigh y Jeans, demostró en 1910 cómo derivar la ley de Planck, incluido el factor $8\pi\nu^2/c^3$, a base de cuantificar los modos de vibración del campo electromagnético sin recurrir a osciladores⁵. Años más tarde recordaba que a Paul Langevin (1872-1946) le había gustado mucho la claridad de esa derivación, reacción que probablemente compartieron también otros⁶. Ehrenfest obtuvo ese mismo año una prueba —más completa que ninguna de las anteriores— de que era imposible derivar ninguna ley de radiación que concordara con la de Planck, en los límites de altas y bajas frecuencias, sin recurrir a la discontinuidad⁷. Henri Poincaré (1854-1912), quien se mantuvo escéptico durante gran parte de 1911, demostró independientemente un teorema algo más general, justo antes de finalizar el año. Los artículos de Poincaré, por su reputación internacional tanto dentro como fuera de la profesión, fueron especialmente importantes a la hora de ganar adeptos para el cuanto más allá de las fronteras alemanas⁸. Con todo, los artículos de esta especie, incluso en sus cada vez más frecuentes momentos estelares, no podían sino refinar, reforzar y propagar convicciones que hombres como Planck, Lorentz, Einstein y Wien ya habían hecho suyas. En resumen, produjeron nuevos conversos, no nueva física.

El surgimiento de los calores específicos

Vayamos, pues, con una segunda categoría de bibliografía cuántica que desde principios de 1911 desplazó el problema del cuerpo negro del centro de interés de los físicos cuánticos. El nuevo tema, como tantas otras cosas en la historia de la teoría cuántica hasta 1925, surge por primera vez en un artículo de Einstein, que fue publicado a principios de 1907 y que versaba sobre los calores específicos de los sólidos⁹. Su argumento es hoy día familiar, pero no así el enfoque, que arranca de la radiación del cuerpo negro. Señala Einstein que al espectro del cuerpo negro tienen que contribuir no sólo las vibraciones de los electrones, sino también las de los iones cargados. Si estos iones están ligados a una red sólida, sus vibraciones son —según la teoría de Drude, generalmente admitida— la presunta fuente de las conocidas frecuencias infrarrojas de resonancia determinadas por mediciones de la dispersión. Dado que la correspondiente radiación infrarroja es una componente del espectro del cuerpo negro, la ley de Planck exige que la energía de los vibradores iónicos esté restringida —lo mismo que los resonadores de Planck— a múltiplos enteros de $h\nu$.

Cada ión, prosigue Einstein, posee tres grados de libertad vibratorios, de manera que su energía media viene dada por

$$\bar{E} = \frac{3h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1}.$$

Su capacidad calorífica tiene que ser, por tanto,

$$c = \frac{d\bar{E}}{dT} = \frac{3k(h\nu/kT)^2 e^{h\nu/kT}}{(e^{h\nu/kT} - 1)^2}.$$

Multiplicando por el número de Avogadro y sumando sobre los diversos tipos de ión en el sólido, se obtiene la siguiente expresión para la capacidad calorífica molecular, en calorías por grado,

$$c = 5,94 \sum_i \frac{(h\nu_i/kT)^2 e^{h\nu_i/kT}}{(e^{h\nu_i/kT} - 1)^2}. \quad (1)$$

La ecuación (1) —con la única diferencia de que aparece β en lugar de h/k — es la fórmula de Einstein para el calor específico de un sólido; predice que, a temperaturas suficientemente altas, la capacidad calorífica molecular de todos los elementos en estado sólido es la misma, resultado que está de acuerdo con la teoría cinética clásica.

sica y también con la vieja regularidad empírica conocida como la ley de Dulong-Petit. Sin embargo, para temperaturas muy bajas la fórmula de Einstein predice un comportamiento completamente inesperado: la capacidad calorífica de todos los sólidos debería tender a cero con la temperatura absoluta.

A diferencia de la radiación de cavidad, los calores específicos eran desde hacía mucho disciplina corriente en física y química. Por eso es notable que la sorprendente formulación de Einstein no se mencionara para nada en la bibliografía de ambos campos durante los cuatro años siguientes a su publicación en los *Annalen der Physik*. La causa de esta negligencia inicial reside seguramente en dos factores. Aunque la teoría de los calores específicos de Einstein parece hoy día una extensión directa del trabajo de Planck, los teóricos del cuerpo negro no lo veían así en aquel entonces. Si Einstein tenía razón, la discontinuidad cuántica no cabía ya asociarla simplemente con la interacción entre radiación y materia, ni cabía tampoco esperar que la discontinuidad quedara desarmada al englobarla dentro de una teoría de los electrones mejorada. Es cierto que Einstein había tenido que remitirse a los fenómenos radiativos para justificar la cuantificación de la energía de los iones, pero de ahí en adelante su teoría de los calores específicos era una teoría mecánico-estadística, independiente de consideraciones electromagnéticas. El equilibrio exigía, señaló en seguida Einstein, cuantificar la energía no sólo de los iones, sino también de los átomos neutros¹⁰. La aplicación de la mecánica clásica a *cualquier* proceso atómico estaba, por tanto, en entredicho, y con ella la totalidad de la teoría cinética. Es posible que incluso a los pocos físicos convencidos de que la radiación del cuerpo negro exigía una ruptura con la física clásica se les antojara tan radical la teoría einsteiniana de los calores específicos como la hipótesis de las partículas de luz, con la que, por autoría, iba asociada.

Pero había algo más importante, y es que el comportamiento a bajas temperaturas predicho por Einstein estaba en conflicto con la interpretación, prácticamente universal, de las observaciones sobre el calor específico de los sólidos¹¹. Se pensaba que los experimentos habían confirmado la ley de Dulong-Petit, sobre todo tras la cuidadosa investigación de Kopp en los años sesenta. Dicha ley afirmaba, en primer lugar, que el calor específico por molécula de cualquier sólido es muy aproximadamente igual a la suma de los calores específicos por átomo de los componentes moleculares. En segundo lugar, sostenía —y esto es más importante aquí— que, en el caso de elementos que forman sólidos a temperaturas normales, el calor específico es aproximadamente de 6,4 calorías por mol-grado. La cifra,

como es natural, variaba; normalmente caía dentro del intervalo de 6,1 a 6,5, pero en algunos casos llegaba hasta 6,8 (bromo y yodo) o bajaba hasta 5,4 (fósforo y azufre). El boro, el silicio y el carbono eran los únicos elementos normalmente sólidos que solían citarse como casos de capacidades caloríficas inferiores a ese intervalo. Se sabía, sin embargo, que sus calores específicos aumentaban rápidamente con la temperatura hasta niveles normales, y el efecto se atribuía normalmente a variaciones insólitamente grandes en la fracción del calor añadido que se precisaba para realizar trabajo contra las fuerzas internas. Como casi nadie veía en esas variaciones motivo de preocupación, existía poca información sistemática acerca de cómo el calor específico de los sólidos dependía de la temperatura para valores bajos de ésta, es decir allí donde se habrían observado normalmente grandes desviaciones respecto de la ley de Dulong-Petit.

Por consiguiente, el fenómeno general que Einstein afirmó haber explicado en su artículo de 1907 era un fenómeno que, a juicio de la mayoría de los profesionales involucrados, sencillamente no existía. A la hora de presentar pruebas a favor de su nueva ley, Einstein recurrió principalmente a una única tabla, muchas veces reproducida, del calor específico por gramo del diamante. Convertida a calor específico molar en calorías por grado, rezaba así: 0,76 a $-50,5^{\circ}\text{C}$, 1,84 a $58,3^{\circ}\text{C}$, 5,3 a $606,7^{\circ}\text{C}$, y 5,5 a $985,0^{\circ}\text{C}$, un cambio de capacidad calorífica mucho mayor que el registrado para cualquier otro elemento¹². Considerando otras sustancias demostró sólo que los calores específicos bajos a temperaturas normales iban acompañados regularmente por frecuencias infrarrojas de resonancia desusadamente grandes ($h\nu/kT > 0,1$). Las bases experimentales para declarar la ley de Dulong-Petit un caso especial no eran en 1907 demasiado firmes.

Cuatro años después había cambiado la situación de manera decisiva, y el *status* de la ley de Dulong-Petit estaba en drástico declive; pero el cambio no se debió ni a Einstein ni a los cuantos, sino a una reciente solución de un viejo problema de la química física¹³. El análisis termodinámico de los equilibrios químicos o de la dirección de reacciones espontáneas exige conocer dos funciones de las variables de estado. La primera es la energía interna U de los constituyentes de la reacción estudiada, y se determina fácilmente mediante experimentos. La segunda es su energía libre, que a la sazón solía ser la así llamada energía libre de Helmholtz, A , definida por $A \equiv U - TS$, donde T es la temperatura absoluta y S la entropía. Esta función también puede determinarse directamente mediante experimentos, pero sólo dentro del limitado intervalo en el que las variables de estado pueden ser variadas reversiblemente. (La determi-

nación de la energía libre es en este aspecto análoga a la de la entropía y diferente de la de la energía.) La consiguiente limitación sobre el estudio termodinámico de las reacciones es severa; para evitarla se había ideado una serie de hipótesis *ad hoc*, a menudo equivalentes a postular $A = U$; pero ninguna de ellas resistió durante mucho tiempo las pruebas experimentales¹⁴.

Esa es la laguna que el químico físico Walther Nernst (1864-1941) subsanó en una conferencia publicada a principios de 1906¹⁵. Las funciones A y U quedan conectadas por una ecuación diferencial ordinaria que se sigue de inmediato a partir de las definiciones de energía libre y entropía:

$$U = A - T \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_v.$$

Conocida U por los experimentos, una integración gráfica permite determinar A , siempre y cuando se pueda encontrar una manera de seleccionar la constante de integración. La sugerencia original de Nernst —que indudablemente era especulativa pero venía respaldada por numerosas pruebas experimentales indirectas y extrapoladas— era que, cerca del cero absoluto, se cumplía $\partial A / \partial T = \partial U / \partial T$, independientemente de la presión, del estado de agregación y de la forma alotrópica. Puesto que la propia U incluye una constante aditiva arbitraria, la hipótesis viene a ser equivalente a afirmar que A y U son funciones mutuamente tangentes en $T = 0^\circ$ ^{16†}.

Para confirmar y aplicar esta idea hacía falta conocer mejor la conducta del calor específico cerca del cero absoluto. Nernst puso en seguida a trabajar en el problema a su equipo del nuevo Instituto de Berlín y simultáneamente indagó en la bibliografía en busca de datos que hasta entonces hubiera ignorado. Un primer indicio del resultado apareció en la quinta edición de su *Theoretische Chemie*, publicada en 1906. Aunque la sección sobre la ley de Dulong-Petit era una copia casi literal de la que había publicado tres años antes en la cuarta edición, iba seguida inmediatamente por otra completamente nueva intitulada «La influencia de la temperatura sobre el calor atómico». Comenzaba dicha sección por recordar a los lectores los tres casos excepcionales de dependencia del calor que ya mencionamos en el apartado anterior, para luego proseguir así:

Una serie de mediciones más recientes ha generalizado ese resultado, en el sentido de que existe, casi sin excepción, una muy notable influencia de la temperatura [sobre el calor específico] ... En estas circunstancias, [el éxito de] la regla de Dulong y Petit parece casi accidental¹⁷.

Cinco de las dieciséis mediciones que citaba eran resultados preliminares de su laboratorio; las demás, que registraban calores específicos molares entre 4,1 y 6,1 solamente, estaban extraídas de una bibliografía experimental dispersa que hasta entonces no había parecido rebatir la ley de Dulong-Petit. Como señalaría Nernst a principios de 1911, la deficiencia de la teoría cinética clásica del calor podría haber sido detectada décadas antes si se hubiesen seguido ciertas pistas que existían en la bibliografía sobre la dependencia de los calores específicos respecto de la temperatura. En la práctica, proseguía Nernst, el descubrimiento vino por un camino totalmente diferente^{18†}.

Fue su nuevo teorema del calor y la consiguiente investigación sobre el calor específico lo que en origen atrajo la atención de Nernst hacia el trabajo de Einstein; y fue Nernst quien condujo allí a otros físicos y químicos. La primera vez que citó el artículo de Einstein sobre los calores específicos fue en 1909, en un debate sobre su nuevo teorema del calor¹⁹. En febrero del año siguiente, en el segundo artículo de una serie que informaba sobre nuevos experimentos relativos a los calores específicos, Nernst señaló, en el resumen final, que «uno tiene la impresión de que [los calores específicos] convergen a cero, de acuerdo con lo que exige la teoría de Einstein»²⁰. Un mes después afirmó que su teorema del calor había efectivamente derivarlo de la fórmula de Einstein, juntamente con los requisitos de la «teoría molecular»²¹. Por mi parte no conozco ninguna referencia anterior al trabajo de Einstein sobre los calores específicos, y en éstas que comentamos no se mencionan para nada los cuantos, sino sólo la «teoría de Einstein», cuya base Nernst parece que había ignorado hasta entonces. Es de suponer que para él esa teoría era «en esencia una regla de cálculo», juicio que emitió sobre la teoría cuántica en su totalidad a comienzos del año siguiente²².

Pensara lo que pensara Nernst sobre la teoría, lo cierto es que en marzo de 1910 estaba suficientemente impresionado por sus resultados para girar una visita a Zurich y cambiar impresiones con Einstein. Este, en carta a su amigo Jakob Laub, comenta:

La teoría de los cuantos la doy por segura. Mis predicciones sobre los calores específicos parecen confirmarse espléndidamente. Nernst —que acaba de estar aquí— y Rubens están celosamente ocupados con las pruebas experimentales, de manera que pronto se estará informado²³.

La visita de Nernst fue evocada años más tarde por el químico físico George Hevesy (1885-1966), quien de 1908 a 1910 trabajó en Zurich como ayudante en la Eidgenössische Technische Hochschule. Al

menos dentro de sus círculos, recordaba Hevesy, la visita de Nernst «había hecho famoso a Einstein. Einstein era [en 1909] un desconocido cuando llegó a Zurich. Luego vino Nernst, y la gente en Zurich se dijo: “Este Einstein tiene que ser un tipo listo cuando el gran Nernst viene de tan lejos, desde Berlín hasta Zurich, para hablar con él”»²⁴.

No queda ningún testimonio de la conversación, pero es muy probable que ésta fuese una de las causas —aunque en modo alguno la única posible— de que Nernst cayera en la cuenta de la magnitud de los problemas con que su nuevo teorema del calor le iba a poner en contacto. El tono de una importante carta dirigida al industrial belga Ernest Solvay en julio de 1910 es muy diferente del de sus anteriores referencias a la «teoría de Einstein».

Parece ser que actualmente nos encontramos en medio de una revolucionaria reformulación de los fundamentos de la teoría cinética de la materia que aceptábamos hasta ahora.

Por una parte, su coherente elaboración conduce a una fórmula de radiación que está en conflicto con toda la experiencia, situación que nadie discute; por otra, las consecuencias de esa misma teoría incluyen teoremas sobre los calores específicos (constancia del calor específico de los gases al cambiar la temperatura, validez de la regla de Dulong-Petit a las temperaturas más bajas) a los que contradicen completamente muchas mediciones

Estas contradicciones, como han demostrado sobre todo Planck y Einstein, desaparecen si uno restringe el movimiento de los electrones y átomos en torno a sus posiciones de reposo (doctrina de los cuantos de energía); pero esta concepción es tan ajena a las ecuaciones del movimiento hasta ahora utilizadas, que el aceptarla supone sin duda reformar a fondo nuestra intuición fundamental²⁵.

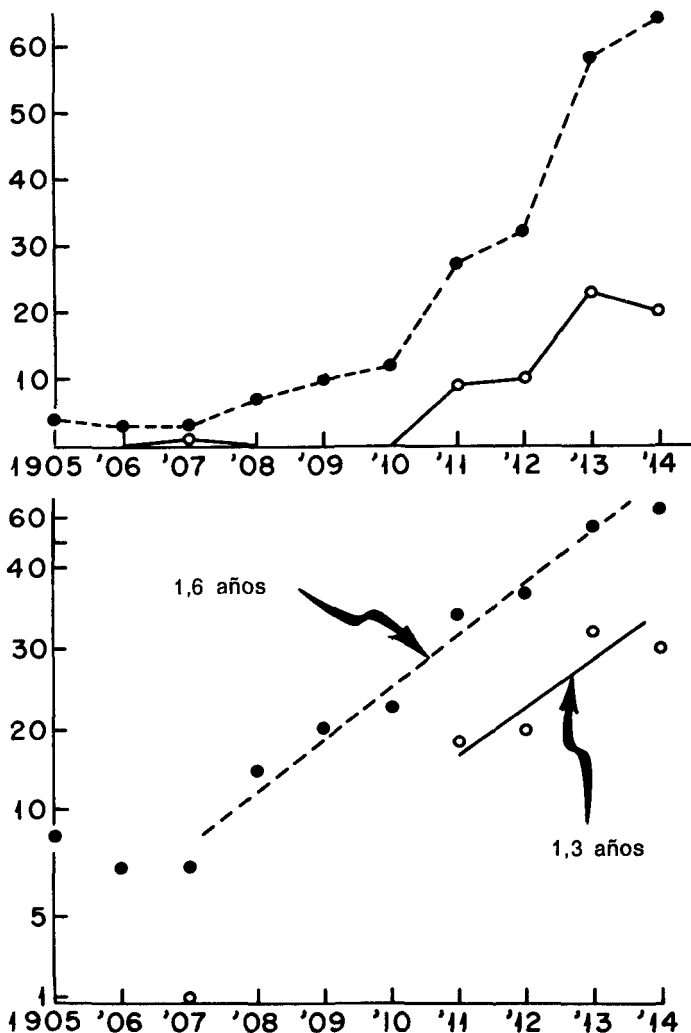
Esa valoración del trabajo de Einstein sobre los calores específicos —visto ahora, sin embargo, como parte de la teoría cuántica, el resultado natural de haber Einstein «generalizado la idea de Planck a todos los átomos vibratorios, y no sólo a los electrones vibratorios»— esa valoración, decimos, ocupó un lugar central en la importante ponencia que Nernst presentó en un congreso abierto de la Academia de Berlín el 26 de enero de 1911²⁶, y aparece con regularidad en sus artículos subsiguientes.

Fue a raíz de este espaldarazo público y experimentalmente documentado de Nernst cuando otros químicos y físicos comenzaron a mencionar el trabajo de Einstein sobre los calores específicos. La prontitud y rapidez con que entonces se reconoció y estudió el tema son notables. Planck no dice nada sobre el cuanto ni los calores específicos en sus lecciones de Columbia en 1908, ni en su revisión del estado del cuanto en 1910; la primera de sus muchas alusiones a

un tema en el que a partir de entonces trabajaría cada vez más fue en el primero de los artículos en que, en 1911, comenzó a incorporar la discontinuidad a su teoría del cuerpo negro²⁷. Lorentz no menciona los calores específicos en su conferencia de Roma de 1908, ni tampoco —lo cual es más sorprendente— en la de Göttingen de 1910, «Viejas y nuevas cuestiones de la física»; sus primeras referencias documentadas, como las de otros tantos físicos, aparecen en los debates de la primera Conferencia Solvay a finales de 1911; y su primera contribución al tema data del año siguiente²⁸. Arnold Sommerfeld (1868-1951) subrayó, también a finales de 1911, la relación entre el cuanto y la teoría del calor específico en la *Naturforscherversammlung* de Karlsruhe, congreso en el que tanto Nernst como el joven físico austriaco Fritz Hasenöhr (1874-1915) presentaron artículos dedicados especialmente al tema²⁹. Si exceptuamos la de Nernst, todas las demás son primeras referencias, y ni mucho menos las únicas a lo largo de 1911. Como muestran las figuras 2a y 2b de un modo clarísimo (los datos están extraídos, también en este caso, de *Fortschritte der Physik*), la teoría cuántica de los calores específicos entró ese año en la física, para quedarse ya definitivamente.

Entre 1911 y el comienzo de la labor sistemática sobre la teoría cuántica de los espectros (hacia 1916), el problema del calor específico desempeñó un papel principal en la difusión y desarrollo de la teoría cuántica. Precisamente porque los calores específicos y, en un nivel más general, la teoría cinética de la materia diferían del problema del cuerpo negro en que eran disciplinas clásicas de la física y la química física, su conversión al campo cuántico amplió notablemente el círculo de gente interesada en el cuanto. Pruebas experimentales inequívocas sobre el comportamiento de los calores específicos a bajas temperaturas proporcionaron al mismo tiempo una base nueva y más firme a la convicción de que la ley de distribución de energía de Planck, o algo muy parecido, tenía que reemplazar al teorema de equipartición clásico. Esa creencia no equivalía, naturalmente, a una aceptación formal de la física discontinua, y es de presumir que los intentos de derivar por vía clásica la distribución de Planck continuaron durante algunos años³⁰. Pero las pruebas fundamentales elaboradas por Einstein, Lorentz, Ehrenfest y Poincaré para el problema del cuerpo negro valían igual para el de los calores específicos: ninguna distribución planckiana era reconciliable con una física continua. El argumento de que la discontinuidad era necesaria podía trasladarse directamente del tema original, los cuantos, a este otro; no hacía falta ni rediseñar ni comenzar otra vez desde cero.

Así pues, el surgimiento del problema del calor específico creó una mayor familiarización con el cuanto y ganó adeptos para su



FIGURAS 2a y 2b. Número total de autores de obras sobre temas cuánticos y de obras sobre los calores específicos, 1905-14.

Los círculos negros indican el número de autores que publicaron sobre temas cuánticos cada año. Los blancos, el número de ellos que se ocuparon de la teoría de los calores específicos. La figura 2a, arriba, está trazada sobre escala lineal; la 2b sobre escala semilogarítmica, para mostrar la tasa de crecimiento exponencial.

causa. Pero hubo otro efecto, menos evidente, que sin embargo resultó ser de mayor importancia. Mientras estuvo restringido al problema del cuerpo negro, el misterio del cuanto iba íntimamente ligado a las propiedades de una entidad desconocida, el resonador de Planck. Cuando los resonadores fueron identificados con electrones ligados, los problemas y paradojas planteados por su interacción con la radiación quedaron transferidos al pujante campo de la teoría de los electrones. Sin embargo, como ya señalamos antes, ni la radiación ni los electrones estaban involucrados de manera vital en el tratamiento de los calores específicos. Las capacidades caloríficas se explicaban mecánicamente en función de las energías de traslación, vibración y rotación de átomos y moléculas. La aplicabilidad de las ecuaciones clásicas del movimiento a estas entidades micromecánicas se había dado por sentada con carácter casi universal. Ni siquiera aquellos que esperaban que la mecánica pudiera absorberse en una visión electromagnética generalizada de la naturaleza prevenían cambios en el comportamiento predicho por la teoría mecánica.

La teoría de los calores específicos identificó, por tanto, el foco de los efectos cuánticos con una especificidad que el problema del cuerpo negro no consiguió. Se necesitaba una nueva mecánica, cuando menos para los procesos atómicos y moleculares. Einstein, en su artículo de 1907, evitó ese desafío, el de proporcionar una nueva mecánica, limitándose a «la representación más sencilla que del movimiento térmico en los sólidos se puede construir», a saber, vibraciones sinusoidales alrededor de una posición de equilibrio³¹. Teniendo en cuenta que esas vibraciones podían ser en cualquiera de tres dimensiones de una red, multiplicó sencillamente por tres la fórmula de Planck para la energía del resonador. Sin embargo, cuando la teoría del calor específico se convirtió en 1911 en un tema capital, esa simplificación dejó de ser satisfactoria, iniciándose entonces la búsqueda de lo que en lo sucesivo se conocería por condiciones cuánticas, es decir restricciones más generales que las de Planck sobre los movimientos mecánicos permitidos a los sistemas multidimensionales. La elaboración de dichas condiciones fue un elemento central en la construcción de una teoría cuántica que pudiera aplicarse a una gama notable de fenómenos atómicos y moleculares. Dos de los principales problemas de esta teoría, así como una forma embrionaria de una de sus técnicas de investigación más importantes, fueron analizadas públicamente por vez primera en 1911, principalmente como resultado del nuevo interés por los calores específicos. Cuando ese interés pasó a ocupar una posición central, la teoría cuántica empezó a evolucionar en otra dirección.

Como ya dijimos, uno de los nuevos problemas estaba implícito en el artículo de 1907 de Einstein, y fue estudiado por primera vez en público en el artículo presentado por el joven austríaco Hasenöhl en la Naturforscherversammlung de 1911. Señalaba allí que aunque «el supuesto de Planck» parece proporcionar indicios prometedores de cara a una teoría satisfactoria de los calores específicos, «surgen grandes dificultades cuando uno intenta aplicarla a sistemas de varios grados de libertad»³². Algunas semanas después se planteó de nuevo el problema en la primera Conferencia Solvay, inicialmente a raíz de que Lorentz criticara el método de Nernst de descomponer las vibraciones tridimensionales de los átomos en un sólido. Einstein, quien evidentemente le había dado ya vueltas al problema, terció en el debate para señalar que la aplicación de los métodos existentes a vibraciones en tres dimensiones conducía a una energía media que no era igual, como exigía la fórmula de los calores específicos, a tres veces la energía del caso unidimensional. «En su actual estado», dijo, «la teoría de los cuantos lleva a una contradicción cuando uno intenta aplicarla a sistemas que tienen varios grados de libertad»³³. De este intercambio datan intentos cada vez más numerosos de cuantificar sistemas multidimensionales, pero ninguna de las propuestas atrajo demasiada atención hasta que se introdujeron como condiciones cuánticas las integrales de fase de Wilson-Sommerfeld en 1915.

Un segundo problema capital, el de la cuantificación de la energía de rotación, surgió un poco antes ese mismo año, cuando Nernst pasó del estudio del calor específico de los sólidos al de los gases³⁴. Según Nernst, las célebres anomalías de estos últimos, que de 1894 en adelante habían llevado primero a Boltzmann y luego a Jeans a estudiar la interacción entre moléculas gaseosas y éter³⁵, cabía también explicarlas con ayuda de la teoría cuántica. Los movimientos de rotación y de vibración de una molécula, a diferencia del de traslación, están cada uno de ellos caracterizados por una frecuencia. Si estos movimientos sólo pudiesen absorber y emitir energía en unidades cuánticas enteras $h\nu$, entonces no empezaría a contribuir al calor específico molecular hasta que la temperatura fuese suficientemente grande para que kT tuviera un orden de magnitud parecido al de $h\nu$. Las pruebas presentadas por Nernst en apoyo de este efecto cuántico eran predominantemente cualitativas, pero el joven danés Niels Bjerrum (1879-1958), quien a la sazón trabajaba en el laboratorio de Nernst en Berlín, no tardó en proporcionar importantes datos cuantitativos en varios artículos³⁶. Sus primeros datos sólo informaban sobre los espectros de vibración; luego, en 1912, extendió el tratamiento a rotaciones, en un importante artículo sobre la estructura de bandas del espectro de absorción infrarrojo³⁷. Sin embargo, aun antes de

darse este paso cuantitativo, el tema de cuantificar las rotaciones había ocupado un lugar destacado en la ponencia de Einstein en la Conferencia Solvay y en el debate subsiguiente.

La frecuencia de un rotador, a diferencia de la de un vibrador unidimensional, aumenta con la energía, y por consiguiente, estadísticamente, con la temperatura. Por eso, no cabe utilizar ninguna condición planckiana para restringir la energía de rotación, a menos que se conozca de antemano, por la teoría, la frecuencia por la que hay que multiplicar h . Einstein informó en la Conferencia Solvay que sus intentos de hallar la frecuencia de rotación de una molécula diatómica mediante las técnicas conocidas habían fracasado debido a complejidades matemáticas³⁸. A lo largo del debate señaló después Lorentz que, teniendo en cuenta que la energía de una esfera en rotación venía dada por qv^2 , siendo q una constante, sería natural cuantificar la rotación escribiendo $qv^2 = nh\nu$, donde n es entero. Las frecuencias permitidas vendrían dadas entonces por la fórmula $\nu = nh/q$ ³⁹. Esta manera de cuantificar la rotación resultó de lo más obvio cuando se halló un problema al que poder aplicarla. En realidad había sido sugerida un mes antes en Karlsruhe, en el debate que siguió al primer informe completo que dio Pierre Weiss (1865-1940) sobre el magnetón, y reinventada, de manera probablemente independiente, por Bjerrum en 1912 en su aplicación a los espectros de rotación y por J. W. Nicholson (1881-1955) en su aplicación a anillos rotatorios de electrones⁴⁰.

La idea de Lorentz suscitó gran polémica, porque había quienes pensaban que las frecuencias reales de rotación de una molécula (en contraste con la distribución estadística de esas frecuencias) no podían restringirse cuánticamente. Este escepticismo, a su vez, hizo recordar a Lorentz un problema que había analizado anteriormente con Einstein, un ejemplo especialmente sencillo de un movimiento en el que la frecuencia aumenta con la energía. Imaginemos, señaló, un péndulo simple que vibra con una amplitud y una frecuencia tales, que su energía sea precisamente $h\nu$. ¿Qué ocurre si uno aprieta la cuerda del péndulo entre dos dedos por su punto de fijación y luego va bajando la mano y acortando, por tanto, la longitud del péndulo? Es claro, afirmó Lorentz, que la energía del péndulo será entonces más pequeña que la correspondiente a la nueva frecuencia. Einstein, quien desde entonces había avanzado en el análisis del problema, intervino de inmediato, diciendo que si la cuerda se acortaba de manera infinitamente lenta, la energía del péndulo aumentaría con la frecuencia, de suerte que seguiría siendo exactamente igual a $h\nu$. «Lo mismo vale», añadió Einstein, «para un circuito eléctrico sin resistencia y para la radiación libre»⁴¹. Dos años más tarde, y arran-

cando de consideraciones de esta especie, Ehrenfest elaboró independientemente el principio de la invariancia adiabática de las condiciones cuánticas⁴². Este principio, sobre todo en la forma en que lo explotó Bohr, no tardó en convertirse en una de las principales herramientas de investigación de la vieja teoría cuántica.

Los cuantos y la estructura de la radiación

La teoría del cuerpo negro y los calores específicos fueron los dos temas cuánticos que quedaron bien asentados a finales del período 1911-1912; quienes los conocían por dentro estaban ya convencidos de que ambos requerían una ley de distribución como la de Planck, y los teóricos sabían que el resultado sería una modificación más o menos profunda de la teoría clásica. Los miembros del pequeño grupo que había venido estudiando la obra de Planck, Einstein y Lorentz desde 1906 es casi seguro que también estaban convencidos de que el cambio entrañaría la introducción de una discontinuidad básica. El estudio detallado de los problemas del cuerpo negro había persuadido a algunos; el trasvase de los resultados del cuerpo negro a los calores específicos, a otros. Hasta que se empezó a asimilar el átomo de Bohr a finales de 1915, ningún otro tema cuántico tuvo ni de lejos un impacto comparable. Pero lo cierto es que hacia 1911-1912 existían ya otros muchos temas cuánticos, algunos de ellos olvidados desde entonces, otros llamados a convertirse más tarde en temas centrales en la evolución de la teoría cuántica; un repaso somero de los principales temas a los que un físico u otro había sugerido aplicar dicha teoría nos ayudará a ver en qué situación se hallaban los cuantos a principios de la segunda década del siglo.

Aunque la coherencia resultante es algo artificial, por razones expositivas se impone subdividir en parcelas el heterogéneo surtido que hemos llamado «otros temas cuánticos». El primer conjunto, que examinaremos en esta sección, se compone de aquellos temas que guardan relación con las ideas radicales que expuso Einstein en 1905. Como ya dejamos dicho, sus argumentos en defensa de las propiedades corpusculares de la radiación de alta frecuencia habían sido teóricos y abstractos; la validez empírica de la ley de distribución de Wien a frecuencias altas constituía su principal base experimental⁴³. Einstein, sin embargo, sugirió en las últimas páginas de su artículo que la regla de Stokes para la radiación fluorescente, y quizá también los experimentos sobre los efectos fotoeléctricos y de fotoionización, apuntaban también su punto de vista heurístico.

La regla de Stokes (que dice que la longitud de onda de la radiación fluorescente es siempre mayor o igual que la de la radiación excitadora) estaba bien establecida. Pero a falta de una teoría cuántica que fuese aplicable a las frecuencias espectrales, la idea de Einstein apenas explicaba el fenómeno y no ofrecía ninguna guía para ulteriores investigaciones. Y en cuanto al efecto fotoeléctrico y otros afines, eran muy pocas las pruebas que había. Einstein se apoyaba exclusivamente en un artículo publicado en 1902 por Philipp Lenard (1862-1947), que sólo demostraba que la velocidad máxima de las partículas emitidas del cátodo era independiente de la intensidad, pero variaba con la naturaleza de la iluminación incidente⁴⁴. A. F. Joffé (1880-1960) y Rudolph Ladenburg (1882-1952) señalaron en 1907 y 1909, respectivamente, que las observaciones cuantitativas recientes eran compatibles con la dependencia, predicha por la ley de Einstein, entre la velocidad de los fotoelectrones y la frecuencia. Otros, sin embargo, diferían, y la justeza de la ley no fue reconocida con carácter general hasta que llegaron los exhaustivos experimentos descritos entre 1914 y 1916 por R. A. Millikan (1868-1853)⁴⁵. Información cuantitativa (no menos ambigua) que relacionaba entre sí los cuantos y los procesos de ionización en gases no empezó a aparecer hasta 1914, cuando James Franck (1882-1964) y Gustav Hertz (n. 1887) comenzaron a investigar, por otros motivos, las colisiones entre electrones⁴⁶. Todos estos experimentos contribuyeron no poco a ganar adeptos para la causa cuántica, pero acercaron a los físicos a la hipótesis de las partículas luminosas de Einstein; su aceptación, con escasas excepciones, no llegó hasta el descubrimiento del efecto Compton en 1922.

A las aplicaciones cuánticas sugeridas por Einstein en 1905 siguió entre 1907 y 1909 otra nueva serie de ellas. La primera fue obra de Wien, quien utilizó la teoría de Planck y sus propias mediciones de la intensidad de la radiación procedente de iones en movimiento (rayos canales) para calcular la entropía y la temperatura de la raya H_{β} del hidrógeno. Y aunque tuvo que tomarse la molestia de recalcar las numerosas hipótesis especiales que exigía el cálculo, se echaba de ver que estaba satisfecho con la concordancia entre los órdenes de magnitud (un factor multiplicativo casi de 5) de su valor y del de Planck para el «cuanto elemental de energía»⁴⁷. Más tarde, en 1907, sugirió también que el cuanto podía utilizarse para calcular la longitud de onda mínima de los rayos X producidos por la rápida deceleración de electrones cuya energía venía determinada por el voltaje a lo largo del tubo⁴⁸. En el momento en que fue introducido este método de calcular el límite del espectro continuo de los rayos X sólo era posible comprobarlo con un orden de magnitud muy tosco,

pero fue confirmado con gran exactitud tras el descubrimiento de la difracción de rayos X en 1912.

La aplicación que hizo Wien de los cuantos a los rayos X es característica de tantas otras que vinieron durante buena parte de la década siguiente: encontrar un fenómeno caracterizado por una frecuencia y una energía e intentar relacionar ambas mediante una ecuación del tipo $E = h\nu$. La técnica era evidente para quienes se tomaban en serio los cuantos; el uso que Wien hizo de ella lo había propuesto en realidad el hombre que resultó ser, de entre los primeros defensores del cuanto, el más ardiente y fecundo: el ambicioso e irascible Johannes Stark (1874-1957), un experimentador brillante e imaginativo, pero, como teórico, hartó idiosincrásico. Stark utilizó por primera vez los cuantos en un extraño artículo enviado a la *Physikalische Zeitschrift* a finales de 1907⁴⁹. De otro artículo que acababa de publicar Planck tomó lo que él llamó la «relación de Planck», $E = Mc^2$. Aplicó esta fórmula a la masa en reposo del electrón, igualó la energía resultante a $h\nu$ y obtuvo una frecuencia intrínseca del electrón estacionario. Si el electrón posee una frecuencia intrínseca, señalaba Stark, entonces tiene que tener alguna estructura o al menos ser anisótropo. Postulando una estructura especial, pretendió haber explicado tanto la carga positiva como negativa del átomo y también los rasgos principales de la estructura atómica y molecular.

Como puede deducirse de la descripción anterior, el texto principal del artículo de Stark pertenece a sus peores momentos, especulando a lo loco y eclécticamente en un área para la cual carecía de la formación y paciencia necesarias. Pero una larga nota a pie de página en ese mismo artículo muestra lo que esa misma mente podía realizar cuando su dueño se limitaba a un campo que conocía por sus propios experimentos. Stark anticipa en esa nota, primero, el cálculo de Wien de la longitud de onda de los rayos X; luego, independientemente de Einstein, cuya prioridad reconoció en el artículo que comentaremos a continuación, invirtió la relación y calculó la velocidad máxima de los fotoelectrones liberados de un metal por una radiación de frecuencia conocida. Y señalaba que en ambos casos sus resultados numéricos concordaban bien con la escasísima información experimental que existía.

Un mes después, Stark envió el primero de dos artículos que exponían una explicación plausible, aunque desde entonces descartada, de un fenómeno desconcertante que él mismo descubriera dos años antes⁵⁰. La radiación de los rayos canales, observada a lo largo de un eje paralelo a la dirección del movimiento iónico, aparece desplazada en su frecuencia por el efecto Doppler. Por ese motivo, cuando

Stark observó espectroscópicamente esa radiación en 1905 esperaba encontrar que las rayas del espectro normal estuviesen ensanchadas por corrimientos Doppler correspondientes a velocidades iónicas desde cero hasta cierto máximo. Lo que en realidad halló fue un marcado mínimo entre la radiación procedente de iones rápidos y la de iones lentos o en reposo. Volviendo sobre este enigmático resultado después de su primera utilización del cuanto en 1907, Stark sugirió que la radiación significativamente desplazada se debía a iones estimulados por choques con un átomo estacionario, de suerte que sólo podía ser emitida por iones que tuvieran una velocidad superior a un mínimo especificado por la relación cuántica $\frac{1}{2}mv^2 = h\nu$, donde α es una «constante de radiación» que depende del tipo concreto de ión. Los iones lentos que producían la radiación no desplazada tenían que ser estimulados —así pensaba Stark— por un mecanismo diferente, quizá por choques con los electrones energéticos de los rayos catódicos. Su explicación se citaba todavía en 1912 como una de las aplicaciones importantes del cuanto⁵¹.

Antes de finalizar el año 1907, Stark aplicó luego el cuanto a los espectros de bandas, otro campo en el que había trabajado mucho anteriormente⁵². Según él, los espectros de bandas, a diferencia de los de series (que él atribuía a las vibraciones de electrones en anillos rotatorios en el interior del átomo), se debían a la recaptura de electrones de valencia arrancados de una molécula por ionización. Igualando la energía de ionización a $h\nu$ se obtenía un límite inferior para la longitud de onda en la banda. Las longitudes de onda mayores aparecían cuando un electrón regresaba a la molécula siguiendo una trayectoria en espiral; liberaba entonces parte de su energía en el perihelio de cada bucle y radiaba a una frecuencia que venía de nuevo determinada a base de igualar $h\nu$ a la energía perdida. Más tarde siguió una larga serie de artículos, escritos por Stark y sus colaboradores, que versaban sobre los espectros de bandas y también sobre la radiación fluorescente.

El celo de Stark por los cuantos no se agotó tampoco en estos artículos. A finales de 1908 examinó su importancia para la fotoquímica y sugirió tres leyes básicas derivadas de ellos⁵³. Un año después, en 1909, anunció que apoyaba la hipótesis de Einstein de las partículas de luz, convirtiéndose así en el único físico que las defendía, fuera del propio autor⁵⁴. En su primer artículo sobre el tema, Stark utilizó su propia estimación de la longitud de los rayos X para calcular una anchura aproximada del impulso emitido durante la deceleración de un electrón. La anchura era muy pequeña comparada con el tiempo medio entre dos impulsos sucesivos, que era conocido por la densidad de electrones en el haz de rayos catódicos. Como

Stark también creía que los instantes de choques sucesivos no estaban correlacionados entre sí, llegó a la conclusión de que la fotoemisión por los rayos X tenía que deberse a impulsos singulares y que su energía tenía que concentrarse en el lugar del electrón que habría de emitirse. Semejante concentración era irreconciliable, según él, con lo que llamó la «hipótesis de las ondas del éter». Hasta ahí la cosa era relativamente común; pero Stark no había acabado. En un segundo artículo, que inauguró una prolongada serie de ellos, intentó probar que los rayos X no podían ser radiación ordinaria, y lo hizo demostrando experimentalmente que la dependencia angular de la intensidad de los rayos X de un tubo normal violaba las propiedades de simetría que, a su entender, exigía la «hipótesis de las ondas del éter»⁵⁵.

Stark había perdido una vez más la medida, y así lo señaló de inmediato y con detalle Arnold Sommerfeld, profesor de física teórica en Munich y uno de los máximos expertos en las ecuaciones de la teoría electromagnética⁵⁶. Sommerfeld informó que desde hacía algún tiempo venía ocupándose de la emisión de rayos X debida a la deceleración de electrones y que el artículo de Stark le había movido ahora a exponer algunos resultados. Las clases de asimetría observadas por Stark, decía Sommerfeld, podía explicarlas perfectamente la teoría electromagnética, sin recurrir para nada al cuanto. Esa fue la tesis que Sommerfeld se propuso demostrar en un extenso artículo lleno de fórmulas y de diagramas de la distribución angular de la intensidad de radiación que predecía la teoría existente. Stark repuso que no era la teoría electromagnética en lo que había pensado, sino la «hipótesis de las ondas del éter»; a lo cual replicó Sommerfeld, no lejos del acaloramiento, que esa hipótesis parecía sólo existir en el artículo del propio Stark y que, por tanto, no requería la refutación que había dado su autor⁵⁷.

El episodio sería sólo entretenido si no fuese porque es la primera vez que Sommerfeld se ocupó de la teoría cuántica, un campo que captó inmediatamente su atención y del cual se convirtió a partir de 1915 en principal arquitecto. Muy al principio, en su primera respuesta a Stark, Sommerfeld había puntualizado que sus cálculos sólo eran aplicables a aquella parte de la radiación X que se debe a la deceleración de los rayos catódicos, no a la así llamada radiación X característica descubierta por Barkla en 1906. En este segundo caso, señalaba, «es muy posible que el cuanto de acción de Planck desempeñe un papel»⁵⁸. Sintióse o no cómodo con esta concesión, lo cierto es que otros no, y así lo dejó claro Wien en una carta escrita muy poco después de que apareciera el artículo. Su frase inicial

expresaba acuerdo con la posición de Sommerfeld, pero luego proseguía así:

Opino, sin embargo, que incluso el elemento de energía habrá que reducirlo a procesos electromagnéticos cuando tengamos *un* mecanismo claro de emisión basado en el electrón. Porque lo que usted no mantendrá es que hay una radiación X electromagnética y otra no electromagnética ⁵⁹.

En un importante artículo sobre la radiación γ que Sommerfeld presentó a la Academia de Ciencias de Munich en 1911 se ve claramente que él también compartía estas reservas. Sommerfeld ampliaba allí el tratamiento que había elaborado para los rayos X y explicaba también la radiación γ sobre la base de la gran aceleración impartida a un electrón (rayo β) al ser expelido del interior de un átomo. Si la aceleración era suficientemente rápida, el rayo γ resultante, señalaba Sommerfeld, tendría «el carácter de un proyectil, apenas distinguible en su localización energética de una radiación corpuscular ni del hipotético cuanto de luz» ⁶⁰. Gran parte del largo artículo de Sommerfeld consiste en una elaborada derivación matemática de las consecuencias del mecanismo propuesto por él a velocidades relativistas; sin embargo, hacia la mitad del trabajo inserta una sección explícitamente especulativa, sobre cuya importancia había llamado especialmente la atención en el resumen introductorio. «Transferimos», dice Sommerfeld, «la hipótesis básica de la teoría de la radiación de Planck a la emisión radiactiva y suponemos que en cada una de esas emisiones se cede exactamente un cuanto de acción. La “acción” de una emisión (la integral temporal de la energía) la igualamos al tiempo de aceleración τ multiplicado por la energía total emitida» ⁶¹. Los valores de h , calculados a partir de observaciones toscas de la energía relativa de los rayos γ y β , resultaban estar en el intervalo entre $2,4 \times 10^{-27}$ y $1,4 \times 10^{-28}$ erg · seg. Aplicando la misma hipótesis a la radiación X normal de la que anteriormente había excluido el cuanto, halló $h = 8 \times 10^{-27}$, concordancia que era muy notable ⁶².

Planck se mostró fuertemente impresionado por estos resultados, sobre todo por el papel fundamental que asignaban al cuanto de acción frente al cuanto de energía ⁶³; y parece ser que Sommerfeld también compartía ese sentir. En la Naturforscherversammlung celebrada en Karlsruhe en septiembre de 1911, Sommerfeld anunció que aunque había sido invitado para informar sobre el estado de la relatividad, iba a examinar en cambio, con la venia de los organizadores, la teoría de los cuantos. La relatividad, en su opinión, era ya un campo cerrado, mientras que en la teoría cuántica «los conceptos bá-

sicos están todavía en estado de flujo y los problemas son innumerables»⁶⁴. La primera parte de su artículo era un resumen de los resultados obtenidos por otros autores; la segunda desplegaba su propia hipótesis cuántica a partir de la base proporcionada por su artículo de 1911 sobre los rayos γ . «En cualquier proceso puramente molecular», escribía Sommerfeld, «se toma o se cede una determinada cantidad de acción universal, a saber, la cantidad $\int_0^\tau H dt$, [donde] τ es el tiempo requerido por el proceso de acción [y] H hay que interpretarla como mera abreviatura de $T - U$ », energía cinética menos energía potencial⁶⁵. En el resto del artículo Sommerfeld justificaba su formulación apelando a su congruencia con la teoría de la relatividad, la aplicaba al efecto fotoeléctrico y sugería cómo elaborarla de cara a temas cuánticos más comunes. En la Conferencia Solvay celebrada el mes siguiente —con la significativa ausencia de Stark—, Sommerfeld elaboró aún más a fondo su versión del cuanto.

El cuanto y la estructura atómica

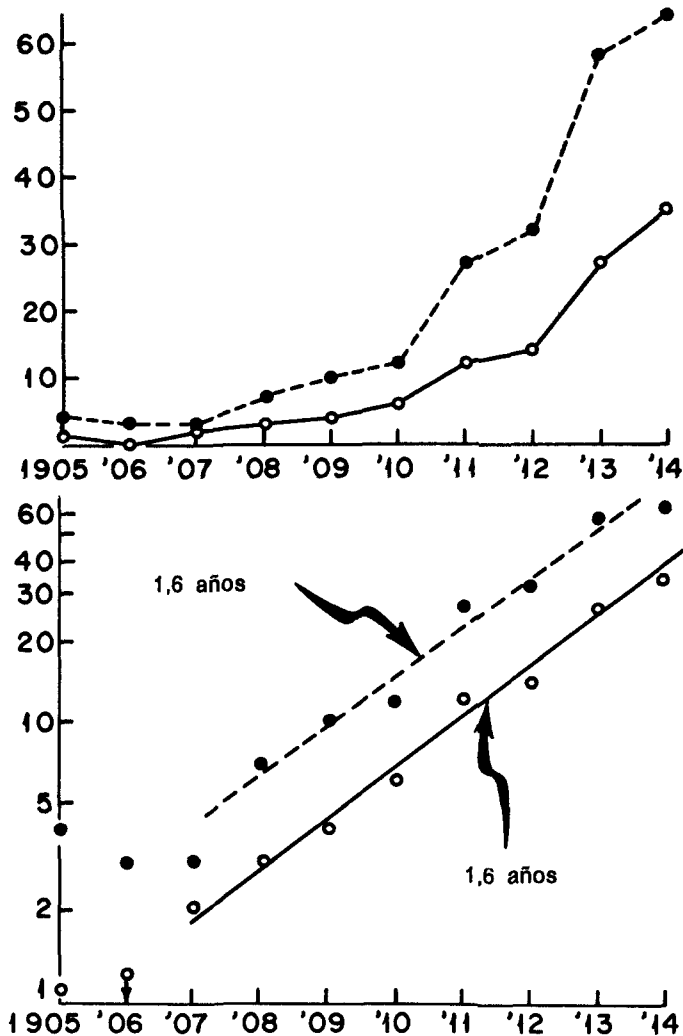
Un último conjunto de nuevos temas cuánticos completará este breve repaso de las principales áreas que existieron hasta los años 1911 y 1912: son las relaciones que se sugirieron entre la constante h y la estructura atómica. Las propuestas fueron muy variadas, tanto en sustancia cuanto en objetivo. Hubo físicos que postularon estructuras concretas para explicar h ; otros tomaron h como dato y trataron de elucidar la estructura atómica o algún otro aspecto llamativo del comportamiento atómico, a menudo de naturaleza espectroscópica⁶⁶. Los primeros artículos de esta especie aparecieron en 1910, aumentando después rápidamente en número. El artículo de Bohr «Sobre la constitución de los átomos y moléculas», publicado en 1913, figura entre ellos.

Los trabajos generales de esta especie vienen ejemplificados por un artículo que el joven físico e historiador de la ciencia A. E. Haas (1884-1941) presentó a la Academia de Ciencias de Viena en 1911⁶⁷. En busca de una versión física del resonador de Planck, Haas examinó el comportamiento de un solo electrón dentro de la esfera difusa y positivamente cargada del modelo del pastel de ciruelas elaborado por J. J. Thomson (1856-1940). Dentro de esa esfera, caracterizada por un radio a y una carga total $+e$ distribuida uniformemente, el electrón es atraído hacia el centro por una fuerza restauradora $e^2 r/a^3$, donde r es su distancia al centro. En ausencia de pérdidas por radiación se moverá, por tanto, en una órbita circular estable, con una frecuencia característica que es independiente del ta-

maño de la órbita y viene dada por $v = e/2\pi a\sqrt{ma}$, donde m es la masa electrónica. A medida que aumenta el radio de la órbita del electrón, la energía total del átomo crece desde 0 (cuando el electrón está en reposo en el centro) hasta e^2/a , cuando el electrón se mueve por la superficie, que es su posición normal.

Exceptuando la restricción al caso de un solo electrón^{68t}, todo lo anterior era ya conocido; no así el siguiente paso que dio Haas. Un desliz matemático le permitió llegar a la conclusión de que la energía total del átomo disminuiría continuamente al mover el electrón desde la superficie de la esfera hasta el infinito. La máxima energía absorbible, e^2/a , se convertía así en una segunda característica intrínseca del átomo, con lo cual Haas, obrando con lógica, la igualó a h multiplicada por la otra característica intrínseca, la frecuencia ν ⁶⁹. Utilizando estimaciones ya existentes de e , m y a , logró calcular luego la constante de Planck y también la frecuencia característica de su modelo atómico de un solo electrón. Dentro de los límites de la incertidumbre de e y a , la primera coincidía con el valor de Planck de h y la segunda con la frecuencia límite de la fórmula de Balmer para el espectro del hidrógeno. La concordancia era suficientemente llamativa para que algunos coetáneos se convencieran de que Haas, pese a su evidente error en la energía máxima, estaba en el camino correcto⁷⁰. Lorentz, quien aún albergaba la esperanza de explicar el cuanto como una propiedad de los resonadores, habló con interés del trabajo de Haas en sus conferencias Wolfskehl en 1910 y en la Conferencia Solvay un año después⁷¹. Y tanto Wertheimer como Schidlof se remitieron en 1911 a la labor de Haas al elaborar modelos atómicos afines en los que interviniese el cuanto⁷².

Otros intentos de relacionar el cuanto con la estructura atómica no tuvieron nada que ver con los anteriores. J. J. Thomson examinó en 1911 las propiedades de las órbitas electrónicas circulares en el campo de un dipolo electrónico y mostró cómo podían explicar la ley fotoeléctrica de Einstein, incluida la aparición de una constante cuyo valor era próximo al de la de Planck⁷³. Al año siguiente, su compatriota Nicholson cosechó un éxito notable al utilizar h para restringir las frecuencias orbitales de un modelo atómico que había elaborado anteriormente para dar cuenta de ciertas rayas inexplicadas del espectro solar⁷⁴. Cuando, más adelante ese mismo año, Pierre Weiss informó en la Naturforscherversammlung de 1911 que había descubierto una unidad natural de magnetismo molecular, dos de los asistentes sugirieron de inmediato que el efecto probablemente se debía al cuanto; uno de ellos esbozó una teoría basada en un modelo, y Langevin lo elaboró más a fondo en Solvay⁷⁵.



FIGURAS 3a y 3b: Número total de autores de obras sobre temas cuánticos y de obras sobre «otros temas cuánticos», 1905-14.

Los círculos negros indican el número de autores que publicaron sobre temas cuánticos cada año. Los blancos, el número de ellos que se ocuparon de temas distintos de la teoría del cuerpo negro y de los calores específicos. La figura 3a está trazada sobre escala lineal; la 3b, sobre escala semilogarítmica, para mostrar el crecimiento exponencial.

Todos estos ejemplos no agotan los intentos que hubo en 1911 de relacionar el cuanto con la estructura atómica⁷⁶; pero sí bastan para dar una idea del rápido surgimiento, a partir de 1910, de otra área en la que los físicos recurrieron al cuanto. Muchos de los modelos —de ello da fe la anterior descripción del trabajo de Haas— eran ingeniosos y sugerentes, pero pocos eran los que podían controlarse con el bagaje experimental existente, y la gama de datos que, aun en potencia, podían tener que ver con el tema era minúscula. Su interés radicaba principalmente en que invocaban el cuanto, y de ahí que tuvieran una utilidad muy limitada; no remitían a ningún otro problema conocido, no proporcionaban ninguna base para un programa coherente de investigación y, por tanto, se parecían mucho al cúmulo de bibliografía cuántica que nos ha ocupado desde que cerramos el examen de la tesis del cuerpo negro y de los calores específicos. Hasta finales de 1913, estos dos temas siguieron siendo los dos únicos campos cuánticos establecidos. Los rayos X, el efecto fotoeléctrico, los espectros de bandas, los modelos del átomo y demás eran asuntos para especulaciones fortuitas; algunas de ellas estaban llamadas a tener futuro; otras cayeron pronto en el olvido; no existían a la sazón criterios para distinguirlas.

Antes de aparecer esos criterios, la principal importancia de esta otra bibliografía cuántica es que pone de manifiesto una creciente conciencia profesional de la existencia del cuanto y de su probable lugar en la futura evolución de la física. Las figuras 3a y 3b, examinadas juntamente con los datos anteriores de *Fortschritt der Physik*, dan una idea gráfica de ese crecimiento y confirman así la impresión, extraída principalmente de otras fuentes, de que hacia 1911 y 1912 el cuanto había entrado ya en la física para siempre y que era inevitable reconstruir a fondo la teoría clásica.

El estado del cuanto

Volvamos brevemente a los años 1905 y 1906. La teoría del cuerpo negro era por entonces una especialidad esotérica que interesaba a muy pocos. De entre ellos, parece ser que sólo Einstein, Ehrenfest y Laue —los tres muy jóvenes y prácticamente desconocidos— creían que el éxito de Planck requeriría una reconstrucción fundamental de la física. El propio Planck, Lorentz y presumiblemente Wien —los tres, figuras decanas de merecida reputación— pensaban que aquéllos estaban equivocados; y de los demás físicos, la mayoría de los que eran conscientes del problema habrían asentido seguramente a esa opinión. Salvo en calidad de una enigmática

constante universal característica de todas las principales leyes de la radiación de cavidad, el cuanto no estaba apenas en la conciencia profesional.

La situación había cambiado ya hacia mediados de 1910, pero aún no de manera decisiva. La reputación de Einstein había crecido; Planck, Lorentz, Wien y quizá Jeans habían reconocido la necesidad de una discontinuidad; y entre los conversos al cuanto figuraban ahora la mayoría de los viejos y jóvenes expertos en la teoría de la radiación de cavidad. Era poco probable que este grupo —en contraposición a su núcleo original— hubiese cometido un error o se hubiera dejado arrastrar por el entusiasmo. El cuanto había quedado establecido, pero sólo, por el momento, para la radiación de cavidad, donde seguía densamente enmarañado con los problemas más generales de la teoría de los electrones. No pecaba Planck de falta de realismo cuando en una carta a Nernst, escrita en junio de 1910, calificó de prematura la proyectada Conferencia Solvay e insistió en posponerla un año o más. «Mi experiencia», escribió, «me dice que apenas la mitad de quienes tiene usted previstos como participantes están suficientemente convencidos de la urgente necesidad de una reforma para sentirse motivados a asistir a la conferencia. ... De toda la lista que usted nombra [presumiblemente dieciocho] opino que, aparte de nosotros, [sólo] Einstein, Lorentz, W. Wien y Larmor están profundamente interesados en el tema»⁷⁷.

Lo que Planck infravaloró, sin embargo, es el alcance y la velocidad del cambio que desataría la intervención, aún no pública, de Nernst, y quizá también la de Sommerfeld. Este último presentó su artículo sobre los rayos γ —el primero en el que elaboró una hipótesis cuántica— el 7 de enero de 1911 a la Academia de Munich, y cuatro días después en el Colegio de Física de la Universidad. En el caso de este segundo auditorio, fue el primer tema cuántico el que se examinó; pero detrás vinieron otros seis antes de terminar el año y ocho más en 1912⁷⁸. El papel de Nernst en cuanto autor de escritos cuánticos fue mucho más señalado que el de Sommerfeld y ya lo describimos anteriormente. Nernst se había manifestado ya partidario del cuanto en el verano de 1910, en varias cartas en las que proponía la Conferencia Solvay; pero hasta el mes de enero siguiente no habló públicamente de la necesidad de una reforma fundamental ni de la relación entre su nueva ley y la teoría de la radiación⁷⁹. En 1911 aparecieron, sin embargo, artículos en numerosas revistas, en los cuales él y sus colaboradores trataban el tema; y el propio Nernst volvió a la carga en el artículo que leyó en la *Naturforscherversammlung* anual que se celebró en Karlsruhe en septiembre.

Este congreso proporciona otros indicios acerca de la magnitud del cambio que se había operado en la actitud hacia el cuanto. Antes de 1911, los físicos que asistían a la Naturforscherversammlung habían escuchado sólo dos ponencias en las que interviniese el cuanto: una de Stark en 1910 y la otra de Einstein en 1909⁸⁰. En el congreso de Karlsruhe hubo cuatro artículos cuánticos, y el tema ocupó un lugar preponderante en el debate que siguió a una quinta ponencia. Ninguna de ellas versaba sobre la teoría del cuerpo negro, que hasta entonces había sido el tema central. Nernst habló sobre los calores específicos, y lo propio hizo el joven austríaco Hasenöhrl; Sommerfeld presentó la versión de una teoría cuántica que había elaborado a partir de su labor sobre los rayos X, y Haber informó de algunos efectos fotoquímicos nuevos que, en su opinión, requerían una explicación sobre base cuántica. El quinto artículo fue el primer informe importante de Weiss sobre el magnetón, aquel que los asistentes relacionaron inmediatamente con el cuanto. A los alemanes, cuando menos, les habría bastado con este conjunto de artículos; pero un mes después de su lectura se reunió en Bruselas una serie de primeras figuras europeas de la física para asistir al congreso que Nernst había organizado con el fin de examinar la necesidad reformulación de la física. Sus artículos y un informe completo de los debates aparecieron en 1912, sólo dos años después de que Planck aconsejara juiciosamente posponer el congreso. A partir de entonces, fueron seguramente muy pocos los físicos que, perteneciendo a cualquiera de los principales centros, siguieron ignorando o desdénando el cuanto.

Es evidente que sólo aquellos que habían trabajado en el tema estaban ya convencidos de que hacía falta una reforma fundamental y, más concretamente, una física discontinua, y ese grupo era aún alemán en su mayor parte o se movía en la órbita intelectual germana. Pero las pruebas fundamentales de Einstein y Lorentz tenían ya varios años a sus espaldas y hasta entonces habían resistido todos los escrutinios críticos. Un mes después de regresar de Bruselas, Poincaré presentó a la Academia de Ciencias Francesa la primera versión de su propia prueba de la necesidad de una discontinuidad. La versión completa siguió luego en enero de 1912, y a partir de entonces las publicaciones francesas sobre el cuanto son continuas, si bien inicialmente escasas⁸¹. James Jeans, de quien, fuesen cuales fuesen sus opiniones privadas, se creía en general que defendía la idoneidad de la teoría clásica, anunció públicamente su conversión en el congreso de septiembre de 1913 de la British Association for the Advancement of Science. La ocasión fue su alocución introductoria —la primera conferencia cuántica ante el auditorio de la British Association—

en una mesa redonda, «Debate sobre la radiación», en la que participaron Larmor, Lorentz y Pringsheim⁸². Desde entonces, Jeans se convirtió en el principal experto y portavoz británico de la teoría cuántica. Su *Informe sobre la radiación y la teoría cuántica*, elaborado al año siguiente para la Physical Society de Londres, siguió siendo durante más de una década el escrito clásico, en lengua inglesa, sobre el tema⁸³. Aunque al comienzo de la Primera Guerra Mundial era Alemania el único país en el que el cuanto estaba bien establecido, y difundido el convencimiento de que hacía falta una reforma fundamental, los físicos de otras nacionalidades habían empezado a aceptar lo que sus colegas germanos ya sabían. En la medida en que semejantes acontecimientos son fechables, cabe decir que la primera etapa de la transformación conceptual que condujo de la física clásica a la moderna estaba cubierta.

Parte Tres
EPILOGO

Capítulo 10

LA NUEVA TEORIA DE LA RADIACION DE PLANCK

En los años 1911 y 1912, cuando la frontera de la investigación sobre el cuanto pasó de la teoría del cuerpo negro a la de los calores específicos, Planck tampoco permaneció inactivo. El fruto de sus sudores, conocido desde entonces por su «segunda teoría», fue otra forma más de aplicar el cuanto a la radiación de cavidad y problemas afines. De cara a la futura evolución de los conceptos cuánticos fue en muchos aspectos similar a esas teorías, hace tiempo olvidadas, que mencionamos en el capítulo 9; y uno de los beneficios que nos reportará su examen será el de ver lo productivas que podrían ser algunas de estas efímeras construcciones. Para los propósitos de este libro, sin embargo, la segunda teoría de Planck tiene una importancia mayor, porque su estudio nos llevará a temas que, siendo candentes en sus primeros estadios, se han perdido de vista desde entonces. Los artículos en los que Planck elaboró la segunda teoría son productos de sus primeros intentos de incorporar la discontinuidad y construir una física no clásica. Su preparación exigió inevitablemente reconsiderar y reevaluar una serie de ideas —entre ellas la de la radiación natural— que habían sido básicas en sus anteriores investigaciones sobre la radiación de cavidad. Un cotejo entre la segunda edición de las *Lecciones* de Planck, completada a finales de 1912, y la primera edición de 1906 pone de manifiesto la magnitud de esa reorientación conceptual. Y con ello pondremos un segundo punto final al libro, visto ahora como una historia de Planck.

La «segunda teoría» de Planck

Cuando Planck, en una carta de finales de 1908 a Lorentz, reconoció con retraso que su teoría del cuerpo negro requería la discontinuidad, lo atribuyó al resonador y, más concretamente, al proceso de excitación. «Existe», dijo, «un cierto umbral: el resonador no responde para nada a excitaciones muy pequeñas; si responde a excitaciones mayores, entonces sólo de tal modo que su energía es un múltiplo entero del elemento de energía $h\nu$ »¹. Aunque Planck no lo dice aún, al parecer creía que, una vez que el resonador estaba excitado, su comportamiento venía gobernado sin problemas por la teoría clásica. Esa es al menos la opinión que hizo explícita quince meses después. En una carta enviada a Lorentz en enero de 1910 dice:

La discontinuidad tiene que entrar de alguna manera; si no, uno está vendido irremisiblemente a las ecuaciones hamiltonianas y a la teoría de Jeans. Por consiguiente, he localizado la discontinuidad allí donde menos daño puede hacer, en la excitación de los osciladores. Su degradación puede luego ocurrir continuamente, con amortiguamiento constante².

Las mismas concepciones, aunque expresadas de modo más provisional, se contienen en el artículo con el que Planck anunció su retorno a los problemas cuánticos; allí también habla de «una especie de umbral para la respuesta de un oscilador», y a la hora de resumir sus ideas sobre la discontinuidad afirma que «parece necesario tomar la energía de un oscilador elemental... *al menos en el momento de su excitación*, como un múltiplo entero de $h\nu$ »³. Aunque la discontinuidad es inevitable, no tiene por qué afectar tanto la emisión como la absorción.

Estas alusiones aisladas a la asimetría de emisión y absorción culminan en una nueva versión de la teoría de la radiación que Planck presentó por primera vez a la Sociedad de Física Alemana a principios de 1911; luego la elaboró en otros artículos durante el año siguiente y la formuló canónicamente en la segunda edición de sus *Lecciones*, completada a finales de 1912. Pero hacia la época en que presentó el primero de estos artículos, Planck había encontrado un motivo para invertir su antigua localización de la discontinuidad, exponiéndolo ante el auditorio de la Sociedad de Física:

La absorción de un cuanto de energía finito procedente de radiación de intensidad finita sólo puede ocurrir en un intervalo finito de tiempo. ... Ahora bien, al aumentar la frecuencia, el elemento de energía $\epsilon = h\nu$ se hace cada vez mayor, mientras que la intensidad J decrece tan rápidamente, que para ondas

cortas el tiempo necesario [para absorber un cuanto] se hace en seguida inmensamente grande. Lo cual contradice a la [anterior] hipótesis [del umbral]; porque si el oscilador ha comenzado a absorber energía y se corta entonces la radiación incidente, quedaría absolutamente bloqueado para tomar su cuanto de energía completo, cosa que tiene que hacer de tiempo en tiempo para restaurar su energía media⁴.

Guiándose por estas consideraciones, Planck supone entonces que la absorción tiene lugar continuamente, de acuerdo con las leyes clásicas. Aunque la discontinuidad seguía siendo necesaria, entraba a través de «la hipótesis de que la emisión de energía por un oscilador tiene lugar a saltos, de acuerdo con los cuantos de energía y con las leyes del azar»⁵. La discontinuidad quedaba así alejada de la excitación y localizada en el proceso de emisión.

La hipótesis de la emisión discontinua es común a todos los artículos de Planck sobre la segunda teoría, pero aquéllos difieren en el proceso propiamente dicho. En el primer artículo, el oscilador puede emitir un único cuanto en cualquier momento, y la probabilidad de que lo emita en el intervalo dt es $n\eta dt$, donde η es una constante de probabilidad (< 1) y n es el número de cuantos enteros en la energía U del oscilador justo antes de la emisión ($n\hbar\nu \leq U < [n + 1]\hbar\nu$). En los artículos subsiguientes y en la segunda edición de las *Lecciones*, el oscilador sólo puede emitir cuando alcanza una de las fronteras del plano fásico para las cuales $U = n\hbar\nu$; entonces tiene que ceder toda su energía y emitir exactamente n cuantos. La probabilidad de que un oscilador emita al cruzar cualquier frontera es ahora η , sea cual sea su energía U en dicha frontera. Para lo que aquí nos interesa, basta con examinar esta nueva versión de la teoría; seguiremos en gran medida la exposición simplificada y madura que Planck publicó en los *Annalen der Physik* a principios de 1912⁶, sin hacer referencia a las dos derivaciones, ligeramente diferentes, que había dado el año anterior⁷¹.

Tras algunas observaciones introductorias sobre la estructura de su derivación y las hipótesis que requería, Planck aborda directamente la parte electrodinámica del argumento. Como en todas las anteriores derivaciones de su ley del cuerpo negro, comienza con la ecuación clásica de la energía del oscilador:

$$U = \frac{1}{2}Kf^2 + \frac{1}{2}Lf^2, \quad (1)$$

donde f es el momento del oscilador y K y L son constantes relacionadas con la frecuencia del oscilador por la ecuación $2\pi\nu = \sqrt{K/L}$. El siguiente paso se aparta, sin embargo, drásticamente de todas sus derivaciones cuasi-clásicas, lo cual redundará en una mayor brevedad y

simplificación del análisis subsiguiente. Toda vez que el mecanismo de emisión de los osciladores es ahora desconocido y una anchura de línea finita no resulta en una redistribución de la energía, Planck suprime el término de amortiguamiento de la ecuación del oscilador, que se convierte así en la siguiente:

$$Kf + L\dot{f} = E_z. \quad (2)$$

Al igual que antes, E_z es la intensidad del campo de radiación incidente en la dirección del movimiento del oscilador.

Con el fin de investigar la absorción, que es un proceso clásico, Planck supone que en el instante $t = 0$ el oscilador se halla en reposo ($f = \dot{f} = 0$), acabando de emitir toda su energía. Si se especifica el campo excitador E_z mediante una serie de Fourier, los coeficientes de la correspondiente serie para f quedan inmediatamente determinados con ayuda de la ecuación (2). Utilizando la ecuación (1) se pueden hallar a continuación la energía del oscilador y su tasa de cambio en función del tiempo. Planck demuestra directamente que, en el caso de un campo excitador estacionario, la tasa de absorción es independiente del tiempo y proporcional a la intensidad del campo J . Cuantitativamente, lo que halla es

$$\frac{dU}{dt} = \frac{J}{4L}. \quad (3)$$

Esta es la única consecuencia de la teoría electromagnética que exige su nueva derivación. Planck lo expone en cinco páginas, menos de una quinta parte del espacio que había necesitado en 1900 para elaborar los requisitos electromagnéticos de su teoría original.

Tras determinar la tasa de absorción, Planck aborda el proceso de emisión no clásico. Imagina que, en cierto instante, hay A_n osciladores en el anillo del plano fásico limitado por el par de elipses para las cuales $U = (n - 1)h\nu$ y $U = nh\nu$. A medida que estos osciladores siguen absorbiendo, se desplazarán a través del anillo hasta la frontera exterior, en donde $A_n\eta$ de ellos cederán toda su energía por emisión cuántica y $A_n(1 - \eta)$ pasarán al anillo siguiente. Como el tiempo que se tarda en cruzar todos los anillos es el mismo, el proceso sólo puede ser estacionario —es decir, sólo puede mantener constante la población anular en todo momento— si $A_n(1 - \eta) = A_{n+1}$; de ahí que, en un campo de radiación estacionario, el número total de osciladores en todos los anillos venga dado por

$$N = A_1\{1 + (1 - \eta) + (1 - \eta)^2 + (1 - \eta)^3 + \dots\} = \frac{A_1}{\eta}.$$

Esta fórmula lleva directamente al primero de los resultados que Planck desea obtener. En un campo estacionario tiene que haber $N\eta$ osciladores en la elipse central, $N\eta(1 - \eta)$ en el primer anillo que rodea a aquélla, $N\eta(1 - \eta)^2$ en el siguiente, etc. En un plano más general, si P_n es la fracción de osciladores (dentro del total) cuya energía está entre $(n - 1)h\nu$ y $nh\nu$, entonces se cumple que $P_n = \eta(1 - \eta)^{n-1}$, y los correspondientes números proporcionan una función de distribución que puede utilizarse para calcular la entropía del oscilador. Para ello Planck recurre otra vez a Boltzmann, pero en esta ocasión a su definición de la entropía del teorema de H , no a su definición combinatoria. Para una colección de N osciladores, escribe Planck, la entropía total viene dada por ⁸

$$S_N = -kN \sum_1^{\infty} P_n \log P_n = -kN \left\{ \frac{\log \eta}{\eta} + \left(\frac{1}{\eta} - 1 \right) \log \left(\frac{1}{\eta} - 1 \right) \right\}. \quad (4)$$

Para comparar esta ecuación con las anteriores expresiones planckianas de la entropía es preciso expresar la constante η en función de la energía media del oscilador \bar{U} . Al estar distribuidos uniformemente los osciladores dentro de cualquier anillo dado, la energía media de aquellos cuya energía está entre $(n - 1)h\nu$ y $nh\nu$ ha de ser $(n - \frac{1}{2})h\nu$. Para todos los osciladores, la media correspondiente es

$$\bar{U} = \sum_1^{\infty} \left(n - \frac{1}{2} \right) P_n h\nu = \left(\frac{1}{\eta} - \frac{1}{2} \right) h\nu, \quad (5)$$

resultado que, insertado en la ecuación (4), da

$$S_N = kN \left\{ \left(\frac{\bar{U}}{h\nu} + \frac{1}{2} \right) \log \left(\frac{\bar{U}}{h\nu} + \frac{1}{2} \right) - \left(\frac{\bar{U}}{h\nu} - \frac{1}{2} \right) \log \left(\frac{\bar{U}}{h\nu} - \frac{1}{2} \right) \right\}. \quad (6)$$

Finalmente, la entropía media de un único oscilador puede escribirse $S = S_N/N$, y la temperatura cabe determinarla entonces con la relación clásica $\partial S / \partial \bar{U} = 1/T$. Transformaciones directas de la ecuación (6) suministran entonces una nueva ley de distribución,

$$\bar{U} = \frac{h\nu}{2} \frac{e^{h\nu/kT} + 1}{e^{h\nu/kT} - 1} = \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1} + \frac{h\nu}{2}. \quad (7)$$

Esta ley sólo difiere de la forma anterior obtenida por Planck en que atribuye una energía adicional $h\nu/2$ a todos los osciladores, tema sobre el que volveremos más adelante.

Hasta aquí, el argumento de Planck se ha ocupado exclusivamente de la distribución de la energía de los osciladores; pero lo que él necesita es una ley de distribución para el campo. Lo que había hecho en ocasiones anteriores para salvar el hueco entre ambas era recurrir a la relación clásica $u = 8\pi\nu^2 U/c^3$, cosa que ahora es inapropiada por haber introducido una emisión discontinua. Einstein, ante ese mismo problema, había dicho que era de esperar que la fórmula clásica valiese para el valor medio de la energía del campo, y Ehrenfest había indicado cómo obtener el factor $8\pi\nu^2/c^3$ por cuantificación directa del campo. Planck halló en 1912 una tercera ruta entre la energía del oscilador y la del campo; refinada por Bohr en 1913 y años posteriores, resultó ser uno de los determinantes primarios de la evolución de la vieja teoría cuántica.

El primer paso de Planck vino sin duda guiado por el resultado que sabía que necesitaba. Al principio del artículo había señalado que, físicamente, la energía media de un oscilador tiene que aumentar con la intensidad del campo J . Dentro de su teoría, este aumento con la intensidad del campo era producto de una disminución en la probabilidad de emisión η o del correspondiente aumento en la probabilidad $(1 - \eta)$ de que un oscilador pasase, sin emisión, de un anillo al siguiente. Una formulación cuantitativa razonable de esta idea intuitiva fue la siguiente: «La razón entre la probabilidad de que no haya emisión y la probabilidad de que sí la haya es proporcional a la intensidad de la radiación que excita al oscilador»⁹. Si p es la constante de proporcionalidad, el enunciado anterior es equivalente a

$$\frac{1 - \eta}{\eta} = pJ \quad \text{or} \quad \frac{1}{\eta} = 1 + pJ = 1 + \frac{4\pi}{3} pu.$$

Utilizando la ecuación de la derecha para sustituir $1/\eta$ en la ecuación (5), obtenemos

$$\bar{U} = \left(pJ + \frac{1}{2} \right) h\nu = \left(\frac{4\pi}{3} pu + \frac{1}{2} \right) h\nu, \quad (8)$$

e insertando esta relación en la ecuación (7)

$$u = \frac{3}{4\pi p} \frac{1}{e^{h\nu/kT} - 1}. \quad (9)$$

Para completar la derivación Planck sólo necesita ya un valor de p , y lo halla empleando una segunda hipótesis, introducida inmediatamente después de la frase citada:

El valor de la constante de proporcionalidad [p] lo determinaremos aplicando [la ecuación (9)] al caso especial de una intensidad de radiación muy grande. En ese caso, como sabemos, las fórmulas normales de la dinámica clásica y la ley de radiación de Rayleigh que se sigue de ellas valen para todos los períodos del oscilador ¹⁰.

Ahora bien, una intensidad alta de radiación va unida a una temperatura elevada o a una frecuencia baja; en estas circunstancias ha de ser válida la ecuación clásica $u = 8\pi\nu^2 U/c^3$. Aplicándola a la forma límite de la ecuación (8) obtenemos $p = 3c^3/32\pi^2 h\nu^3$, que es justamente el valor necesario para transformar la ecuación (9) en la forma *standard* de la ley de distribución de la radiación de Planck. Así pues, la segunda teoría de la radiación del cuerpo negro ha alcanzado su objetivo primario. Y, como hemos visto, Planck ha inventado de pasada una técnica que al año siguiente, sin ir más lejos, empezaría a transformarse en el Principio de Correspondencia.

Revisión de las *Lecciones*

La segunda teoría, en una forma muy parecida a la que acabamos de bosquejar, es la que Planck presentó en la segunda edición de sus *Lecciones*, publicada a principios de 1913. El cotejo entre ambas proporciona nuevos ejemplos de la medida y naturaleza de los cambios que se operaron en el pensamiento de Planck durante los casi siete años que separan a las dos ediciones. En ambas, los dos primeros capítulos estudian la termodinámica de la radiación sin recurrir a la mecánica newtoniana ni a la teoría electromagnética, y el texto de Planck permanece prácticamente inalterado. La única excepción significativa son diez páginas añadidas en la segunda edición al final del capítulo 2 ¹¹; son un prelude al tratamiento, drásticamente modificado, que se da a la radiación natural a lo largo del resto del libro.

Planck, en esas páginas añadidas, desarrolla el campo de radiación en serie de Fourier, la eleva al cuadrado para calcular la energía instantánea del campo y promedia luego el resultado a lo largo de un intervalo de tiempo de longitud arbitraria, pero largo comparado con los períodos de las componentes significativas del campo. Para que la intensidad resultante sea independiente del tiempo, señala Planck, es preciso que las amplitudes C_n de los términos de la serie de Fourier para el campo sean individualmente pequeñas, y tanto esas amplitudes como las constantes de fase θ_n tienen que «variar de forma completamente irregular de un término a otro» ¹². Los es-

tados prohibidos no se mencionan para nada, y la actitud de Planck hacia esa noción queda clara un poco después, cuando llega a la parte del texto donde, en la primera edición, había hecho hincapié en su necesidad. El siguiente pasaje de la segunda edición es idéntico al de la primera, excepto en dos aspectos importantes: la cláusula en negritas sólo aparece en la primera edición; la nota a pie de página, sólo en la segunda.

La proposición de que en la naturaleza todos los estados y sucesos compuestos de innumerables partes incontrolables están primitivamente desordenados es el requisito previo y **también la segura garantía** para determinar inequívocamente los sucesos mensurables, tanto en la mecánica como en la electrodinámica... *.

* Para evitar malentendidos, quisiera resaltar que la cuestión de si la hipótesis del desorden primitivo se cumple o no realmente en todos los lugares de la naturaleza no se ve afectada por las anteriores consideraciones. Basta con demostrar que, allí donde la hipótesis no se cumple, los sucesos naturales no están inequívocamente determinados desde el punto de vista termodinámico («macroscópico») ¹³.

Estos cambios repercuten sobre todo en el último capítulo, que en ambas ediciones versa sobre los procesos de radiación irreversibles, el teorema de H electromagnético de Planck. El tratamiento que se da en la primera edición es aquel análisis prolijo que Planck había expuesto en 1899 ¹⁴: se emplean «resonadores analizadores» para medir magnitudes físicamente significativas, y la radiación natural, como prohibición de estados ordenados, hace falta para justificar la siguiente definición de los coeficientes de la serie para la intensidad J de la radiación ¹⁵:

$$\begin{aligned} \mathbf{A}_\mu^0 &= \frac{2\nu_0^2}{\rho} \int d\nu C_{\mu+\nu} C_\nu \frac{\text{sen}^2 \delta_\nu}{\nu^3} \text{sen}(\theta_{\mu+\nu} - \theta_\nu), \\ \mathbf{B}_\mu^0 &= \frac{2\nu_0^2}{\rho} \int d\nu C_{\mu+\nu} C_\nu \frac{\text{sen}^2 \delta_\nu}{\nu^3} \text{cos}(\theta_{\mu+\nu} - \theta_\nu). \end{aligned} \quad (10)$$

El tratamiento que da la segunda edición es mucho más breve y sencillo. Los resonadores de la cavidad no están amortiguados, y no hay resonadores analizadores. El aumento de la entropía con el tiempo ya no es consecuencia de la electrodinámica, sino de consideraciones probabilísticas directas. La radiación natural no aparece en el

desarrollo; en cambio, se sustituyen las ecuaciones (10) por otras dos más sencillas,

$$\mathbf{A}_\mu = \overline{C_{\mu+\nu} C_\nu \cos(\theta_{\mu+\nu} - \theta_\nu)},$$

$$\mathbf{B}_\mu = \overline{C_{\mu+\nu} C_\nu \sin(\theta_{\mu+\nu} - \theta_\nu)},$$

que Planck explica como sigue: «La línea que aparece encima de las expresiones de la derecha denota el valor medio sobre un estrecho intervalo espectral [de ν] para un valor dado de μ . Si estos valores medios no existen [es decir, si dependen del intervalo sobre el que varía ν], entonces no existe una intensidad espectral determinada»¹⁶. La radiación natural, llamada ahora desorden primitivo, ha dejado de ser una prohibición física sobre los estados permisibles y se ha convertido en algo muy parecido a una estipulación matemática de aleatoriedad. La explicación autobiográfica que da Planck sobre la radiación natural sigue esa segunda línea¹⁷.

Otros cambios más drásticos de la segunda edición reflejan cómo percibía ahora Planck el resultado que había conseguido en esa área suya, la teoría electromagnética de la radiación del cuerpo negro. En las *Lecciones* de 1906, Planck, tras agotar las consecuencias de la termodinámica para la radiación de cavidad, pasaba en el capítulo 3 a estudiar el mecanismo que permitiría derivar resultados más detallados y precisos. El título del capítulo era «La emisión y absorción de ondas electromagnéticas por un oscilador lineal», y en él se contenía una derivación cuidadosa —a partir de las ecuaciones del campo y de las leyes del movimiento— del comportamiento de un resonador en un campo de radiación arbitrario. No era sino hasta después de completar estas derivaciones que Planck pasaba, en el capítulo 4, a los argumentos estadísticos que hacían falta para poder seleccionar una función de entropía única. La segunda edición invierte la estructura del argumento: allí se pasa directamente del examen termodinámico de los dos primeros capítulos al tema «Entropía y probabilidad», pospuesto anteriormente hasta el capítulo 4. La mayoría de sus anteriores derivaciones de las fórmulas de emisión y absorción desaparecen permanentemente del libro; los teoremas electrodinámicos del oscilador que se conservan no aparecen sino después de un tratamiento completo de la estadística.

Exceptuando este cambio de posición y de función lógica, la presentación de la estadística en la segunda edición es muy parecida a la de la primera; la alteración más significativa aparece en el estudio del gas ideal. La teoría de los gases aparecía en la edición de 1906 para aclarar el enfoque combinatorio de Boltzmann, por ser poco

conocido; a continuación se trataba la estadística de los osciladores, y Planck había subrayado la novedad característica —el tamaño fijo de la celda— que aquella llevaba consigo. En la segunda edición, el tamaño fijo de la celda g se introduce al principio, sometiendo así el gas ideal al cuanto. Al calcular la entropía del gas, g seguía siendo un parámetro sin especificar, «que debe guardar estrecha relación con las leyes —por el momento completamente desconocidas— de la interacción molecular microscópica»¹⁸. Su valor podía calcularse entretanto a partir de los experimentos sobre el valor absoluto de la entropía (la tercera ley de Nernst). En el caso de la radiación, g se iguala sencillamente a h por «la hipótesis cuántica»; la ecuación de la energía de un oscilador, que en la primera edición no era necesaria en ese momento, es introducida para determinar la forma de las celdas; y luego se calculan como antes la energía media y la entropía de una colección de osciladores. No hay ni siquiera intención de sugerir un mecanismo para la interacción de los osciladores. La hipótesis $g = h$ es explícitamente la novedad de la que depende todo lo demás.

Planck no aborda en la segunda edición la interacción entre oscilador y campo (el tema con que había iniciado su investigación sobre la teoría del cuerpo negro casi veinte años antes) hasta después de estudiar la estadística. A partir de ahí el texto abandona por primera vez la pauta de la primera edición, y no vuelve ya a seguirla salvo en breves digresiones sobre las unidades naturales y la cavidad de Rayleigh-Jeans. El estudio de la absorción corre a cargo del simplifadísimo argumento electrodinámico esbozado anteriormente; la emisión, a cargo de las hipótesis estadísticas presentadas inmediatamente después. El teorema de H electromagnético, ahora sin el mecanismo electrodinámico del que había dependido su semejanza con el teorema de Boltzmann, aparece muy abreviado, y desaparece por entero de la siguiente edición revisada del libro¹⁹. Estas simplificaciones tan drásticas explican otro tipo chocante de diferencia entre las dos primeras ediciones. La segunda edición de las *Lecciones*, al contrario que todas las obras precursoras que conozco, es, pese a algún que otro material añadido, más breve que la primera; al mismo tiempo, privada de los importantes teoremas electrodinámicos que Planck elaborara entre 1894 y 1900, se centra en el cuanto, cosa que la primera edición no había hecho.

Algunos usos de la segunda teoría

A la vista de lo que los conceptos cuánticos llegaron a ser más tarde, la segunda teoría de Planck se les ha antojado indefectible-

mente a físicos e historiadores algo así como un callejón sin salida: normalmente aparece en sus exposiciones como un índice del conservadurismo de Planck, de su incapacidad de aceptar la restricción más radical sobre los niveles de energía permitidos que él mismo había introducido a finales de 1900. Pero aunque tanto Planck como su segunda teoría eran más conservadores que algunos autores y obras de la época²⁰, esa valoración no se salva de ciertos reparos. Para Planck la segunda teoría no fue una retirada, sino un paso radical: la primera teoría, de las salidas de su pluma, que daba cabida a la discontinuidad. Para ser más concretos: hasta que Bohr no aplicó en 1913 los niveles de energía restringidos a los espectros de *absorción*, ninguno de los fenómenos que se pensaba requerían el cuanto incidían para nada en la elección entre la cuantificación de la energía y el nuevo enfoque probabilístico de Planck. Puede que consideraciones estéticas parecieran exigir que la emisión y la absorción fuesen tratadas simétricamente como en la teoría clásica; pero la teoría de Planck funcionaba, y, como veremos en seguida, había pruebas cualitativas que apoyaban su principal rareza, el proceso estadístico de emisión. Por último, hay que reconocer que la segunda teoría, independientemente de su destino final, explicaba algunos fenómenos insólitos con suficiente precisión para servir de plataforma y explorar otros. Durante los cinco años siguientes a su aparición surgieron varias contribuciones cuánticas que se basaban en ella y que tuvieron una vida más prolongada. La exploración, incluso breve, de estas cuestiones nos llevará más allá de los límites temporales del libro, pero en cambio nos proporcionará un buen punto en el que cerrar la exposición. La acogida y el uso que se dispensó a la segunda teoría de Planck revelan, con una precisión que era imposible de alcanzar dentro del formato del capítulo anterior, el estado del cuanto en vísperas de la Primera Guerra Mundial.

Uno de los motivos que explican el atractivo de la segunda teoría —y que suele mencionarse en los análisis posteriores²¹— es que reducía la magnitud de la ruptura con la teoría clásica. La cuestión no es que la discontinuidad se restringiera a la emisión, sino que los vibradores (ya fuesen los osciladores de Planck, ya átomos con masa) podían poseer todas las energías posibles. Preservar el continuo de energía no equivalía, sin embargo, a rescatar la teoría clásica, y los atractivos de la segunda teoría eran probablemente de otra especie. La segunda teoría de Planck, como muchas de las otras formulaciones que esbozamos en el último capítulo, sugirió nuevas aplicaciones posibles del cuanto. Planck mencionó varias en su primer artículo sobre el tema, y dos de ellas parecían exigir algo muy parecido a su mecanismo de emisión probabilístico.

Una de esas aplicaciones fue, naturalmente, la radiactividad, posiblemente el origen de su constante de desintegración probabilística η . Planck no pretendía hacer ninguna teoría; se limitó a señalar que «la radiactividad parece cuadrar sin esfuerzo a la hipótesis de la "emisión cuántica"» y que esa hipótesis podría explicar por qué los rayos α y β podían sólo emitirse con ciertas velocidades predeterminadas²². Algo más era lo que Planck tenía que decir acerca de un segundo tema: la interacción de los electrones con la materia y los campos. Según él, los osciladores tienen que ser estimulados no sólo por la radiación, sino también por los choques con electrones libres. Sea cual fuere la velocidad con que un electrón golpea a un oscilador, su retroceso podría venir gobernado por un proceso como el de la emisión cuántica. De ser así, el electrón retrocedería, tras el impacto, con una velocidad que vendría gobernada sólo por la frecuencia, la energía y la carga del oscilador. El hecho de que las características del oscilador determinaran sus velocidades y energías, señaló Planck, privaría a los electrones «libres» de sus propios grados de libertad, cosa que contribuiría a explicar otro hecho conocido: el de que aquéllos no contribuyen a los calores específicos. Los electrones libres, al no poseer frecuencia, no podrían ser sometidos directamente al cuanto, circunstancia que había llevado a Lorentz a distinguirlos categóricamente de los osciladores y a insistir en que obedecían plenamente las leyes clásicas. Planck, quien había rechazado repetidas veces esa distinción en su correspondencia con Lorentz²³, señaló que el cuanto podía afectar los electrones libres a través de interacciones en las que la frecuencia intrínseca de los osciladores desempeñaba cierto papel.

La aplicación que hizo Planck de la emisión cuántica probabilística al efecto fotoeléctrico encerraba promesas aún más claras. La emisión de electrones era disparada por luz o rayos X incidentes, pero aun así vendría sólo gobernada por las características del oscilador, no por la temperatura ni por la intensidad de la radiación incidente. La energía del electrón emitido sería además extraída de un solo golpe del oscilador emisor (igual que en el caso de la radiación), restituyéndosela luego gradualmente el campo²⁴. A finales de 1911, en la Conferencia Solvay, Planck volvió sobre el problema y elaboró un poco más la idea señalando que, incluso en el cero absoluto, los osciladores gobernados por su nueva teoría poseerían energías finitas distribuidas aleatoriamente entre cero y $h\nu$. Por tanto, un campo muy débil aumentaría rápidamente hasta $h\nu$ la energía de los osciladores que se hallaran cerca del límite superior del intervalo, momento en el cual se transformaría, con una cierta probabilidad dada, en la energía de traslación de un electrón emitido. Según esta teoría, cualquier

aumento en la intensidad del campo incidente incrementaría sólo el número de electrones emitidos, no su energía²⁵. Aun en el caso de que la ley fotoeléctrica de Einstein demostrara ser correcta, no habría motivo para aceptar su derivación a partir de las partículas de luz. Dos días después de acabar la Conferencia, Wien intentó convencer por carta a Stark de que la nueva teoría de Planck proporcionaba una explicación completa de la emisión secundaria²⁶; de ahí en adelante figuró repetidas veces en los intentos de explicar el éxito de la ley de Einstein²⁷.

Sin embargo, el aspecto de la segunda teoría de Planck que más llamó la atención, y durante más tiempo, fue el término adicional $h\nu/2$ en su nueva fórmula para la energía del oscilador, nuestra ecuación (7). Ni siquiera el propio Planck había sospechado que tuviera importancia experimental: no aparecía para nada en la ley de distribución de la energía radiante, y, según él, desaparecería también al diferenciar la energía del oscilador respecto a la temperatura en el cálculo de los calores específicos²⁸. Sin embargo, Einstein y Otto Stern (1888-1969) señalaron a principios de 1913 que esta segunda conclusión dependía del supuesto de que la frecuencia de todos los movimientos que contribúan al calor específico fuese independiente de la temperatura; lo cual era indudablemente cierto para los osciladores de Planck y probablemente también para las vibraciones de un átomo o de un ión en una red sólida, pero seguramente no en el caso de la frecuencia de rotación de una molécula diatómica de un gas, por ejemplo. Einstein y Stern escribieron la energía de rotación de una molécula en la forma $E_r = \frac{1}{2}J(2\pi\nu)^2$ donde J es el momento de inercia de la molécula, y derivaron expresiones para el calor específico de rotación, tanto a partir de la forma *standard* de la ley de distribución de Planck como a partir de la nueva. Tras comparar los resultados con mediciones recientes del calor específico del hidrógeno a bajas temperaturas, llegaron a la conclusión de que «la existencia de una energía del punto cero de magnitud $h\nu/2$ [es] probable»²⁹.

El grupo de químicos físicos dedicados a investigar las bajas temperaturas —cuyo número creció por entonces rápidamente— tomó en seguida nota y exploró esta conclusión. Algunos la aplicaron inmediatamente a la búsqueda de efectos cuánticos en los calores específicos de gases ideales monoatómicos a bajas temperaturas. Teniendo en cuenta que la energía en estos gases es enteramente de traslación, el elegir una frecuencia que apareciera en la ley de distribución era, por fuerza, algo arbitrario. Pero los candidatos más claros (el número de recorridos libres medios atravesados por unidad de tiempo, por ejemplo) daban todos ellos resultados similares, y durante el período en el que sólo se aplicó la distribución original de

Planck, ninguno concordaba satisfactoriamente con los experimentos. Luego, en abril de 1913, se descubrió que la introducción de una energía del punto cero reduciría de manera importante las discrepancias ya conocidas³⁰. Un año después, y a la luz de otras investigaciones, Arnold Eucken (1884-1950) se sintió en condiciones de informar «con plena certeza que, de las fórmulas existentes [para la energía de traslación a bajas temperaturas], aquellas que no poseen energía del punto cero no son, con seguridad, satisfactorias, mientras que aquellas que incluyen una energía del punto cero no conducen al menos a ninguna contradicción»³¹. Tras este informe fueron cada vez más las investigaciones que utilizaron una energía del punto cero. El concepto tiene una historia ininterrumpida hasta nuestros días; pero aquí no tiene sentido prolongar su estudio, porque hacia finales de la década en que fue enunciado originalmente, el concepto empezaba ya a independizarse de la segunda teoría de Planck, dentro de la cual había nacido^{32†}.

Otros aspectos de la teoría habían permitido hacer entretanto importantes contribuciones al análisis de los espectros atómicos y moleculares. La introducción de la emisión multicuántica por Planck constituye un buen ejemplo: si un oscilador que cruza la n -ésima frontera elíptica del plano fásico llega a emitir, la segunda teoría exigía que radiara exactamente n cuantos y que la emisión terminara estando el oscilador en su estado fundamental de energía cero. Esta concepción de la emisión fue capital, a principios de 1913, para la primera de las representaciones que elaboró Niels Bohr (1885-1962) en su intento de comprender la emisión espectral y de cuantificar los múltiples estados estacionarios que eso parecía requerir.

Unos seis meses antes de ocurrírsele a Bohr aplicar el modelo planetario del átomo de Rutherford a los espectros, había utilizado el cuanto para eliminar esa inestabilidad mecánica del modelo y para determinar parámetros como el tamaño, la frecuencia de rotación y las energías de ionización y ligadura de diversos átomos y moléculas^{33†}. En las Navidades de 1912 sus cartas comienzan a mostrar signos de interés por los espectros e indicios de la idea de que los átomos quizá no posean un solo estado estacionario sino una sucesión de ellos. Hasta febrero de 1913 Bohr no advirtió la probable relevancia de la fórmula de Balmer. Inmediatamente se dio cuenta de que, introduciendo un índice n , podía obtenerse esa fórmula sin más que modificar las ecuaciones que previamente había obtenido para el estado fundamental estable, y junto con ella el valor numérico de la constante de Rydberg. Lo que le faltaba era una teoría del proceso de emisión que pudiera justificar los distintos pasos de su deri-

vación; con ese propósito recurrió al primer artículo de Planck sobre el tema:

El punto esencial de la teoría de la radiación de Planck es que la radiación de energía de un sistema atómico no ocurre en la manera continua que se supone en la electrodinámica ordinaria, sino que, por el contrario, tiene lugar en emisiones claramente separadas; la cantidad de energía radiada por un vibrador atómico de frecuencia ν en cada emisión es igual a $\tau h\nu$, donde τ es un número entero y h una constante universal³⁴.

Una nota a pie de página al final de este pasaje cita tres de los cuatro artículos publicados por Planck sobre la segunda teoría (sólo se omite su ponencia de Solvay); en aquel momento eran la única fuente para el proceso de emisión multicuántico, del que Bohr hizo en seguida una aplicación doble. Aunque no son del todo compatibles una con otra, ni tampoco con el análisis, más elaborado, que proporcionó más tarde su artículo, representan un estadio formativo esencial en el surgimiento de su modelo. (El artículo fue escrito a vuelapluma: Bohr envió un borrador a Rutherford menos de un mes después de descubrir la importancia de la fórmula de Balmer.) En el plano cualitativo, Bohr suponía, al parecer, que se emitía toda una serie espectral cuando un solo electrón en reposo era capturado por una transición multicuántica al estado fundamental. Con el fin de formular cuantitativamente la idea, Bohr imaginó a continuación que cuando un electrón efectuaba una transición desde el reposo a la n -ésima órbita cuantificada, emitía exactamente n cuantos de frecuencia $\frac{1}{2}\omega_n$, donde ω_n era la frecuencia de rotación del electrón en dicha órbita. (Bohr indicó que el factor $\frac{1}{2}$ era necesario para promediar las frecuencias inicial y final del electrón, 0 y ω_n .) La energía total emitida sería entonces $\frac{1}{2}nh\omega_n$, expresión que igualó a la diferencia entre la energía del electrón en el infinito y la de la órbita n -ésima. Operaciones directas conducían a lo que desde entonces conocemos como los niveles de energía del modelo del átomo de hidrógeno de Bohr³⁵.

Tanto el mecanismo de emisión como el método de cuantificar tenían un carácter provisional para Bohr; en posteriores artículos no aparecen signos de ellos, e incluso en el que comentamos van seguidos por un segundo análisis en el que no se contiene ni rastro del mecanismo de emisión multicuántico. Mas parece ser que Bohr, para reemplazarlo, volvió a recurrir a Planck, tomando a préstamo una técnica que éste introdujo en su artículo de 1912 sobre la segunda teoría. Elaborado más a fondo por Bohr, y con una importante adición de Einstein, se convirtió en el Principio de Correspondencia, guía constante en la evolución de la teoría cuántica hasta 1926.

Inmediatamente después de poner punto final a la derivación que acabamos de reseñar, Bohr señala que tiene un defecto: la frecuencia con que gira un electrón planetario es una función, señala Bohr, de su energía; por consiguiente, un electrón que efectúa la transición del estado de reposo a la n -ésima órbita no puede emitir n cuantos a la misma frecuencia, porque su frecuencia mecánica cambiaría con la emisión de cada cuanto sucesivo. Su conclusión era que en una transición entre niveles de energía sólo podía emitirse un cuanto. Si la transición fuese entre niveles de energía W_n y W_m , entonces la frecuencia radiada vendría gobernada por la ecuación $h\nu_{nm} = W_n - W_m$.

Ni que decir tiene que éste es el proceso de emisión por el que se le conoce a Bohr; pero para emplearlo necesitaba una nueva técnica de cuantificación. Por analogía con las elipses del plano fásico de Planck, determinó los niveles de energía mediante una relación de la forma $W_n = f(n)h\omega_n$. Bohr indicó que para derivar una fórmula como la de Balmer, $f(n)$ tendría que ser proporcional a n , de manera que la energía W_n tiene que ser igual a $cnh\omega_n$. Quedaba sólo por determinar la constante c , y Bohr utilizó para ello el argumento —elemental, y desde entonces clásico— que consiste en comparar entre sí las frecuencias clásica y cuántica en el límite de altas energías y bajas frecuencias, donde ambas deberían ser idénticas. Ese es precisamente el argumento que introdujo Planck en 1912 para determinar el parámetro p que hacía falta para completar su segunda teoría; Bohr citó el artículo de Planck, y es probable que esta parte de su enfoque la tomara de allí³⁶.

Hacia 1916, la segunda teoría de Planck había hecho una contribución aún más decisiva a la teoría cuántica de los átomos, moléculas y sus espectros. Imposible dar aquí ni siquiera un esbozo histórico de este proceso, porque las personas y artículos que intervinieron en él son innumerables; pero merece la pena señalar sus frutos iniciales. Como ya dejamos dicho en el capítulo 5, en la primera edición de las *Lecciones* de Planck se contenía un análisis, en dos páginas, de una derivación alternativa de su ley de distribución para la energía del resonador. Si f era el momento de un resonador y g el correspondiente momento conjugado, entonces el plano fásico f - g podía dividirse en anillos elípticos de área h , y la probabilidad de obtener cualquier distribución dada de energías sería calculable³⁷.

Este análisis tenía en las *Lecciones* de 1906 carácter de inciso, pero un inciso no exento de interés, porque constituía un posible puente entre el tratamiento del plano fásico exigido por el anterior análisis de Planck de los gases y el tratamiento basado en un continuo de energía cuantificado que luego elaboró para los resonadores.

Sin embargo, en la segunda edición, que estaba construida en torno a la segunda teoría de Planck, era fundamental una generalización del tratamiento basado en el plano fásico. El plano fásico aparecía muy al principio del estudio de la probabilidad y la entropía, y la «hipótesis cuántica», que ahora valía tanto para moléculas como para resonadores, se introducía inmediatamente en función del espacio fásico:

Si $\phi_1, \phi_2, \phi_3, \dots$ son las «coordenadas generalizadas» y $\psi_1, \psi_2, \psi_3, \dots$ las correspondientes «coordenadas del momento» o «momentos» que determinan el estado instantáneo de una única molécula, entonces el plano fásico... [necesario para cálculos probabilísticos] tiene tantas dimensiones como coordenadas ϕ y momentos ψ haya para cada molécula. La región elemental de [igual] probabilidad es, en la mecánica estadística clásica, idéntica al (macroscópicamente) infinitamente pequeño elemento del espacio fásico:

$$d\phi_1 d\phi_2 d\phi_3 \dots d\psi_1 d\psi_2 d\psi_3 \dots$$

Por otro lado, según la hipótesis cuántica, cualquier región elemental de probabilidad posee una magnitud finita definida:

$$G = \int d\phi_1 d\phi_2 d\phi_3 \dots d\psi_1 d\psi_2 d\psi_3 \dots, \quad [11]$$

cuyo tamaño es el mismo para todas las regiones, pero que, por lo demás, depende de la naturaleza de la molécula o sistema en cuestión. La forma y la posición de las distintas regiones elementales vienen determinadas por los límites de la integral y hay que calcularlas para cada caso concreto³⁸.

Por estar manejando moléculas de un gas, Planck sólo se sentía en condiciones de calcular el tamaño de la celda elemental, determinado a partir de experimentos sobre el valor absoluto de la entropía; el ir más lejos, dijo Planck, requeriría tener acceso «a las leyes —hoy por hoy completamente desconocidas— de la interacción molecular microscópica»³⁹. Pero en el caso del oscilador unidimensional, Planck sí fue más lejos, reescribiendo explícitamente la ecuación [11] en la forma⁴⁰

$$\iint d\phi d\psi = h, \quad (12)$$

que fijaba el tamaño de las celdas. La ecuación del oscilador, que determinaba curvas de energía constante en el plano fásico, fijaba su forma elíptica. Durante los tres años que siguieron a la aparición de este tratamiento, Planck intentó ampliarlo y aplicarlo al rotador y a moléculas con varios grados de libertad. En 1915, por ejemplo, señaló que las celdas elementales del plano fásico tienen que estar limitadas por superficies de energía constante, u_0, u_1, u_2, \dots , y que,

por consiguiente, debía especificar un poco más el contenido de la ecuación [11] mediante la relación ⁴¹

$$\int \int_{u=0}^{u=u_n} \cdots \int d\phi_1 d\phi_2 \cdots d\phi_f d\psi_1 d\psi_2 \cdots d\psi_f = (n\hbar)^f.$$

Su empeño culminó hacia finales de ese año en un artículo titulado «La estructura física del espacio fásico», título que muestra claramente dónde y cómo intentaba Planck localizar el problema del cuanto ⁴².

Fuese cual fuese la opinión de otros físicos sobre la segunda teoría de Planck, lo cierto es que la segunda edición de las *Lecciones* y los artículos que la siguieron fueron leídos atentamente por un público muy nutrido, proporcionando pistas muy útiles al grupo, cada vez mayor, que desde 1911 venía buscando una formulación coherente de las leyes cuánticas, una formulación que abarcara los osciladores de Planck, los rotadores, los vibradores tridimensionales, en ocasiones el fotoefecto y, desde 1913, el átomo de Bohr. En 1915 aparecieron tres versiones independientes de una solución que fue canónica durante más de una década; los tres autores —Arnold Sommerfeld, William Wilson (1875-1965) y Jun Ishiwara (1881-1947)— citaron explícitamente, bien la segunda edición de las *Leciones* de Planck, bien su enfoque del plano fásico, y al menos dos de ellos modelaron los elementos esenciales de su enfoque siguiendo el de aquél ⁴³. Es cierto que compartieron otras fuentes (sobre todo el átomo de Bohr) y que adoptaron enfoques distintos; pero lo que tomaron de Planck está muy claro. Las celdas elementales de la ecuación [11] están limitadas por superficies de energía constante, y el área total contenida dentro de la n -ésima curva es

$$\int \int_{u=0}^{u=u_n} d\phi d\psi = n\hbar. \quad (13)$$

Si se puede atribuir una frecuencia al correspondiente sistema, entonces éste tiene que poseer un ciclo natural tras el cual la coordenada ϕ o bien vuelve a su valor inicial ϕ_0 o bien aumenta a $\phi_0 + 2\pi$. En estas condiciones, la ecuación (13) puede reescribirse así

$$\int \psi d\phi = n\hbar,$$

donde la integral hay que tomarla a lo largo de un solo ciclo. Los tres autores introdujeron esta fácil reformulación de la manera inventada por Planck para determinar las celdas en el plano fásico, y todos, menos Ishiwara, sugirieron que podía aplicarse por separado a cada uno de los grados de libertad de sistemas multidimensionales. El resultado fue, huelga decirlo, las famosas condiciones cuánticas de la integral de fase de Sommerfeld-Wilson, cuya importancia se debe no sólo a que eran una manera altamente general de cuantificar, sino también a que proporcionaron pistas para el futuro avance de la teoría cuántica. A la vuelta de un año, los físicos matemáticos interesados en el cuanto habían descubierto ya lo que muy pronto se convertiría en su herramienta básica: la teoría de Hamilton-Jacobi, que existía desde hacía tiempo, pero sólo en textos superiores, poco conocidos, de mecánica celeste.

El destino de la segunda teoría

Planck, en su ponencia de la Conferencia Solvay a finales de 1911, demostró primero cómo obtener su ley del cuerpo negro a base de restringir la energía de los osciladores a múltiplos enteros de $h\nu$, indicando luego cómo podía evitarse esa restricción por medio de su segunda teoría. Ambas derivaciones encontraron un trato respetuoso en el debate subsiguiente y, clausurada la conferencia, el físico francés Marcel Brillouin (1854-1948) se hizo eco de una reacción probablemente muy difundida:

*Parece cierto que de ahora en adelante tendremos que incluir entre nuestras concepciones físicas y químicas la de la discontinuidad, la de un elemento que varía a saltos y de la cual no teníamos ni noción hace algunos años. ¿Cómo incluirla? Eso lo veo ya menos claro. ¿Será en la primera forma propuesta por M. Planck, pese a los problemas que plantea, o será en la segunda? ¿Será en la forma propuesta por M. Sommerfeld, o en alguna otra todavía por descubrir? Lo ignoro aún; cada una de estas formas se ajusta bien a un grupo de fenómenos, menos bien a otros*⁴⁴.

Aunque Brillouin prologó estos comentarios con la observación de que a los miembros más jóvenes del auditorio quizá se les antojasen conservadores, es probable que el único que disintiera categóricamente fuese Einstein; y éste se tomó la segunda teoría de Planck suficientemente en serio para publicar junto con Stern la primera prueba concreta que favorecía a esta teoría frente a su predecesora⁴⁵. Lo único que estaba claro era la discontinuidad; sobre la manera de introducirla no podía decirse nada definitivo aún; es muy probable

que varias de las propuestas a la sazón existentes captaran aspectos de una formulación más definitiva, aún no del todo visible. Tales actitudes son las que garantizaron a la segunda teoría una vida suficiente para hacer las contribuciones que acabamos de esbozar.

Lo que alteró el *status* de la segunda teoría fue, naturalmente, la aplicación del cuanto a los espectros. Planck detectó en seguida el problema. La cuantificación del rotador diatómico por Bjerrum en 1911 había llevado rápidamente a análisis certeros del espectro infrarrojo de rotación. Planck señaló en 1914 que, sobre la base de su segunda teoría, «apenas es posible comprender» cómo la emisión de un dipolo que gira uniformemente en un campo de radiación estacionario «puede tener lugar por cuantos», *observación que precedió* a su efímero intento de eliminar completamente el cuanto de la interacción entre radiación y materia y localizarlo en cambio en un mecanismo no clásico para los choques entre partículas materiales⁴⁶. El tratamiento de Bohr para los espectros planteó problemas análogos a la segunda teoría, y problemas especialmente apremiantes porque la teoría de Bohr desplegaba el mismo proceso discontinuo tanto en la absorción como en la emisión. A medida que la concepción de Bohr de la estructura atómica y de la emisión espectral fue asentándose y convirtiéndose en herramienta principal de la investigación cuántica, fue desapareciendo gradualmente de la bibliografía física la segunda teoría de Planck.

Los primeros en abandonarla fueron, claro está, quienes más dedicados estaban a los espectros. La segunda teoría de Planck no se menciona ni en la «Teoría cuántica de los espectros de rayas» (1918) de Bohr ni en *Estructura atómica y rayas espectrales* (1.^a ed., 1919) de Sommerfeld, los dos principales textos donde bebió la generación de físicos cuánticos que se formó durante la media docena de años después de que se publicaran⁴⁷. Por otro lado, parece ser que entre los químicos físicos la segunda teoría siguió siendo tema de debate hasta mediados los años veinte, debido a su interés especial por la energía del punto cero⁴⁸. En otros ámbitos había espacio para opiniones encontradas, como muestra con buen humor una tarjeta postal que Planck envió a Ehrenfest en la primavera de 1915. «Naturalmente», dice Planck, «que me complace enviarle un ejemplar en pruebas de mi publicación sobre los dipolos rotatorios». Pero, previendo la reacción de su corresponsal, prosigue luego:

Claro que mi trabajo no puede prescindir de hipótesis, y tengo por muy posible que su odio de usted contra la energía del punto cero se propague a la hipótesis de la emisión electrodinámica, que yo introduje y que conduce a

aquella. Pero ¿qué hacer si no? Por mi parte, odio aún más la discontinuidad de la energía que la discontinuidad de la emisión. Saludos cordiales a usted y a su esposa⁴⁹.

El hecho de que la segunda teoría continuara siendo objeto de debates durante los seis años siguientes indica que lo de Planck no era simple tozudez. En 1919, la segunda edición aumentada del libro *Una exposición elemental de los fundamentos de la teoría cuántica*, de Siegfried Valentiner (1876-1958), trataba la segunda teoría como una formulación cuántica fundamental, aunque reconocía que era incompatible con las ideas de Bohr y Einstein, también examinadas⁵⁰. Una monografía norteamericana clásica, «La teoría cuántica», publicada en 1920 por E. P. Adams (1878-1956), derivaba la ley de distribución para la energía de un oscilador, tanto a partir de lo que su autor llamó «la teoría de Bohr de los estados estacionarios» como de «la teoría de las “celdas” de Planck». La segunda teoría no desapareció de esta monografía hasta su segunda edición, aumentada y revisada, siendo suprimida también de la segunda edición del *Informe de Jeans*, publicado al año siguiente⁵¹.

El juicio del propio Planck acerca de su segunda teoría siguió un curso parecido. Las ediciones segunda y tercera de sus *Lecciones* —esta última fue una reimpresión publicada en 1919— elaboraban sólo la hipótesis de la emisión cuántica. La cuarta, publicada en 1921, matizaba un poco la idea al presentar descripciones paralelas de dos formulaciones alternativas: la primera, en función de niveles de energía cuantificados; la segunda, su tratamiento de la emisión cuántica. Pero la quinta edición, publicada tan sólo dos años después, convertía la cuantificación de la energía en la forma *standard* y dedicaba sólo algunos comentarios de pasada a la alternativa que había inventado doce años antes. En 1922, el experimento de Stern-Gerlach convenció a Planck de que, «al menos en un caso especial, son precisamente estos estados [los niveles de energía discretos exigidos por la teoría de Bohr] los que se actualizan predominantemente en la naturaleza»⁵². Ante pruebas experimentales tan concretas y directas de la existencia de estados estacionarios, también Planck acabó por abandonar la segunda teoría.

Claro está que Planck había pasado ya antes por este trance. Porque aunque la teoría presentada en la primera edición de las *Lecciones* demostró ser mucho más importante que la expuesta en la segunda, ambas tuvieron historias parecidas y desempeñaron un papel similar en la evolución de la física. Ninguna de ellas requería la existencia de un espectro de energía discreto, la característica que, retrospectivamente, parece ser el rasgo esencial de cualquier teoría

cuántica. Sin embargo, las dos explicaban uno o varios aspectos esotéricos de la naturaleza, y lo hacían con una sencillez y precisión tales, que dieron a su autor y algunos de sus contemporáneos la confianza necesaria para intentar elaborarla más a fondo. Estos intentos desembocaron bien pronto, en uno y otro caso, en modificaciones fundamentales de la teoría que había permitido su diseño, pero entretanto ayudaron a identificar otros fenómenos cuánticos y a comprender mejor la naturaleza de una nueva física aún en ciernes. Mientras retuvieron ese papel, Planck siguió siendo un importante contribuyente al desarrollo de una teoría en la que nunca llegó a creer del todo. Dentro del grupo interesado en el cuanto, sus investigaciones siguieron mereciendo atención y respeto durante las dos primeras décadas de este siglo. Para entonces Max Planck había pasado ya de los sesenta.

Abreviaturas y formato

Las abreviaturas utilizadas para citar publicaciones periódicas en lo que sigue están tomadas de la lista, a nuestro juicio acertada, que se contiene en Karl Scheel, «Physikalische Literatur», *Handbuch der Physik*, ed. a cargo de H. Geiger y K. Scheel, vol. 1 (Berlín, 1926), páginas 180-186. Estas abreviaturas son en general idénticas a las que alista anualmente la revista de *abstracts* alemana *Physikalische Berichte*, desde su origen en 1920. Los títulos de algunas revistas que habían desaparecido ya de la circulación cuando se confeccionaron esas listas los damos completos, excepto en el caso, especialmente farragoso, de los títulos de los informes anuales de las asambleas de la British Association for the Advancement of Science, que se citan como *Report of the British Association*, seguido del año de la asamblea. Por no crear con ello ambigüedad alguna, se omite también especificar una revista con el número de serie o, en el caso de *Ann d Phys*, el nombre del editor.

Muchos de los artículos citados existen también en edición de las obras reunidas del autor, forma en la que a menudo es más accesible para el lector. Por ese motivo citamos normalmente los artículos en ambas formas; en el caso de los dos autores más citados, las referencias a las obras reunidas se hacen tan sólo por el número del volumen y la página o páginas. Así, la referencia a la publicación original de un artículo de Planck irá seguida normalmente por una notación

como: I, 493-504; indica que el artículo en cuestión se halla en las páginas 493-504 del primer volumen de Max Planck, *Physikalische Abhandlungen und Vorträge*, 3 vols. (Braunschweig, 1958). Una notación similar a continuación de una cita de un artículo de Boltzmann remite a *Wissenschaftliche Abhandlungen von Ludwig Boltzmann*, ed. Fritz Hasenöhrl, 3 vols. (Leipzig, 1909, y Nueva York, 1968). Algunas otras abreviaturas parecidas, utilizadas con menos frecuencia (por lo común sólo dentro de un capítulo), aparecerán también aquí y allá. Habrá ocasiones en que el artículo a citar habrá aparecido ya en otro u otros lugares, cosa especialmente probable en el caso de un autor como H. A. Lorentz que trabajó en un país cuya lengua nativa no era ni el inglés ni el francés ni el alemán. Pero salvo en aquellos casos en que esté en juego alguna cuestión de interés histórico inmediato, las referencias a ese tipo de artículos se hacen a su primera aparición en una revista científica importante. La bibliografía que damos al final del libro dará alguna información adicional sobre otros lugares de publicación; pero no hemos pretendido que la lista sea completa.

Todos los artículos se citan por su título completo la primera vez que se remite a ellos en cada capítulo; de ahí en adelante los citamos por su título abreviado, junto con una referencia entre paréntesis que permite localizarlo dentro de la bibliografía. Así (Planck, 1900b) se refiere al segundo de los artículos alistados como siendo publicados por Planck en 1900, notación que también utilizamos al citar artículos por primera vez en las notas a pie de página. La bibliografía proporciona también información acerca de la fecha en que un artículo publicado fue leído, enviado o recibido.

La mayoría de las notas que siguen consisten por entero en citas, reconocimientos, comentarios breves sobre fuentes secundarias disponibles o transcripciones en lengua original de materiales manuscritos inéditos que se citan traducidos en el texto. No obstante, algunas de ellas contienen digresiones sustantivas que amplían o matizan de manera importante el texto al que pertenecen. Las notas de esta clase van señaladas en el texto por el signo (†) detrás del número de la nota; en lo que sigue, el signo precederá al número de la nota. El lector se hará cargo, sin embargo, de que la distinción entre notas sustantivas y no sustantivas es, por fuerza, arbitraria algunas veces.

Notas al Prefacio

1. Véanse en especial Hans Kangro, *Vorgeschichte des Planckschen Strahlungsgesetzes* (Wiesbaden, 1970); Martin J. Klein, «Max Planck and the Beginning of the Quantum Theory», *Archive for History of Exact Sciences*,

- 1 (1962), 459-479, y «Planck, Entropy, and Quanta, 1901-1906», *The Natural Philosopher*, 1 (1963), 83-108. Más adelante se citan, aquí y allá, otros artículos pertinentes de éstos y otros autores, que aparecen reunidos en la primera sección de la bibliografía. Para una revisión más exhaustiva de la bibliografía secundaria existente véase, sin embargo, la bibliografía del volumen de Kangro.
2. Una de las consecuencias de mi inicial lectura equivocada es preciso reconocerla de inmediato. Al rechazar la idea de T. Hirosige y S. Nisio, en el sentido de que los artículos de Planck sobre la segunda teoría desempeñaron un papel especial en la elaboración del modelo atómico de Bohr, escribí en cierta ocasión que Bohr «no es probable que tomase de ellos nada que no hubiese podido tomar también, e incluso mejor, de la formulación original de Planck» (J. L. Heilbron y T. S. Kuhn, «The Genesis of the Bohr Atom», *Historical Studies in the Physical Sciences*, 1 (1969), 211-290, cita de la pág. 268n.). Esta observación, sobre la que vuelvo en el capítulo 10, me parece ahora claramente equivocada.
 3. El proyecto está descrito y sus hallazgos catalogados en: T. S. Kuhn, J. L. Heilbron, P. L. Forman, y Lini Allen, *Sources for History of Quantum Physics: An Inventory and Report* (Filadelfia, 1967).
 4. Esa beca financió también gran parte de los anteriores estudios preliminares, así como parte de mi labor sobre las publicaciones citadas en las notas 2 y 3, *supra*, y sobre un artículo de revisión, «The Turn to Recent Physics», *Isis*, 58 (1967), 409-419.

Notas al capítulo 1

1. No existe ningún estudio completo y equilibrado de la historia de la teoría del cuerpo negro antes de Planck. Sin embargo, Daniel Siegel, de la Universidad de Wisconsin, ha trabajado durante algún tiempo en el tema, y estoy en deuda con él por algunos comentarios acerca de una versión anterior y mucho más completa del esquema que sigue a continuación. Hans Kangro, *Vorgeschichte des Planckschen Strahlungsgesetzes* (Wiesbaden, 1970), incluye una excelente descripción, precursora y autorizada a la vez, de la evolución de las técnicas y mediciones experimentales oportunas. Mis comentarios sobre estas cuestiones, tanto en este capítulo como en el 4, se derivan en su mayor parte de esa exposición, mucho más detallada, que ahora existe en traducción inglesa: *History of Planck's Radiation Law* (Londres, 1976). Una breve descripción del desarrollo de la teoría pertinente, con esbozos de las derivaciones de las principales leyes del cuerpo negro, se contiene en el capítulo 12, «Classical Radiation Theory», de E. T. Whittaker, *History of the Theories of Aether and Electricity: The Classical Phase*, edición revisada y aumentada (Edimburgo, Londres, etc., 1951). En Ernst Mach, *Die Principien der Wärmelehre*, 2.^a edición (Leipzig, 1900), págs. 125-148, y S. G. Brush, «The Wave Theory of Heat», *British Journal for the History of Science*, 5 (1970), 145-167, se encontrarán exposiciones de orientación más conceptual de algunos aspectos de las teorías decimonónicas del calor radiante. Dado

- que las exposiciones sistemáticas de la teoría clásica del cuerpo negro han desaparecido casi de la bibliografía de la física, los dos primeros capítulos de Max Planck, *The Theory of Heat Radiation*, trad. ingl. de Morton Masius (Filadelfia, 1914, y Nueva York, 1959) siguen siendo un texto útil. El mismo material aparece en todas y cada una de las numerosas ediciones alemanas (a menudo muy diferentes en otros aspectos) de las *Vorlesungen über die Theorie der Wärmestrahlung* de Planck, de cuya segunda edición está traducido lo anterior.
2. G. R. Kirchhoff, «Über den Zusammenhang zwischen Emission und Absorption von Licht und Wärme», *Monatsberichte der Akademie der Wissenschaften zu Berlin*, 1859, págs. 783-787, y «Über das Verhältnis zwischen dem Emissionsvermögen und dem Absorptionsvermögen der Körper für Wärme und Licht», *Ann. d. Phys.*, 109 (1860), 275-301; disponible también en Gustav Kirchhoff, *Gesammelte Abhandlungen* (Leipzig, 1882), 566-597. El físico escocés Balfour Stewart había publicado en 1858 una formulación algo menos general de los mismos resultados. Kirchhoff enunció su ley en función de la intensidad de ondas planas; en el texto que sigue se utiliza la intensidad de ondas esféricas, por necesitarla más adelante; el intento de conservar ambas formas introduciría confusiones innecesarias. Sobre este tema véase Daniel Siegel, «Balfour Stewart and Gustav Robert Kirchhoff: Two Independent Approaches to "Kirchhoff's Radiation Law"», *Isis*, 67 (1976), 565-600.
 3. Ludwig Boltzmann, «Über eine von Hrn. Bartoli entdeckte Beziehung der Wärmestrahlung zum zweiten Hauptsatze» y «Ableitung des Stefan'schen Gesetzes betreffend die Abhängigkeit der Wärmestrahlung von der Temperatur aus der Elektromagnetischen Lichttheorie», *Ann. d. Phys.*, 22 (1884), 31-39, 291-294; III, 110-121. Acerca de la controversia del radiómetro véase S. G. Brush y C. W. F. Everitt, «Maxwell, Osborne Reynolds, and the Radiometer», *Historical Studies in the Physical Sciences*, 1 (1969), 105-125, y A. E. Woodruff, «William Crookes and the Radiometer», *Isis*, 57 (1966), 188-198.
 4. J. C. Maxwell, *A Treatise on Electricity and Magnetism* (Oxford, 1973), § 793.
 5. Josef Stefan, «Über die Beziehung zwischen der Wärmestrahlung und der Temperatur», *Wiener Ber. II*, 79 (1879), 391-428.
 6. Wilhelm Wien, «Eine neue Beziehung der Strahlung schwarzer Körper zum zweiten Hauptsatz der Wärmetheorie», *Berl. Ber.*, 1893, págs. 55-62.
 7. El resto de esta sección sigue muy de cerca a *Vorgeschichte* (Kangro, 1970), caps. 1-4. Allí y en la utilísima bibliografía de Kangro se hallarán referencias a los numerosísimos artículos originales. A continuación sólo se citan los examinados aquí.
 8. Es la lámina IV, fig. 3, de S. P. Langley, «Observations on Invisible Heat-Spectra and the Recognition of Hitherto Unmeasured Wavelengths, Made at the Allegheny Observatory», *Phil. Mag.*, 21 (1886), 394-409, también reproducida por Kangro.
 9. W. A. Michelson, «Essai théorique sur la distribution de l'énergie dans les spectres des solides», *Journ. de Phys. et le Radium*, 6 (1887), 467-479.

10. H. F. Weber, «Untersuchungen über die Strahlung fester Körper», *Berl. Ber.*, 1888, págs. 933-957.
11. Friedrich Paschen, «Über Gesetzmässigkeiten in Spectren fester Körper und über eine neue Bestimmung der Sonnentemperatur», *Göttinger Nachr.*, 1885, págs. 294-305, y «Über Gesetzmässigkeiten in den Spectren fester Körper, erste Mittheilung», *Ann. d. Phys.*, 58 (1896), 455-492.
12. Wilhelm Wien, «Über die Energievertheilung im Emissionsspectrum eines schwarzen Körpers», *Ann. d. Phys.*, 58 (1896), 662-669.
13. Acerca de estas últimas mediciones, sobre las que diremos un poco más en el capítulo 4, véase *Vorgeschichte* (Kangro, 1970), cap. 7. La derivación de Planck de la ley de distribución de Wien la examinamos en el capítulo 3.
14. En D. S. L. Cardwell, *From Watt to Clausius* (Ithaca, 1971) y en Robert Fox, *The Caloric Theory of Gases from Lavoisier to Regnault* (Oxford, Nueva York, etc., 1971) se contiene mucha información sobre la evolución de la termodinámica antes de 1855, aproximadamente. Desgraciadamente es muy poco lo que se ha escrito sobre la posterior historia del tema.
15. T. S. Kuhn, «Conservation of Energy as an Example of Simultaneous Discovery», *Critical Problems in the History of Science*, ed. Marshall Clagett (Madison, 1959), págs. 321-356, y *Watt to Clausius* (Cardwell, 1971), páginas 235, 241.
16. *Ibid.*, págs. 247-249.
17. R. J. E. Clausius, *Abhandlungen über die mechanische Wärmetheorie*, 2 vols. (Braunschweig, 1864-67). El segundo volumen se ocupa de la teoría mecánica de los fenómenos eléctricos, sobre todo de la aplicación de argumentos termodinámicos a la electricidad. La versión inglesa es sólo del primer volumen: *The Mechanical Theory of Heat*, ed. T. Archer Hirst (Londres, 1867). Los franceses tradujeron ambos volúmenes: *Théorie mécanique de la chaleur*, versión de F. Folie, 2 vols. (París, 1868-69).
18. R. J. E. Clausius, *Die mechanische Wärmetheorie*, 2.^a ed. rev. y aum., 3 vols. (Braunschweig, 1876-89); cita del vol. 1, págs. v-vi. El primer volumen apareció en 1876, el segundo en 1879. El tercero, cuyo subtítulo es *Die kinetische Theorie der Gase*, fue una publicación póstuma editada por Max Planck y Carl Pulfrich. La información bibliográfica sobre esta obra no es coherente, pero parece ser que apareció en dos entregas, las 48 primeras páginas en 1889 como parte de la segunda edición, y la obra completa, xvi + 264 págs., con la tercera edición en 1891. El primer volumen de la tercera edición se publicó en 1887, el segundo en 1879. También aquí se hicieron traducciones al inglés y al francés: la inglesa, por Walter R. Browne, era del primer volumen de la 2.^a edición (Londres, 1879); la francesa, por F. Folie y E. Ronker, de los dos primeros volúmenes de la tercera edición (París, 1888-93).
19. En un fragmento autobiográfico que citaremos con mayor extensión más adelante, Planck habló de haber dado con «los trabajos de Rudolp Clausius» y haberse abierto «paso hasta lo más profundo de ellos» en Berlín, en 1877. Es probable que lo que Planck llamó «los trabajos» incluyesen la segunda edición de Clausius.

20. El material biográfico que presentamos aquí y en otros lugares de este capítulo es de sobra conocido. Una buena fuente, que incluye algunos fragmentos nuevos de información, es Armin Hermann, *Max Planck in Selbstzeugnissen und Bilddokumenten* (Hamburgo, 1973). Las páginas 114-125 de *Vorgeschichte* (Kangro, 1970) son fuente abundante acerca de la educación científica y las primeras experiencias docentes de Planck. Allí se contiene (págs. 116-119) material de notas tomadas por Planck en 1878 durante la lectura de la edición alemana de la obra de Tyndall, *Heat as a Mode of Motion*, registrando así lo que probablemente fue su primer contacto con problemas de calor radiante y luz.
- †21. Max Planck, *Wissenschaftliche Selbstbiographie* (Leipzig, 1948), pág. 7; III, 374; *Scientific Autobiography and Other Papers*, versión de F. Gaynor (Nueva York, 1949), pág. 14. La cuestión de qué es lo que quería decir Planck al llamar absolutas a las leyes de la termodinámica es un problema que está todavía por estudiar en detalle; pero abundantes y muy útiles informaciones y análisis se contienen en E. N. Hiebert, *The Conception of Thermodynamics in the Scientific Thought of Mach and Planck*, *Wissenschaftlicher Bericht Nr. 5/68*, Ernst Mach Institut (Freiburg i. Br., [1968]). Aunque puede ser que Planck pensara en un tiempo que los principios primero y segundo tenían el *status* de generalizaciones apriorísticas, a mediados de los años ochenta había llegado a la conclusión de que «el principio de entropía, al igual que el de la energía, surge de la observación de ciertos procesos cíclicos» (Hiebert, pág. 25; Planck (1887a), página 503; I, 197). Para él, lo mismo que para Ernst Mach, cuya influencia reconoció, las observaciones pertinentes eran las experiencias mínimas y fácilmente accesibles que parecen impedir que ocurran los movimientos perpetuos de primera y segunda especie. La termodinámica era, por tanto, fundamentalmente empírica, en el mismo sentido que, digamos, la mecánica; pero la primera tenía una base mucho más segura. Ni siquiera esa situación, señaló Planck, tenía por qué ser permanente: «No es ni mucho menos imposible que si la ciencia alcanza un nivel superior de desarrollo, surja otra ley empírica —quizá la visión mecánica del mundo— que reivindique con mayores derechos la base para las deducciones [científicas]» (Hiebert, pág. 22, de Planck (1887b), pág. 142). Util información adicional sobre la filosofía de la ciencia de Planck se contiene en Stanley Goldberg, «Max Planck's Philosophy of Nature and His Elaboration of the Special Theory of Relativity», *Historical Studies in the Physical Sciences*, 7 (1976), 125-160, de la cual el autor tuvo la amabilidad de enviarme un borrador bastante avanzado.
22. *Vorgeschichte* (Kangro, 1970), pág. 115.
23. *Selbstbiographie* (Planck, 1948), págs. 8 y sig.; III, 375 y sig.; trad. de Gaynor, págs. 15 y sig.
24. R. J. E. Clausius, «Über eine veränderte Form des zweiten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie», *Ann. d. Phys.*, 93 (1854), 481-506. Este artículo constituye el capítulo cuarto de la primera edición de la *Mechanische Wärmetheorie* de Clausius.
25. R. J. E. Clausius, «Über verschiedenen für die Anwendung bequeme Formen der Hauptgleichungen der mechanischen Wärmetheorie», *Ann. d.*

- Phys.*, 125 (1865), 353-400. Este artículo salió a la luz demasiado tarde para incluirlo en la primera edición del libro de Clausius, pero apareció en la versión inglesa como capítulo 9.
26. Véase, en particular, *Mechanische Wärmetheorie*, 2.^a ed. (Clausius, 1876), I, págs. 94, 224, y 3.^a ed. (Clausius, 1879), I, págs. 94, 222. Sirviéndose de la ecuación (4), Clausius da en ambos lugares $dQ \leq TdS$ como la forma equivalente a la ecuación (3).
- †27. Max Planck, *Über den zweiten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie* (Munich, 1879); I, 1-61. Véase en especial la introducción y los párrafos preliminares de la Sección I. Estas diferencias entre los enfoques de Planck y Clausius del segundo principio también se examinan en *Mach and Planck* (Hiebert, 1968), págs. 10-16. Pero no hay que dejar que su importancia enmascare su sutileza. Lo que se hallaba sobre el tapete era una diferencia de acento o de identificación de la esencia. Al final de sus «bequeme Formen» (Clausius, 1865) escribió Clausius: «El segundo teorema fundamental, en la forma que yo le he dado, afirma que todas las transformaciones que ocurren en la naturaleza pueden tener lugar en una cierta dirección... por su cuenta, es decir sin compensación; pero que en la dirección... opuesta sólo pueden tener lugar de manera tal que sean compensadas por transformaciones que ...ocurran simultáneamente. La aplicación de este teorema al universo lleva a una conclusión que W. Thomson fue el primero en señalar...: la entropía del universo tiende hacia un máximo.» Esa no era la versión usual de Clausius del segundo principio, pero probablemente bastó para impedir que viera nada nuevo en los aspectos de la tesis de Planck subrayados aquí. Quizá por eso Planck fue incapaz de entablar comunicación con él (*Selbstbiographie* (Planck, 1948), pág. 11; III, 378; versión de Gaynor, pág. 19). La labor realizada en uno de mis seminarios por el doctor Yung Sik Kim me ha hecho ver lo difícil que es extraer información de Clausius (como no sean simples indicios) acerca de la versión finalmente *standard* de Planck del segundo principio.
28. La frase citada es el título de un importante artículo en tres partes que Planck publicó en 1887: «Über das Princip der Vermehrung der Entropie. Erste Abhandlung», *Ann. d. Phys.*, 30 (1887), 562-582; «...Zweite Abhandlung», *ibid.*, 31 (1887), 189-203; «...Dritte Abhandlung», *ibid.*, 32 (1887), 462-503; I, 196-273. Pero la concepción data por lo menos de seis años antes, como muestra la siguiente cita del texto.
29. La cláusula aparece en el primer párrafo de la introducción a la tesis de Planck, *Zweiten Hauptsatz* (Planck, 1879).
30. Max Planck, «Verdampfen, Schmelzen und Sublimieren», *Ann. d. Phys.*, 15 (1882), 446-475; I, 134-163. Cita de las págs. 472 y sig.; I, 160 y sig. Una nota a pie de página remite al lector a la tesis de Planck.
31. Max Planck, *Das Princip der Erhaltung der Energie* (Leipzig, 1887).
32. E. N. Hiebert, «The Energetics Controversy and the New Thermodynamics», *Perspectives in the History of Science and Technology*, ed. D. H. D. Roller (Norman, Okla., 1971), págs. 67-86, proporciona un útil análisis general del estado de la termodinámica y del papel de Planck en su evolución a finales del siglo XIX. Información adicional aparece dispersa en su *Mach and Planck* (Hiebert, 1968).

33. Citado anteriormente, *vid. supra*, pág. 33.
34. *Selbstbiographie* (Planck, 1948), págs. 11, 18-22; III, 378, 385-389; vers. inglesa de Gaynor, págs. 20-21, 29-33.
35. En las primeras páginas de su *Autobiografía científica* (Planck, 1948) el autor-sujeto señala que la estrecha amistad entre su padre y el catedrático de física en Kiel desempeñó un importante papel en su primer nombramiento. Sin embargo, no pudo haber influido en su traslado a Berlín, que siguió inmediatamente.
- †36. Aunque los comentarios que se hacen en *Caloric Theory of Gases* (Fox, 1971) sobre las teorías cinéticas de los siglos XVIII y XIX son muy dispersos (sólo detectables a través del índice), son también harto elocuentes y proporcionan útil acceso a la rica bibliografía sobre el tema. Aquí hay que señalar que aunque en el siglo XVII se creía que las partículas gaseosas llenaban literalmente el espacio, los científicos del XVIII solían pensar que se mantenían fijas en su sitio (casi como en una red) gracias a fuerzas repulsivas entre las partículas. Excepto en la dirección de la fuerza, los modelos para sólidos y líquidos eran iguales. Ejemplos especialmente bien conocidos de las consiguientes teorías vibratoria y rotatoria del calor se contienen en la obra de Daniel Bernoulli, Rumford y Humphrey Davy. El diccionario legitima el uso de «cinéticas» para describir sus teorías, pero el modelo no es el que este adjetivo trae hoy a la mente.
37. El primero, que data de 1820 aproximadamente, lo propuso John Herapath, acerca del cual puede consultarse S. G. Brush, «The Development of the Kinetic Theory of Gases. I. Herapath», *Annals of Science*, 13 (1957), 188-198. En la bibliografía de *Caloric Theory of Gases* (Fox, 1971) se indican otros artículos útiles de Brush sobre los primeros defensores del modelo de los gases que aquí nos interesa.
38. R. J. E. Clausius, «Über die Art der Bewegung welche wir Wärme nennen», *Ann. d. Phys.*, 100 (1857), 353-380, y «Über die mittlere Länge der Wege, welche bei Molecularbewegung gasförmigen Körper von den einzelnen Molekülen zurückgelegt werden, nebst einigen anderen Bemerkungen über die mechanische Wärmetheorie», *ibid.*, 105 (1858), 239-258. Estos artículos se tradujeron en seguida al inglés en el *Philosophical Magazine* y son perfectamente accesibles en S. G. Brush, *Kinetic Theory*, 2 vols. (Oxford, Nueva York, etc., 1965), I, 111-147.
39. Esta idea y otras cuantas del artículo de Clausius las había propuesto J. J. Waterston en un manuscrito que envió en 1846 a la Royal Society y que ésta rechazó. Sobre el tema véase: S. G. Brush, «The Development of the Kinetic Theory of Gases. II. Waterston», *Annals of Science*, 13 (1957), 273-282, y E. E. Daub, «Waterston, Rankine, and Clausius on the Kinetic Theory of Gases», *Isis*, 61 (1970), 105-106.
40. J. C. Maxwell, «Illustrations of the Dynamical Theory of Gases», *Phil. Mag.*, 19 (1860), 19-32, e *ibid.*, 20 (1860), 21-37. Reimpreso en *The Scientific Papers of James Clerk Maxwell*, ed. W. D. Niven, 2 vols. (Cambridge, 1890, y Nueva York, 1952), I, 377-409, y también (parcial) en *Kinetic Theory* (Brush, 1965), I, 148-171.
41. Sobre los antecedentes de la introducción maxwelliana de la estadística en la física, véase C. W. F. Everitt, *James Clerk Maxwell* (Nueva York,

- 1975), págs. 135-137, y los artículos allí citados. El libro de Everitt es en su mayor parte una reimpression de su artículo sobre Maxwell en el *Dictionary of Scientific Biography*, ed. C. C. Gillispie, vol. 9 (Nueva York, 1974), págs. 198-230, donde la exposición que aquí interesa está en las páginas 218 y sigs.
42. J. C. Maxwell, «On the Dynamical Theory of Gases», *Phil. Mag.*, 32 (1866), 390-393, e *ibid.*, 35 (1868), 129-145, 185-217; y *Phil. Trans.*, 157 (1867), 49-88. Reimpreso en: Maxwell, *Scientific Papers*, II, 26-78, y *Kinetic Theory* (Brush, 1965), II, 24-87.
43. Acerca de otros títulos muy similares, véanse los libros de Burbury y Jeans incluidos en la bibliografía. El único otro género que puede incluir extensas exposiciones de la estadística molecular viene representado por la *Mechanische Wärmetheorie* de Clausius, donde el material estadístico se limita al volumen 3, subtítulo *Die kinetische Theorie der Gase*. Los volúmenes de O. E. Meyer y de Kirchhoff indicados en la bibliografía tienen títulos parecidos y objetos de estudio igualmente limitados. La falta de otras clases de tratamientos extensos de la estadística molecular antes del comienzo del siglo xx me da pie para pensar que la disciplina del siglo xix era la teoría de los gases, no la mecánica estadística.
44. Por ejemplo, H. W. Watson, *A Treatise on the Kinetic Theory of Gases* (Oxford, 1876), págs. 46-51.
- †45. J. Willard Gibbs, *Elementary Principles in Statistical Mechanics* (Nueva York, 1902; reimpr. 1960). A. Einstein, «Kinetische Theorie des Wärme-gleichgewichtes und des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik», *Ann. d. Phys.*, 9 (1902), 417-433. Los artículos estadísticos de Einstein los examinaremos más adelante, en el capítulo 7. Al contrastar estos títulos con los que citamos anteriormente en el texto y en la nota 43 notamos el brusco cambio de objeto de estudio que introducen estas dos obras. Ambas comienzan especificando modelos que pueden construirse sin aproximaciones que sólo sean buenas para los gases o para alguna otra clase especial de sistema, característica que sólo se encuentra, que yo sepa, en un artículo anterior (lo examinaremos en el siguiente párrafo de esta nota). Ambas obras se centran en el tratamiento estadístico de la entropía, disciplina que anteriormente sólo había elaborado Boltzmann (y, después de 1898, Planck). La transición a un objeto de estudio en el que ese tema fue capital requiere todavía mucha más investigación, pero útil guía de lo que ocurrió es el curso de lecciones que H. A. Lorentz impartió en París en 1912: *Les Théories statistiques en thermodynamique*, ed. L. Dunoier (Leipzig y Berlín, 1916). El título es, una vez más, revelador.

Con todo, merece la pena señalar que la evolución de toda esta disciplina podría haber sido muy diferente si Maxwell hubiese vivido algunos años más. La transición de la teoría de los gases a la mecánica estadística va íntimamente asociada con la adopción del así llamado enfoque de la colectividad, que examina la distribución estadística, en un instante dado, de N sistemas idénticos distribuidos uniformemente en fase. Con anterioridad, el principal enfoque había consistido en examinar la distribución estadística temporal de los estados de un sistema único, que, por sencillez, era generalmente un gas. Maxwell siguió este enfoque *stand-*

ard en sus primeros artículos, pero en 1878, un año antes de su muerte, elaboró brillantemente un tratamiento completo basado en la idea de colectividad: «On Boltzmann's Theorem on the Average Distribution of Energy in a System of Material Points», *Trans. Cambridge Phil. Soc.*, 12 (1871-79), 547-570, presentado el 6 de mayo de 1878; *Scientific Papers*, II, 713-741. El artículo, por desgracia, fue mal entendido por los seguidores ingleses de Maxwell, muchos de los cuales parece ser que creyeron que cada uno de los N sistemas de Maxwell era una molécula y que todos ellos juntos constituían un gas u otro agregado.

Semejante lectura —que, de haber vivido Maxwell, habría quedado en seguida subsanada— venía indudablemente facilitada por el estrecho paralelismo que creaba entre el artículo de Maxwell y (Boltzmann, 1868), cuyos resultados rederivaba y generalizaba. Boltzmann estudiaba allí N moléculas complejas, cada una de ellas con n grados de libertad, y trataba la colección como algo muy parecido a una colectividad durante el intervalo entre colisiones. Watson había elaborado aún más este enfoque, dándolo a conocer en su *Treatise* (Watson, 1876). Un estudio posterior que pone claramente de manifiesto esas confusiones es (Bryan, 1894); acerca de la fase posterior, pero no final, de su eliminación, véase (Rayleigh, 1900a). Obsérvese también que Boltzmann no estaba entre aquellos que cayeron en el error. Reprodujo la demostración de Maxwell en (Boltzmann, 1881); y en (Boltzmann, 1885 y 1887) utilizó el enfoque de la colectividad para fines especiales. Sin embargo, nunca le asignó un lugar central. Esa fue, históricamente, la contribución de Gibbs y Einstein.

46. Este es el subtítulo del vol. 3 de la *Mechanische Wärmetheorie* de Clausius; véase nota 18, *supra*.
47. G. R. Kirchhoff, *Vorlesungen über die Theorie der Wärme*, que es el vol. 4 de Kirchhoff, *Vorlesungen über mathematische Physik* (Leipzig, 1877-94).
48. Citado en *Mach and Planck* (Hiebert, 1968), pág. 21, de (Planck, 1887b).
49. Max Planck, *Gleichgewichtszustände isotroper Körper in verschiedenen Temperaturen* (Munich, 1880); I, 62-124. El pasaje en cuestión aparece en la primera página de la introducción.
50. Véase, por ejemplo, *Vorgeschichte* (Kangro, 1970), págs. 124 y sigs., y *Mach and Planck* (Hiebert, 1968), pág. 28n.
- †51. Max Planck, «Allgemeines zur neueren Entwicklung der Wärmetheorie», *Verhandlungen der Gesellschaft deutscher Naturforscher und Ärzte*, 1891, Pt. 2, págs. 56-61; *ZS. f. phys. Chem.*, 8 (1891), 647-656; I, 372-381; cita del segundo párrafo. El resto del artículo tiene interés especial, porque deja entrever que Planck empezaba a advertir diferencias entre el *status* del primer y segundo principios. Primero pregunta cómo el enfoque fenomenológico de la termodinámica puede permitir «a uno escrutar más a fondo el mundo de las moléculas que incluso la teoría cinética» (*ibid.*). Semejante poder, insiste, tiene que derivarse de algo más que las leyes de la termodinámica por sí solas. Con el fin de identificar el elemento adicional necesario, señala que aunque una violación observada del primer principio cabría explotarla inmediatamente para obtener un movimiento

perpetuo, una violación del segundo no necesariamente permitiría transportar, sin compensación, calor de un cuerpo más frío a otro más caliente. Las aplicaciones del segundo principio se basan, prosigue Planck, en la introducción de idealizaciones, muchas de las cuales (la ecuación de van der Waals o una membrana semipermeable que sea capaz de separar N_2O_4 de NO_2 , por ejemplo) no pueden ser reproducidas en el laboratorio. Lo que confiere al segundo principio su poder especial, dice Planck, es el éxito, hoy por hoy inexplicable, de estas idealizaciones. Y a la inversa: cualquier idealización dada podría fallar, acontecimiento que «por primera vez abriría la posibilidad de determinar las fronteras, buscadas en vano desde hace tanto, que limitan la validez de procesos ideales y quizá también del segundo principio» (pág. 656; I, 381). Opino que Planck nunca habría escrito un pasaje parecido sobre el primer principio. Es dudoso que hubiera podido escribir lo anterior mucho antes, pero su elección del término «natural» para los procesos irreversibles (véase más adelante) sugiere que advirtió muy pronto la íntima relación que existe entre los procesos ideales y el segundo principio.

52. Ludwig Boltzmann, «Über den Beweis des Maxwellschen Geschwindigkeitsverteilungsgesetzes unter Gasmolekülen», *Münchener Ber.*, 24 (1894), 207-210; *Ann. d. Phys.*, 53 (1894), 955-958; III, 528-531.
53. «Verdampfen» (Planck, 1882), 474 y sigs.; I, 162 y sigs.
54. J. C. Maxwell, *Theory of Heat* (Londres y Nueva York, 1871). Hubo dos ediciones inglesas más en 1872, y una cuarta edición en 1875, de la cual se hicieron las dos traducciones alemanas citadas por Planck. En la novena edición inglesa (1888), de la cual he tomado el pasaje, aparece la cita en las páginas 328 y sig. Pero está prácticamente en la misma forma en versiones anteriores.
55. Sobre el diablillo de Maxwell, véase E. E. Daub, «Maxwell's Demon», *Studies in History and Philosophy of Science*, 1 (1970), 213-227, y M. J. Klein, «Maxwell, His Demon, and the Second Law of Thermodynamics», *American Scientist*, 58 (1970), 84-97.
56. P. G. Tait, *Sketch of Thermodynamics*, 2.^a ed. (Edimburgo, 1877), páginas xvii y sig., 36 y sig.
57. J. C. Maxwell, «Tait's "Thermodynamics"», *Nature*, 17 (1877-78), 257-259, 278-280, con cita de las págs. 279 y sig.; *Scientific Papers*, II, 660-671, con cita de la pág. 670.
58. M. J. Klein, «Mechanical Explanation at the End of the Nineteenth Century», *Centaurus*, 17 (1972), 58-82, ha localizado y ejemplificado el interés de aquel tiempo por sistemas mecánicos que exhibían analogías con el comportamiento tanto del segundo principio como del éter electromagnético. Los sistemas principalmente examinados eran del tipo llamado monocíclico elaborado por Helmholtz; Clausius participó activamente en la polémica.
59. *Selbstbiographie* (Planck, 1948), pág. 21; III, 388; trad. de Gaynor, página 32.
60. Que yo sepa, la primera referencia a la posibilidad de observar realmente desviaciones del comportamiento medio aparece en Boltzmann, «Entgeg-

- nung auf die warmetheoretischen Betrachtungen des Hrn E Zermelo», *Ann d Phys*, 57 (1896), 773 784, III, 567 578, *Kinetic Theory* (Brush, 1965), 218 228 Las referencias, una de las cuales es al movimiento browniano, aparece en las págs 778, 572 y 223, respectivamente La primera vez que aparece una teoría cuantitativa de las fluctuaciones es en *Statistical Mechanics* (Gibbs, 1902) y, de manera más centrada y trascendental, en A Einstein, «Zur allgemeinen molekularen Theorie der Wärme», *Ann d Phys*, 14 (1904), 354-362
- 61 *Mechanische Warmetheorie*, 3ª ed (Clausius, 1879), I, 386
- 62 La terminología se introduce en las páginas preliminares de *Zweiten Hauptsatz* (Planck, 1879)
- 63 «Verdampfen» (Planck, 1882), último párrafo, las cursivas son nuestras
- 64 *Mechanische Warmetheorie*, 2ª ed (Clausius, 1876), I, 224, y 3ª ed (Clausius, 1879), I, 222 Las frases entre comillas son los títulos del capítulo y sección de Clausius
- 65 William Thomson, «The Kinetic Theory of the Dissipation of Energy», *Proc Edinburgh*, 8 (1874), 325 334, *Mathematical and Physical Papers*, 6 vols (Cambridge, Inglaterra, 1882 1911), V, 11 20, (Brush, 1965), II, 176 187 Las ideas de Boltzmann las examinaremos en el siguiente capítulo
- 66 E F F Zermelo, «Über einen Satz der Dynamik und die mechanische Warmetheorie», *Ann d Phys*, 57 (1896), 485 494, *Kinetic Theory* (Brush, 1965), 208 217 La frase citada pertenece al primer párrafo El artículo de Boltzmann citado en la nota 60 es una réplica, y a este intercambio pertenecen dos escritos más
- 67 Max Planck a Leo Graetz, 23 de mayo de 1897 « ich halte [die Fragen, die den Anlass zu der Diskussion zwischen Boltzmann u Zermelo geben,] für das Wichtigste, was die theoretische Physik gegenwärtig beschäftigt Mit Zermelo, der mein Assistent ist, habe ich oft u eingehend darüber verhandelt, sonst ist hier in dem grossen Berlin kaum einer, der sich wirklich lebhaft für diese Dinge interessiert, soweit mir bekannt ist, besonders seit Willy Wien's Fortgang nach Aachen In dem Hauptpunkt der Frage stehe ich auf Zermelo's Seite, indem auch ich der Ansicht bin, dass es prinzipiell ganz aussichtslos ist, die Geschwindigkeit irreversibler Prozesse, z B der Reibung oder der Wärmeleitung, in Gasen, auf wirklich strengem Wege aus der gegenwärtigen Gastheorie abzuleiten Denn da Boltzmann selber zugibt, dass sogar die *Richtung*, in der Reibung u Wärmeleitung wirkt, nur aus Wahrscheinlichkeitsbetrachtungen zu folgern ist, so war völlig unverständlich, woher es dann kommt, dass unter allen Umständen auch die *Grosse* dieser Wirkungen einen ganz bestimmten Betrag darstellt Die Wahrscheinlichkeitsrechnung kann wohl dazu dienen, wenn man vorher garnichts weiss, einen Zustand als den wahrscheinlichsten zu finden, sie kann aber nicht dazu dienen, wenn ein unwahrscheinlicher Zustand gegeben ist, nun den daraus zu folgenden zu berechnen, denn dieses ist dann nicht mehr durch Wahrscheinlichkeit, sondern durch die Mechanik bestimmt, u es wäre vollkommen unbegründet vorzunehmen, dass die Veränderungen in der Natur immer in der Richtung von geringerer zu grosserer Wahrscheinlichkeit erfolgen

»In jedem Falle scheint mir eine definitive Entscheidung der Frage nur auf dem Wege möglich, dass man sich erst einmal von vornherein auf einen der beiden Standpunkte stellt u nun zusieht, wie weit man damit kommt, ad lucem oder ad absurdum Und da ist die Arbeit sicherlich leichter u aussichtsvoller, wenn man den zweiten Hauptsatz als wirklich strenggültiges Naturgesetz adaptiert (wobei dann allerdings die kinetische Gastheorie in ihrer jetzigen Form nicht mehr ausreicht) als wenn man sich, um die Gastheorie zu retten, mit mathematisch kaum formulierbaren Voraussetzungen über den Anfangszustand der Welt behilft, mit denen man weiter garnicht machen kann als eben nur das, was ihre Einführung veranlasst Das ist ein Verzicht auf jede tiefere Einsicht Zermelo geht aber weiter, u das halte ich für unrichtig, er meint, der zweite Hauptsatz, als Naturgesetz, sei überhaupt unverträglich mit jeder mechanistischen Naturauffassung Denn die Sache ändert sich wesentlich, wenn man von diskreten Massenpunkten (wie den Molekulan in der Gastheorie) zu kontinuierlicher Materie übergeht Ich glaube u hoffe sogar, dass sich auf diesem Wege eine streng mechanische Deutung des zweiten Hauptsatzes finden lassen wird, aber diese Sache ist offenbar sehr schwierig und verlangt Zeit »

El original está en el Deutsches Museum, Munich, y Hans Kangro fue el primero en señalar su importancia, citando fragmentos significativos en las págs 128 130 de la monografía antes citada Estoy muy en deuda con el por haberme facilitado una copia

- 68 Max Planck, «Über irreversible Strahlungsvorgänge Erste Mittheilung», *Berl Ber*, 1897, págs 57 68, I, 493 504
- 69 *Ibid*, págs 58 y sig, I, 494 y sig
- 70 *Ibid*, pág 60, I, 496
- 71 Con respecto al continuo, la excepción es B G Doran, «Origin and Consolidation of Field Theory in Nineteenth Century Britain From the Mechanical to the Electromagnetic View of Nature», *Historical Studies in the Physical Sciences*, 6 (1975), 133 260 Este artículo sigue el rastro de una supuesta concepción inglesa de un éter físicamente continuo con propiedades irreduciblemente no mecánicas, desde Faraday y Kelvin en los años cuarenta del siglo pasado hasta Larmor a finales de siglo Si esa tradición hubiese existido en Alemania, la posición de Planck habría parecido menos extraña pero el artículo no da ningún indicio de su exportación Centrandonos en el tema, pienso que aunque el artículo del doctor Doran merece un escrutinio crítico simpático, no deja establecida, ni siquiera para Inglaterra, la existencia antes de los años noventa, de la tradición que describe
- 72 Acerca de los intereses musicales de Planck, que conservó a lo largo de toda su vida, véase por ejemplo *Max Planck* (Hermann, 1973b), págs 7 y sigs Merece también la pena señalar que Planck, a su llegada a Berlín, emprendió el estudio de las propiedades de un sistema de tonos matemáticamente puros en un armonio especial presentado hacía poco en el Instituto de Física Teórica Su informe sobre el tema es «Ein neues Harmonium in natürlicher Stimmung nach dem System von C Eitz», *Verh*

- d D Phys Ges*, 12 (1893), 89, I, 435-436 Véanse también los comentarios de Planck sobre este tema en *Selbstbiographie* (Planck, 1948), página 16, III, 383, vers. ingl. de Gaynor, págs 26 y sig. Es muy posible que estuviese pensando en la resonancia
- 73 H von Helmholtz, *Vorlesungen über theoretische Physik*, Vol 5 *Dynamik kontinuierlich verbreiteter Massen*, ed O Krüger Menzel (Leipzig, 1902), página 1 Las cursivas son mías
- 74 *Ibid*, pág 3
- 75 *Ibid*, págs 49, y para la referencia al cuaderno de notas de Planck, *Vorgeschichte* (Kangro, 1970), pag 115
- 76 Max Planck, «Absorption und Emission elektrischer Wellen durch Resonanz», *Berl Ber*, 1895, págs 289-301, *Ann d Phys*, 57 (1896), 114, I, 445-458, donde el examen del caso acústico aparece en § 3 «Erste Mittheilung» (Planck, 1897a), § 3 La analogía también se examina en el artículo que Planck publicó entre los dos anteriores, «Über elektrische Schwingungen, welche durch Resonanz erregt und durch Strahlung gedämpft werden», *Berl Ber*, 1896, págs 151-170, *Ann d Phys*, 60 (1897), 577-599, I, 466-488 La parte interesante del análisis aparece al final de § 1
- 77 *Ibid*
- 78 *Treatise* (Maxwell, 1873), II, caps 5-9
- 79 Sobre ellos véase «Mechanical Explanation» (Klein, 1972)
- 80 Estas observaciones sobre la teoría de la dispersión se las debo a conversaciones y correspondencia con Jed Z Buchwald, quien actualmente está preparando un artículo sobre el tema
- 81 Sobre la teoría electromagnética post-maxwelliana véase Tetu Hirose, «Origins of Lorentz' Theory of Electrons and the Concept of the Electromagnetic Field», *Historical Studies in the Physical Sciences*, 1 (1969), 151-209, Salvo D'Agostino, «Hertz's Researches on Electromagnetic Waves», *ibid*, 6 (1975), 261-323, y Russell McCormach, «H. A. Lorentz and the Electromagnetic View of Nature», *Isis*, 61 (1970), 459-497
- 82 «Absorption und Emission» (Planck, 1895) y «Über elektrische Schwingungen» (Planck, 1896) Los términos «amortiguamiento conservador» y «amortiguamiento consumidor» sólo son introducidos en el segundo, pero la importancia concedida a un análisis en el que no interviene ninguna resistencia eléctrica ni por rozamiento es común a ambos
- 83 Para no confundir a los lectores hemos de subrayar que esta frase previamente citada aparece por primera vez en Planck, «Erste Mittheilung» en 1897, y cierto crítico me ha sugerido que el interés de Planck por una demostración de la irreversibilidad no surgió hasta entonces. No puedo aducir pruebas categóricas en contra, pero la idea me parece claramente equivocada. El problema es producto de la versión planckiana de la termodinámica, la insistencia en una teoría del cuerpo negro que versa sobre «procesos conservadores» (en el sentido más bien especial de Planck) aparece en su primer artículo electromagnético, publicado en 1895
- 84 El artículo que cita Planck es H. Hertz, «Die Kräfte elektrischer Schwingungen, behandelt nach der Maxwell'schen Theorie», *Ann d Phys*, 36 (1889), 1-22. Fue reimpreso como cap 9 de Hertz, *Untersuchungen über die Ausbreitung der elektrischen Kraft* (Leipzig, 1892) y varias ediciones

posteriores El libro existe en inglés *Electric Waves*, trad de D E Jones (Londres y Nueva York, 1893)

85 «Absorption und Emission» (Planck, 1895), pág 14, I, 458

Notas al capítulo 2

- 1 El primer indicio de interés por los cambios irreversibles en gases aparece en (Maxwell, 1860) «Prop VI Dos sistemas de partículas se mueven en el mismo recipiente, probar que la *vis viva* media de cada partícula acabará siendo la misma en ambos sistemas» La demostración se apoya en algunos supuestos muy especiales, y Maxwell no vuelve a intentar demostrar que un gas inicialmente en estado de no equilibrio tiene que moverse hacia un estado de equilibrio Si afirma haber demostrado con otras técnicas (Maxwell, 1866) que su ley es la única distribución de equilibrio posible, pero Boltzmann, en el artículo citado en la siguiente nota, hace una crítica convincente de su prueba
- 2 Ludwig Boltzmann, «Weitere Studien über das Wärmegleichgewicht unter Gasmolekülen», *Wiener Ber II*, 66 (1872), 275 370, I, 316 402, S G Brush, *Kinetic Theory* 2 vols (Oxford, Nueva York, etc., 1965 66), II, 88 175
- 3 Acerca de la evolución de la mecánica estadística en general, con mucha información suplementaria sobre Boltzmann, veanse los voluminosos escritos de S G Brush Especialmente útiles son sus «Foundations of Statistical Mechanics, 1845 1915», *Archive for History of Exact Sciences*, 4 (1967), 145 183, y sus introducciones a Ludwig Boltzmann, *Lectures on Gas Theory*, trad inglesa de S G Brush (Berkeley, 1964), citadas más adelante como BB y a los dos volúmenes de *Kinetic Theory* Sobre temas de especial importancia para este capítulo vease también su «The Development of the Kinetic Theory of Gases, VIII Randomness and Irreversibility», *Archive for History of Exact Sciences*, 12 (1974), 1 88 Acerca de Boltzmann véase también René Dugas, *La Théorie physique au sens de Boltzmann* (Neuchâtel, 1959), y M J Klein, «The Development of Boltzmann's Statistical Ideas», en *The Boltzmann Equation*, ed E G D Cohen y W Thirring, *Acta Physica Austriaca*, Supl X (Viena y Nueva York, 1973), págs 53 106
- 4 Ludwig Boltzmann, *Vorlesungen über Gastheorie I Theil Theorie der Gase mit einatomigen Molekülen, deren Dimensionen gegen die mittlere Weglänge verschwinden* (Leipzig, 1896) El segundo volumen, que difiere bastante del primero en los temas que importan aquí, fue publicado en 1898
- 5 En esta exposición Boltzmann utiliza en realidad los símbolos ϵ , η , ζ para las componentes de la velocidad En otro artículo que comentaremos más adelante usa en cambio u , v , w Las mismas clases de cambios puramente notacionales se dan repetidamente en los artículos sucesivos de Planck y en otros lugares Por consiguiente, para evitar confusiones innecesarias, he alterado a menudo, a lo largo de todo el libro, los símbolos originales de algún que otro autor Hay ocasiones en que, dentro de citas, hemos hecho

esa sustitución sin comentario alguno. Obsérvese también que el texto de Boltzmann en la *Teoría de los gases* estudia el caso de dos gases mezclados, uno con función de distribución f , el otro con distribución F . Por razones de sencillez me he limitado al comportamiento de un solo gas. Con ello no se pierde ningún detalle de importancia.

6. *Gasttheorie*, I (Boltzmann, 1896b), 17; BB, 37. Brush suprime la problemática expresión «por término medio», así como una frase entera entre paréntesis, inmediatamente antes del texto citado. En otros lugares hay problemas parecidos, de suerte que la traducción de Brush, con ser guía valiosa al texto de Boltzmann, no sirve de base para un análisis atento. En ocasiones suprime problemas conceptuales del original, en otras —por ejemplo en la oración final de la pág. 59— crea problemas de sentido donde en el original no hay ninguno.
7. *Ibid.*, I, 100; BB, 111. En I, 45-47; BB, 61 y sig. hay un análisis más elaborado de este requisito.
8. *Ibid.*, I, 18; BB, 38.
9. *Ibid.*, I, 23; BB, 42. Esta ecuación, que lleva el número (18) en el texto de Boltzmann, es una versión ampliada de otra ecuación anterior, la (17), que por brevedad utiliza una notación especial que no interesa aquí. Para evitar el tener que introducirla, he remitido en ocasiones a ella cuando Boltzmann se refiere a su ecuación (17).
10. *Ibid.*, I, 27; BB, 46.
11. *Ibid.*, I, 30; BB, 48.
12. *Ibid.*, I, 32; BB, 49.
- †13. El uso que hace Boltzmann del símbolo H para $\int f \log f d\omega$ es completamente nuevo en la *Teoría de los gases* (Boltzmann, 1896b). Cuando elaboró originalmente el teorema de H en «Weitere Studien» (Boltzmann, 1872), y durante algunos años después, llamó a esa función E . Tal selección del símbolo, junto con una elección chocante del signo asociado a él, hablan de los límites que tenía la comprensión de la termodinámica a principios de los años setenta. Es de suponer que se eligió E para sugerir que la función de Boltzmann estaba íntimamente relacionada con la entropía. Pero la entropía tenía que aumentar, no disminuir, a medida que el gas va hacia el equilibrio, de manera que era de esperar que Boltzmann invirtiera el signo en su definición. El que no lo hiciese proviene claramente de haber entendido mal la versión de Clausius del segundo principio. Todavía en (Boltzmann, 1877a) escribe el segundo principio en la forma $\int dQ/T \leq 0$, expresión que sólo es válida cuando la integral se toma a lo largo de un ciclo completo. Boltzmann, sin embargo, la aplica a sistemas aislados que recorren caminos abiertos, situación para la cual debería invertirse el signo de desigualdad. Al final mismo de «Weitere Studien» (Boltzmann, 1872) se ve claro que no se trataba sencillamente de una elección excéntrica de signo. Boltzmann obtiene allí una forma explícita para E_{\min} y dice que respecto de la expresión de la entropía dada en un artículo anterior, sólo difiere en una constante multiplicativa y otra aditiva. La afirmación es literalmente correcta, pero esa constante multiplicativa es negativa; la diferencia no es sólo de normalización. El problema no queda subsanado hasta (Boltzmann, 1877b), donde el segundo principio se enun-

cia como la tendencia de la entropía a aumentar, para sistemas aislados que recorren caminos abiertos. Este tratamiento vuelve a aparecer en la *Teoría de los gases*, donde H sustituye a E , eliminando así la relación implícita con la entropía.

14. *Gasttheorie*, I (Boltzmann, 1896b), 38; BB, 55.
15. *Ibid.*, 47-59; BB, 62-74. En realidad, Boltzmann dice en estas páginas que la entropía es proporcional a $\log W$, formulación que examinaremos más adelante. Pero anteriormente había demostrado que H es proporcional a $-\log W$, de manera que su resultado es equivalente a la ecuación (5), la cual, salvo el error de signo en el original, es la forma que había obtenido en «*Weitere Studien*» (Boltzmann, 1872).
- †16. Es probable, aunque ni mucho menos seguro, que antes de mediados de los años noventa Planck no hubiese dedicado demasiada atención a los detalles del tratamiento de Boltzmann del segundo principio. Teniendo en cuenta sus intereses principales es difícil que ignorara la existencia y naturaleza general del argumento de Boltzmann; pero bajo las críticas como las que citamos en el capítulo anterior de su conferencia de 1891 no tiene por qué ocultarse más que un conocimiento superficial. El ejemplo de Zermelo resulta instructivo a este respecto. En el primer párrafo de su réplica a la crítica de Boltzmann contra la paradoja de la recurrencia, Zermelo dice, sin ningún signo de embarazo, que no conocía las «investigaciones basadas en la teoría de los gases» de Boltzmann cuando preparó su artículo original («*Über mechanische Erklärungen irreversibler Vorgänge*», *Ann. d. Phys.*, 59 (1896), 793-801; *Kinetic Theory*, II, 229-237). Cierta frase de la carta de 1897 de Planck a Graetz indica que muchos otros se hallaban en situación parecida. Inmediatamente antes del primero de los largos pasajes citados antes señala Planck: «Estas cuestiones las he discutido muchas veces a fondo con Zermelo, mi ayudante; fuera de eso, que yo sepa, apenas hay nadie en esta gran ciudad de Berlín que se interese de un modo realmente vivo por estas cosas, sobre todo desde que Willy Wien marchó [en 1896] a Aquisgrán.» (Acerca de la fuente de esta carta y del texto original véase n. 67, cap. 1.) Sin embargo, el grado de familiarización de Zermelo con la obra de Boltzmann ya lo hemos indicado; por otro lado, Wien tenía que recabar ayuda para juzgar los argumentos estadísticos cuando eran un poco profundos (véase cap. 8).

Cabe suponer que Planck sabía más que ellos dos sobre los trabajos de Boltzmann, pero tampoco mucho más. Sea como fuere, antes de 1900 rara vez cita los artículos de Boltzmann, y tan sólo una cita remite a un artículo que emplee técnicas estadísticas. El único objetivo de Planck allí es hacer constar que sus métodos conducen a un resultado idéntico al obtenido en «las investigaciones teóricas de Gibbs Boltzmann y van der Waals por medios muy diferentes». («*Über das Prinzip der Vermehrung der Entropie. Dritte Abhandlung*», *Ann. d. Phys.*, 32 (1887), 462-503, página 484n.; I, 232-273, pág. 254n.) Aunque en Kirchhoff, *Theorie der Wärme* (págs. 171, 210) se citan cinco de los artículos estadísticos de Boltzmann, las citas son de Kirchhoff, no de Planck. Todas ellas remiten a artículos publicados antes de la presentación del último manuscrito relevante accesible a Planck (para la serie de lecciones de 1884), y ninguna

lleva las iniciales «D.H.» (Der Herausgeber) que Planck añadió siempre a todas sus intervenciones editoriales.

Parece probable, por tanto, que Planck no empezara a familiarizarse a fondo con las teorías estadísticas de Boltzmann hasta que apareció la *Teoría de los gases* en 1896. Este libro es la única obra de Boltzmann que Planck cita en su artículo de los *Annalen*, y todos los paralelismos que examinaremos en el capítulo siguiente atañen a temas tratados en su primer capítulo. Sin embargo, puede que Planck empezara a leer la *Teoría de los gases* antes de que su teoría de la radiación se lo pidiese. Su propia confrontación con Boltzmann en 1894-95 y su intervención en la de Zermelo en 1896-97 es muy probable que le llevaran a la primera exposición sistemática de Boltzmann del tema.

17. «Weitere Studien» (Boltzmann, 1872), págs. 295, 307; I, 334, 345; *Kinetic Theory*, II, 106, 117. Las cursivas son mías.
- †18. El intento de conseguir una prueba estrictamente mecánica aparece en Boltzmann, «Über die mechanische Bedeutung des zweiten Hauptsatzes der Wärmetheorie», *Wiener Ber. II*, 53 (1866), 195-220; I, 9-33. Un estudio de ella es «Boltzmann's Statistical Ideas» (Klein, 1973). Es poco probable, aunque no impensable, que en 1872 Boltzmann creyera que su teorema de H era mecánico (y, por tanto, determinista) en algún sentido muy próximo al de su primer intento de derivar el segundo principio. Lo más verosímil —Norton Wise me ha convencido de ello— es que concibiera f como la función de distribución límite para un número infinito de moléculas y se le pasara simplemente por alto que si el número era grande, pero finito, ocurrirían fluctuaciones importantes para su prueba en períodos de tiempo relativamente cortos.
19. Ludwig Boltzmann, «Bemerkungen über einige Probleme der mechanischen Wärmetheorie», *Wiener Ber. II*, 75 (1877), 62-100; II, 112-138; traducido parcialmente al inglés en *Kinetic Theory*, II, 188-193. La cita está en la página 72; II, 121; *Kinetic Theory*, II, 192 y sig.
20. *Gasttheorie*, I (Boltzmann, 1896b), 43; BB, 59.
21. Josef Loschmidt, «Über den Zustand des Wärmegleichgewichtes eines Systems von Körpern mit Rücksicht auf die Schwerkraft. I», *Wiener Ber. II*, 73 (1876), 128-142. El párrafo en cuestión está en la pág. 139.
22. «Bemerkungen» (Boltzmann, 1877a), pág. 71; II, 120 y sig.; *Kinetic Theory*, II, 192. Las cursivas son mías.
23. Ludwig Boltzmann, «Über die Beziehung zwischen dem zweiten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie und der Wahrscheinlichkeitsrechnung respektive den Sätzen über das Wärmegleichgewicht», *Wiener Ber. II*, 76 (1877), 373-435; II, 164-223. En lo sucesivo lo citaremos simplemente como (Boltzmann, 1877b).
24. Meyer, en el segundo de los apéndices matemáticos añadidos a un libro elemental sobre la teoría cinética, había derivado en 1877 la ley de distribución de Maxwell a base de calcular la distribución más probable de las velocidades moleculares. La derivación era imperfecta, cosa que Boltzmann señaló meticulosamente, pero introdujo una nueva clase de argumento muy potente, a la cual llegó Boltzmann por su cuenta. Véase O. E. Meyer, *Die*

- kinetische Theorie der Gase* (Breslau, 1877), págs. 259-269. En 1899 se publicó una edición revisada.
25. (Boltzmann, 1877b), págs. 376-396; II, 167-186. Es característico que Boltzmann recurriera a una distribución de energías y no de velocidades. Su primera derivación de la función H había partido también de una función de distribución de energías.
 26. *Ibid.*, pág. 378; II, 170. En 1877 Boltzmann utiliza \mathfrak{P} para la permutabilidad, cambiando a Z en la *Teoría de los gases*.
 27. Boltzmann (1877b), págs. 396-401; II, 186-190.
 28. *Ibid.*, págs. 401-403; II, 190-193.
 29. La cita de Boltzmann no se refiere a su artículo de 1872, sino a otra versión más general del teorema de H que publicó en 1875.
 30. (Boltzmann, 1877b), págs. 403; II, 192. En realidad, la magnitud que tiene las propiedades que Boltzmann atribuye a la medida de probabilidad no es Ω , sino el logaritmo de la permutabilidad Z , definida en la ecuación (6). Ambos difieren en una constante que no puede suprimirse si se quiere que la medida de permutabilidad de dos cuerpos sea la suma de sus medidas individuales. Boltzmann corrige el error, sin hacer ningún comentario, en el primer volumen de la *Teoría de los gases*.
 31. (Boltzmann, 1877b), pág. 426; II, 215.
 32. *Ibid.*, pág. 429; II, 217 y sig.
 33. *Ibid.*, pág. 430; II, 218. El pasaje entero va en cursivas en el original.
 34. *Gasttheorie*, I (Boltzmann, 1896b), 38-47; BB, 55-62. Acerca de la relación entre probabilidad y entropía véanse págs. 58-61; BB, 73-75. Al utilizar la traducción inglesa conviene tener en cuenta la sustitución de «mínimo» por «máximo» en BB, pág. 58, línea 5.
 35. *Ibid.*, págs. 60, 61; BB, 74, 75.
 36. Citado anteriormente en la pág. 47, *supra*.
 37. (Boltzmann, 1877b), pág. 404; II, 193 y sig. Las dos páginas siguientes también son interesantes.
 38. H. W. Watson, *A Treatise on the Kinetic Theory of Gases* (Oxford, 1876), página 12. El artículo de Boltzmann es «Studien über das Gleichgewicht der lebendigen Kraft zwischen bewegten materiellen Punkten», *Wiener Ber II*, 58 (1868), 517-560; I, 49-96. Este artículo fue escrito antes de que Boltzmann inventara el teorema de H y emplea un enfoque diferente para los problemas de la teoría de los gases, hechos que quizá ayuden a explicar el que identificara incorrectamente el teorema. La versión de Maxwell no fue presentada hasta 1878, pero Watson reconoce que tuvo acceso a las notas de éste (*op. cit.*, pág. iv). El artículo es «On Boltzmann's Theorem on the Average Distribution of Energy in a System of Material Points», *Trans. Cambridge Phil. Soc.*, 12 (1871-79), 547-570; *Scientific Papers of James Clerk Maxwell*, ed. W. D. Niven, 2 vols. (Cambridge, 1890), II, 713-741.
 39. *Gasttheorie*, I (Boltzmann, 1896b), 40; BB, 56. El teorema se expone en la pág. 27; BB, 46.
 40. (Boltzmann, 1877b), pág. 374; II, 165. La primera oración, como tantas otras cosas en la introducción de Boltzmann, pretende demostrar que había

concebido la idea de calcular la probabilidad de estados antes de que la publicara O. E. Meyer.

41. *Ibid.*, págs. 406-408; II, 196-198.
42. *Ibid.*, pág. 408; II, 197.
43. Sobre este tema véase *La Théorie physique* (Dugas, 1959) y otras fuentes citadas en la nota 40 de «Boltzmann's Statistical Ideas» (Klein, 1973). La relación entre lo continuo y lo discreto en el pensamiento físico de Boltzmann necesita un estudio más profundo, pero éste no es el lugar para hacerlo. Los interesados en el tema deberían, sin embargo, advertir una simplificación notacional introducida antes sin comentarios. Aunque Boltzmann escribe integrales de la función de distribución con límites infinitos, sólo utiliza sumas finitas. Aquí he dejado que la restricción sobre la energía total elimine los términos adicionales.
44. G. H. Bryan, «Report on the Present State of our Knowledge of Thermodynamics. Part II.—The Laws of Distribution of Energy and their Limitations», *Report of the British Association*, 1894, págs. 64-102.
45. Sobre el reconocimiento de Boltzmann de esta deuda, véase por ejemplo *Gasttheorie*, I (Boltzmann, 1896b), vi, 20n; BB, 22, 40n.
46. Aparte de Boltzmann, los participantes en la polémica de *Nature* eran: Bryan, Burbury, Culverwell, Fitzgerald, Larmor, Schuster y Watson. Sus cartas son fáciles de identificar en los índices de los volúmenes 50-52. «Randomness and Irreversibility» (Brush, 1974) da una descripción más completa del debate.
47. E. P. Culverwell, «Dr. Watson's Proof of Boltzmann's Theorem on Permanence of Distributions», *Nature*, 50 (1894), 617.
48. S. H. Burbury, «Boltzmann's Minimum Function» y «The Kinetic Theory of Gases», *Nature*, 51 (1894-95), 78, 175 y sig. El objetivo de Burbury es refutar la paradoja de Loschmidt. Subraya, por tanto, que la Condición A no es válida para el movimiento invertido.
49. Ludwig Boltzmann, «On Certain Questions of the Theory of Gases», *Nature*, 51 (1894-95), 413-415; III, 535-544. La cita, en la que he invertido el orden de las dos oraciones, está en la pág. 415.
50. G. R. Kirchhoff, *Vorlesungen über die Theorie der Wärme*, vol. 4 de Kirchhoff, *Vorlesungen über mathematische Physik* (Leipzig, 1877-94).
51. Ludwig Boltzmann, «Über den Beweis des Maxwell'schen Geschwindigkeitsverteilungsgesetzes unter Gasmolekülen», *Münchener Ber.*, 24 (1894), 207-210; *Ann. d. Phys.*, 53 (1894), 955-958; III, 528-531.
52. Obsérvese que la crítica de Boltzmann no es del todo correcta. Incluso al estudiar choques directos, Kirchhoff selecciona un par especial de moléculas, es decir un par que en breve experimentará un choque. Pero el problema de la correlación entre las coordenadas de moléculas que acaban de chocar es, no obstante, real.
53. Max Planck: «Über den Beweis des Maxwell'schen Geschwindigkeitsverteilungsgesetzes unter Gasmolekülen», *Münchener Ber.*, 24 (1894), 391-394; *Ann. d. Phys.*, 55 (1895), 220-222; I, 442-444.
54. Ludwig Boltzmann, «Nochmals das Maxwell'sche Verteilungsgesetz der Geschwindigkeiten», *Münchener Ber.*, 25 (1895), 25-26; III, 532-534.

- Boltzmann examina también con interés el argumento de Planck en *Gastheorie*, I (Boltzmann, 1896b), 44-45; BB, 59-60.
55. La probabilidad de que Boltzmann hubiese visto claro este punto aumenta por la insistencia de Burbury en que la Condición A es inaplicable al movimiento inverso (*supra*, n. 48).
56. Ludwig Boltzmann, «Nochmals das Maxwellsche Verteilungsgesetz der Geschwindigkeiten», *Ann. d. Phys.*, 55 (1895), 223 y sig.; III, 532-534. Esta última reproduce el texto de la versión original, colocando la porción revisada del texto en una nota a pie de página.
- †57. Ludwig Boltzmann, «On the Minimum Theorem in the Theory of Gases», *Nature*, 52 (1895), 221; III, 546. La importancia de que el recorrido molecular medio sea muy largo comparado con la distancia intermolecular también se reconoce en las páginas finales de (Boltzmann, 1878). Boltzmann contesta allí a la observación de Loschmidt de que el número de colisiones no será proporcional a ff_1 a menos que la energía de las moléculas en $d\omega$ y $d\omega_1$ sea independiente. Las funciones f y f_1 se refieren a dos clases diferentes de moléculas y dependen tanto de la posición como de la velocidad. La cuestión de la independencia estriba en si, dentro de una celda dada del espacio de posiciones, la energía de una de las clases de moléculas puede ser especialmente grande sin necesitar (por conductividad térmica, por ejemplo) que la energía de la otra clase tenga un valor correspondientemente alto. El debate de 1878 cabe distinguirlo del que acabamos de citar por la ausencia de toda referencia a probabilidades; la «independencia» no parece que sea siquiera independencia estadística. Al parecer, allí se trata de si el valor real de la energía de una clase de molécula es o no una función del valor real de la energía de la otra. En estas condiciones, no se plantea para nada el *status* especial de las colisiones inversas ni consideraciones probabilísticas afines.
58. Es posible, claro está, que la cita anterior fuese escrita después que los correspondientes pasajes en la *Teoría de los gases* y que represente un paso más avanzado. En ese caso, no parece que el establecer el orden de composición influya para nada.
59. *Gastheorie*, I (Boltzmann, 1896b), 20; BB, 40.
60. Max Planck: «Über irreversible Strahlungsvorgänge», *Ann. d. Phys.*, 1 (1900), 69-122; I, 614-667. La cita aparece en la pág. 75; I, 620.
61. *Gastheorie*, I (Boltzmann, 1896b), 21; BB, 40 y sig.
62. *Ibid.*, págs. 21-22; BB, 41. Debido a su importancia y oscuridad, he vertido literalmente la última frase: «Auch Kirchhoff steckt die Annahme, dass der Zustand molekular-ungeordnet sei, schon in die Definition des Wahrscheinlichkeitsbegriffs.» A mi entender, Boltzmann quiere decir que para Kirchhoff el desorden molecular es consecuencia de la propia naturaleza de la probabilidad. Obsérvese también que Boltzmann, habiendo interpretado a Kirchhoff de esta manera, parece ahora aprobar su derivación.
63. *Ibid.*, pág. 23; BB, 42. Las cursivas son mías. La frase sustituida por una elipsis prohíbe el orden molar, pero esa es la parte de la hipótesis que Boltzmann no necesitará ya en lo sucesivo.
64. Véanse, por ejemplo, los comentarios sobre el desorden molecular en «Randomness and Irreversibility» (Brush, 1974).

- 65 Véase la última de las citas extensas hechas anteriormente, así como las de *Teoría de los gases* en la primera sección de este capítulo
- 66 Ludwig Boltzmann, *Vorlesungen über Gastheorie, II Theil Theorie van der Waals', Gase mit zusammengesetzten Molekullen, Gasdissociation, Schlussbemerkungen* (Leipzig, 1898), pág 259, BB, 448 Todo el último capítulo del volumen muestra el cambio de posición de Boltzmann No hay duda de que ese cambio no se debió sólo a los sucesos descritos anteriormente, sino también a su encuentro con Zermelo y la paradoja de recurrencia en 1896
- 67 S H Burbury, *A Treatise on the Kinetic Theory of Gases* (Cambridge, 1899), pág 33, y cf pág 10n
- 68 S H Burbury, «On the Conditions necessary for Equipartition of Energy (Note on Mr Jeans's Paper, *Phil Mag November 1902*)», *Phil Mag*, 5 (1903), 134 y sig La referencia de Burbury es a J H Jeans, «On the Conditions Necessary for Equipartition of Energy», *Phil Mag*, 4 (1902), 585 596 Jeans invoca por primera vez el desorden molecular en la página 591, y de ahí en adelante subraya repetidas veces la necesidad de la hipótesis
- 69 J H Jeans, «The Kinetic Theory of Gases Developed from a New Stand point», *Phil Mag*, 5 (1903), 597 620 El análisis del desorden molecular aparece principalmente en las páginas 598 y sig, la cita es de las páginas 605 y sig
- 70 No he encontrado ninguna revisión actualizada del estado de estos problemas, pero un examen muy puntual de la situación dos décadas antes se encuentra en el cap 3 y Apéndice 1 (este último por G E Uhlenbeck) de Mark Kac, *Probability and Related Topics in Physical Science* (Londres y Nueva York, 1959) Nótese en especial el estudio de la propagación temporal de la «propiedad de Boltzmann» en las págs 112 y sig Las primeras páginas de R Brout, «Statistical Mechanics of Irreversible Processes, Part VIII Boltzmann Equation», *Physica*, 22 (1956), 509 524, proporcionan acceso a la bibliografía inmediatamente anterior y conduce indirectamente a un artículo que expone una etapa previa importante R Peterls, «Zur kinetischen Theorie der Wärmeleitung in Kristallen», *Ann d Phys*, 3 (1929), 1055 1101
- †71 La siguiente cita de una Bakerian Lecture de 1909 hace al caso «El motivo de la presente digresión es la convicción expresada al comienzo que el método estadístico, en la forma [combinatoria] de Boltzmann, tiene de algún modo que contener la clave de la situación, sin que exista ningún otro modo de tratamiento que sea suficientemente general El autor se ha atenido a esta creencia, con medios de justificación sólo parciales, desde que en 1902 [sic] apareció el temprano artículo de Planck que extendió este método a la radiación» J Larmor, «The Statistical and Thermodynamical Relations of Radiant Energy», *Proc Roy Soc London*, 83 (1909 10), 82 95, *Mathematical and Physical Papers*, 2 vols (Cambridge, 1929), II, 396 412 Acerca de la cita véase pág 95, 412

No hay duda de que la posición cada vez más central que ocupó el cálculo de probabilidades en la física estadística desde 1910 aproximadamente no se debe sólo al interés en la obra de Planck La influyente *Dyna*

mical Theory of Gases (Cambridge, 1904) de Jeans, si bien no trata la entropía en términos combinatorios, hace abundante uso de la teoría de probabilidades. El intento de comprender el efecto del empleo por Gibbs de la teoría de errores en sus *Elementary Principles in Statistical Mechanics* (Nueva York y Londres, 1902) puede que también desempeñara un papel. Todo este tema requiere investigaciones más profundas.

- 72 (Boltzmann, 1878, 1879, 1880, 1881, 1883) Estos artículos pueden localizarse en la bibliografía.
- 73 «Report on Our Knowledge of Thermodynamics» (Bryan, 1894), páginas 91-95. Bryan relaciona efectivamente el análisis combinatorio de Boltzmann con la función H , pero para él y para otros físicos británicos H es la «función de mínimo de Boltzmann», no la entropía. Es decir, la consideran como un componente matemático de una demostración de que la distribución de Maxwell es el único estado de equilibrio posible.
- El grado de separación entre el enfoque mecánico de la teoría de los gases y el probabilístico viene indicado por el contexto dentro del cual Bryan utiliza el trabajo combinatorio de Boltzmann. Aparece en la sección final del Informe, titulada «The Boltzmann Maxwell Law Considered in Relation to Other Theories» [«La ley de Boltzmann Maxwell considerada en relación con otras teorías»]. La primera subsección es «The Connection with the Theory of Probability» [«La conexión con la teoría de la probabilidad»], y el primer punto que se examina es el artículo de 1877 de Boltzmann.
- 74 William Thomson, «The Kinetic Theory of the Dissipation of Energy», *Proc Fdnburgh*, 8 (1872-74), 325-334, *Mathematical and Physical Papers*, vol 5 (Cambridge, 1911), págs 11-20, *Kinetic Theory*, II, 176-187.
- 75 S. H. Burbury, «On the Law of Distribution of Energy», *Phil Mag*, 37 (1894), 143-158.
- 76 «Kinetic Theory from a New Standpoint» (Jeans, 1903). Un comentario de Jeans en su *Dynamical Theory of Gases*, publicada al año siguiente, indica que lo que él pensaba que era nuevo es el empleo de la teoría de la probabilidad. En el prefacio matiza su afirmación, diciendo que aunque Kirchhoff y Meyer anticiparon el método, la demostración es suya. Es curioso que Jeans no cite aquí a Boltzmann.

Notas al capítulo 3

- 1 Max Planck, «Über irreversible Strahlungsvorgänge Erste Mittheilung», *Berl Ber*, 1897, págs 57-68, I, 493-504. «Zweite Mittheilung», *ibid*, 715-717, I, 505-507. «Dritte Mittheilung», *ibid*, págs 1122-1145, I, 508-531. «Vierte Mittheilung», *Berl Ber*, 1898, págs 449-476, I, 532-559. «Funfte Mittheilung (Schluss)», *Berl Ber*, 1899, págs 440-480, I, 560-600. En lo sucesivo las citaremos por su posición en la serie, es decir, «Dritte Mittheilung» etc. A principios de 1900 Planck publicó un artículo resumen (gran parte de él era en realidad una reimpresión literal de su «Funfte Mittheilung») con el mismo título «Über irreversible Strahlungsvorgänge», *Ann d Phys*, 1 (1900), 69-122, I, 614-667. En lo suce

- sivo lo citaremos como «Strahlungsvorgänge». Estos artículos también se examinan en Hans Kangro, *Vorgeschichte des Planckschen Strahlungsgesetzes* (Wiesbaden, 1970), págs. 125-148.
2. Acerca de referencias explícitas de Planck a estos objetivos, véanse páginas 47-49, *supra*.
 3. «Erste Mittheilung» (Planck, 1897a), 57 y sig.; I, 493 y sig.
 4. *Vid. supra*, pág. 48.
 5. El material que sigue está extraído íntegro de «Dritte Mittheilung» (Planck, 1897d).
 6. *Ibid.*, pág. 1131; I, 517.
 7. *Ibid.*, pág. 1132; I, 518. Véase también pág. 1145; I, 531.
 8. *Ibid.*, pág. 1145; I, 531.
 9. *Ibid.*
 10. Ludwig Boltzmann, «Über irreversible Strahlungsvorgänge», *Berl. Ber.*, 1897, págs. 660-662; III, 615-617.
 11. «Zweite Mittheilung» (Planck, 1897b), pág. 715; I, 505.
 12. Para el reconocimiento de Planck, véase el final del capítulo.
 13. «Vierte Mittheilung» (Planck, 1898), págs. 449 y sig.; I, 532 y sig.
 14. *Ibid.*, pág. 451; I, 534.
 15. Aunque el argumento que sigue está todo él en la cuarta entrega de Planck, mi descripción se ciñe a la descripción más sistemática de la quinta. Obsérvese, en particular, que la transición de series de Fourier a integrales de Fourier aparece por primera vez en esa última.
 16. Las intensidades de buen comportamiento son para Planck aquellas que sólo varían con el tiempo durante períodos que son largos en comparación con el período natural del resonador. Si se cumple esta condición, entonces los integrandos de las ecuaciones (6) y (8) sólo pueden contribuir significativamente para $\mu \ll \nu_0$. Esta restricción, que pronto sería reemplazada por otra más fuerte (la radiación natural), es necesaria para permitir el proceso de promediación que interviene entre la ecuación (5) y las ecuaciones (6) y (7).
- †17. Planck adopta aquí, sin mencionarlo, una especialización muy notable de su tratamiento. Probable subproducto de ello es el que no advirtiera un defecto fundamental que examinaremos al principio de la Parte Dos. El campo y la intensidad definidos por las ecuaciones (6) y (7) contienen un gran número de frecuencias. En virtud de la condición especificada en la nota anterior, se exige que las C_ν sean despreciables para frecuencias muy bajas, pero por lo demás no pesa sobre ellas ninguna restricción. Así pues, un tratamiento más general que el de Planck emplearía un resonador analizador sintonizado a una frecuencia ν' que podría ser variada independientemente de la frecuencia ν_0 del resonador de la cavidad. Planck, sin embargo, sólo se propone determinar de qué manera el resonador de la cavidad intercambia energía con el campo (no con resonadores de frecuencias vecinas en el campo). Dado que ese intercambio está mediado completamente por frecuencias muy próximas a ν_0 y dado que un resonador analizador con $\rho \gg \sigma$ y $\nu = \nu_0$ interacciona con una gama de frecuencias más ancha que la que afecta al resonador de la cavidad, Planck sólo considera este caso. De ahí que las ecuaciones (13), que Planck emplea para definir

la radiación natural, sólo puedan utilizarse para determinar las C_ν cuando ν es próxima a ν_0 .

18. Esta definición de δ_ν procede en realidad del resumen de Planck de 1900 en los *Annalen* (Planck, 1900a), pág. 87; I, 570, y difiere ligeramente de la definición que Planck había dado en su quinta entrega. En una nota adjunta, Planck agradece a Boltzmann el haberle señalado el desliz matemático, lo cual indica que Boltzmann seguía muy de cerca los trabajos de Planck. De esta definición se sigue que $(2/\rho\nu_0) \int \text{sen}^2 \delta \, d\nu = 1$, relación que elimina casi toda la dependencia de J_0 respecto de la anchura de banda del resonador analizador. Por eso, el parámetro ρ desaparece regularmente de los resultados de las derivaciones de Planck que examinamos más adelante.
19. «Fünfte Mittheilung» (Planck, 1899), págs. 452 y sig.; I, 572 y sig. Véase también «Vierte Mittheilung» (Planck, 1898), págs. 468 y sig., 473 y sig.; I, 551 y sig., 556 y sig. La afirmación final parece sugerir que la radiación natural está definida por la ecuación (14). Pero esa restricción no es lo bastante fuerte para permitir las transformaciones que conducen de la ecuación (17) a la siguiente.
20. «Fünfte Mittheilung» (Planck, 1899), págs. 453 y sig.; I, 573 y sig. El esquema que sigue está tomado principalmente de su última entrega de 1899. Planck había demostrado también la irreversibilidad en la «Vierte Mittheilung» del año anterior, pero de manera mucho más torpe. Las diferencias entre los dos tratamientos —con una sola excepción, que veremos más adelante— no hacen aquí al caso.
21. Al yuxtaponer de esta manera las distintas partes del desperdigado argumento de Planck, se echa de ver que las primeras no tienen ninguna función lógica. Quiere decirse que Planck no tuvo por qué haber obtenido una fórmula para E_f , la tasa de absorción de energía. En lugar de eso pudo haber calculado directamente la forma $(dU_0/dt) + 2\nu_0\sigma U_0$, sin hacer referencia a su significado físico. Pero al parecer fue el significado físico lo que le indujo a experimentar con esa forma.
22. «Vierte Mittheilung» (Planck, 1898), pág. 471; I, 554.
23. La división de la radiación en ondas esféricas entrantes y salientes desempeña un papel fundamental en el tratamiento que da Planck a la radiación en su cuarta entrega; pero por lo demás no hace aquí al caso.
24. «Fünfte Mittheilung» (Planck, 1899), pág. 465; I, 585.
25. *Ibid.*, pág. 473; I, 593; las cursivas son mías. Los anteriores comentarios de Wien sobre el problema especial de relacionar temperatura y entropía en el caso de la radiación están recogidos en (Kangro, 1970), pág. 107.
26. El supuesto parece totalmente gratuito, y el hecho de que Planck lo haga vuelve a subrayar hasta qué punto seguía fielmente a Boltzmann. Si se lograra demostrar que S_t es única, entonces su máximo determinaría necesariamente el estado de equilibrio. Pero la entropía termodinámica, que sólo está definida en el equilibrio, podría ser una función completamente distinta.
27. «Fünfte Mittheilung» (Planck, 1899), págs. 476 y sig.; I, 596 y sig. El párrafo entre corchetes parafrasea las partes interesantes del texto de Planck.

28. Max Planck, «Entropie und Temperatur strahlender Wärme», *Ann. d. Phys.*, 1 (1900), 719-737; I, 668-686. La ley del desplazamiento aplicada a resonadores se introduce como de pasada en una nota de la última página.
29. «Fünfte Mittheilung» (Planck, 1899), pág. 479; I, 599. En 1901 Planck reconoció que la constante a no es, en realidad, absoluta, sino que depende de las unidades elegidas para medir la temperatura. Véase su «Über die Verteilung der Energie zwischen Aether und Materie», *Arch. Néerland.*, 6 (1901), págs. 55-66; *Ann. d. Phys.*, 9 (1902), 629-641; I, 731-757.
- †30. La probable importancia que tuvo para Planck su descubrimiento de un sistema de unidades naturales absolutas fue señalada por primera vez en (Klein, 1965, n. 13; y también 1966, págs. 26 y sig.) con una nota de agradecimiento a Joseph Agassi. Posteriormente (Hermann, 1969, páginas 19, 28, 30; y también 1973b, págs. 29 y sig.), ha subrayado lo mismo, pero cargando demasiado las tintas. Hermann, quien describe las dos constantes de radiación de la quinta entrega de Planck como h y k , sugiere que el 18 de mayo de 1899 cabría describirlo como «el "nacimiento de la teoría cuántica"», y dice que el surgimiento de h en 1899 puede que sea lo que Planck describiera a su hijo como «el mayor descubrimiento desde Copérnico». Pero es la labor de Kirchhoff, no la de Planck, sobre la que se basa la afirmación de este último de que las constantes a y b son absolutas. Exactamente lo mismo podría haber reivindicado Wien, y con igual justicia, para las constantes de la ley que propuso en 1896. (El hecho de que la ley de Wien sea idéntica a la de Planck hace que la afirmación sea obvia, pero lo mismo hubiesen servido muchas otras formas en las que interviniesen dos parámetros disponibles.)
- Planck se sintió indudablemente complacido cuando advirtió la característica especial de las constantes de la ley de Wien. Es de suponer que el hecho de que su propia teoría permitiera derivar una ley que contenía esas dos constantes redoblará su confianza en lo que había hecho. Pero las constantes a y b de su teoría eran viejas, y esa característica especial que fue él quien primero advirtió no dependía para nada de la teoría que había elaborado. Su importantísima contribución al *status* de las constantes no llegó hasta diciembre de 1900, cuando escribió h/k en lugar de a y relacionó k con la definición combinatoria de Boltzmann de la entropía. Antes de esa fecha, y aunque la constante de amplitud b de su artículo de 1899 era en muchos aspectos la misma que la constante de amplitud b de diciembre de 1900 (Planck da un valor de $6,885 \cdot 10^{-27}$ erg · seg. para la primera, $6,55 \cdot 10^{-27}$ erg · seg para la segunda; la discrepancia se debe a la diferencia entre las fórmulas de distribución utilizadas en el ajuste de curvas), la a de Planck no era la constante k de Boltzmann.
31. «Strahlungsvorgänge» (Planck, 1900a), pág. 75; I, 620.
- †32. Teniendo en cuenta que Planck había rechazado públicamente repetidas veces el enfoque de Boltzmann desde 1881, no tuvo que resultarle fácil capitular públicamente. Sólo un hombre de su integridad podía manejar la situación tan de frente como él lo hizo. Pero esa retirada no parece que eliminase su sentimiento de que se había portado mal con Boltzmann, y hay signos de que esa pena le duró hasta el final de su vida. Hacia finales

de 1901 parece ser que Planck era consciente de que su reputación iría permanentemente ligada a la teoría del cuerpo negro, y sus contribuciones a ella se basaban, tanto globalmente como en detalles importantes, en la obra de Boltzmann. El suicidio de Boltzmann en 1906 tuvo por fuerza que agudizar ese sentimiento suyo, ligado a la complejidad de su posición (que para él sería complejidad moral). John T. Blackmore (Ernst Mach (Berkeley, 1972), págs. 217-222) ha sugerido hace poco que el famoso y poco característico ataque de Planck contra Mach en 1908 tuvo que nacer en parte de la necesidad de un chivo expiatorio; el momento en que se desata el ataque de Planck, quince meses después de la muerte de Boltzmann, aumenta aún más la ya grande verosimilitud de la hipótesis. Es muy posible que los a menudo citados comentarios de Planck (véase Blackmore, *loc. cit.*) sobre la medida en que había sido seguidor de Mach al principio de su carrera haya que leerlos con el mismo trasfondo, porque pasajes como los que hemos citado en las páginas 41-43 no se conjugan fácilmente con el hecho de que hubiese adoptado una posición positivista que luego abandonó. Aunque los recuerdos autobiográficos de Planck son excepcionalmente fiables en la mayoría de los temas, los comentarios que atañen directa o indirectamente a su relación con Boltzmann hay que leerlos con sumo cuidado. La insistencia de Planck, por ejemplo, en que su intento de convencer a los físicos de la independencia e importancia del segundo principio fracasó estrepitosamente, parece excesiva; el hecho de que luego, sin motivo claro, atribuya a Boltzmann el haber conseguido esa empresa indica un fuerte y atormentado sentimiento de deuda (*Wissenschaftliche Selbstbiographie* (Planck, 1948), págs. 192 y sig.; III, 386 y sig.; trad. de Gaynor, págs. 30 y sig.).

Notas al capítulo 4

1. Una de las exposiciones precursoras —y que aún sigue siendo la obra clásica en este campo— del trabajo de Planck durante e inmediatamente después de 1900 es M. J. Klein, «Max Planck and the Beginnings of Quantum Theory», *Archive for History of Exact Sciences*, 1 (1962), 459-479, complementado por su «Thermodynamics and Quanta in Planck's Work», *Physics Today*, 19, No. 11 (1966), 23-32. En Hans Kangro, *Vorgeschichte des Planckschen Strahlungsgesetzes* (Wiesbaden, 1970), cap. 8, se contienen muchos detalles adicionales importantes. Mi exposición de este período crucial debe mucho a estas obras, de las cuales sólo se aparta —fuera de cuestiones de acento y de detalle— en el análisis de las primeras derivaciones combinatorias de Planck.
2. Los comentarios de Planck sobre su futuro artículo pertenecen a una extensa contribución al debate sobre dos artículos de Thiesen y de Lummer y Pringsheim, que examinaremos más adelante. El informe de esa contribución deja entrever que fue relativamente formal y que, por consiguiente, Planck conocía ya de antemano la esencia de uno o ambos artículos. El artículo de Planck es «Entropie und Temperatur strahlender

- Wärme», *Ann. d. Phys.*, 1 (1900), 719-737; I, 668-686. Para el informe de sus anteriores comentarios sobre él, véase (Planck, 1900b).
3. La lista de miembros de la Sociedad de Física aparecía anualmente en sus *Verhandlungen*.
 4. O. Lummer y E. Pringsheim, «Die Vertheilung der Energie im Spectrum des schwarzen Körpers», *Verh. d. D. Phys. Ges.*, 1 (1899), 23-41, cita de la pág. 36. (Kangro, 1970) proporciona mucha otra información sobre la evolución y transmisión de los resultados experimentales que llevaron a abandonar la ley de Wien.
 5. O. Lummer y E. Pringsheim, «Die Vertheilung der Energie im Spectrum des schwarzen Körpers und des blanken Platins», *Verh. d. D. Phys. Ges.*, 1 (1899), 215-235, citas de las págs. 223, 225.
 6. M. F. Thiesen, «Über das Gesetz der schwarzen Strahlung», *Verh. d. D. Phys. Ges.*, 2 (1900), 65-70.
 7. «Entropie und Temperatur» (Planck, 1900c), pág. 730n.; I, 679n. Obsérvese que el recurrir a argumentos basados en máximos locales le permite a Planck introducir una clase de funciones de entropía más amplia que la que había considerado el año anterior.
 - †8. La derivación que da Planck de la ecuación (3) se basa en ciertos aspectos de sus anteriores artículos —que no hemos tratado aquí. Para captar su estructura, supongamos —cosa que no hace Planck— que el campo que rodea al resonador tiene simetría esférica y que la polarización puede despreciarse (cosa que no cabría hacer en un tratamiento más riguroso). Por el argumento que sigue inmediatamente a la ecuación (3-19), tenemos entonces que $u_0 = 3J_0/4\pi$, donde u_0 es la densidad de energía radiante a frecuencias próximas a ν_0 y donde J_0 es el valor medio cuadrático del campo eléctrico paralelo al eje del resonador. Además, en virtud de la ecuación (1-1), $u_0 = (4\pi/c)K_0$, donde K_0 es la intensidad, en ergios/cm², de la radiación de frecuencia ν_0 que incide sobre el resonador. Suprimiendo el subíndice cero, la ecuación (3-19) puede, por tanto, reescribirse en la forma: $(dU/dt) + 2\sigma\nu U = (c^2\sigma/\nu)K$. El segundo término de la izquierda de esta ecuación es la tasa de emisión de energía por el resonador; el término de la derecha es su tasa de absorción.

Si nos limitamos al campo que incide sobre el resonador según un cono $d\Omega$ que forma un ángulo θ con su eje, la tasa de absorción de energía es $(3c^2\sigma/8\pi\nu)K \sin^2\theta d\Omega$. Por consiguiente, cabe imaginar el resonador como una superficie vertical absorbente de área δs y anchura de banda $\delta\nu$, donde $\delta s \delta\nu = 3c^2\sigma/8\pi\nu$. Como esta superficie emite energía a $d\Omega$ a una tasa de $(3\sigma\nu U/4\pi) \sin^2\theta d\Omega$, la intensidad del campo rerradiada normalmente al eje del cono tiene que ser $(2\nu^2/c^2)U \sin^2\theta$. A esto hay que añadir $K \cos^2\theta d\Omega$, la intensidad no absorbida del campo incidente, obteniendo así la intensidad neta de radiación que se aleja del resonador. Así pues, la diferencia entre las intensidades saliente y entrante viene dada por $\Delta K = [(2\nu^2/c^2)U - K] \sin^2\theta$. En el caso del problema presente —un campo en equilibrio y una energía del resonador que difiere del equilibrio en ΔU — la correspondiente relación es $\Delta K = (2\nu^2/c^2)\Delta U \sin^2\theta$. Estas relaciones son todas ellas casos especiales de las más generales que se dan en «Fünfte Mittheilung» (Planck, 1899), págs. 455-467; I, 575-587.

En el artículo que nos ocupa, Planck supone que la tasa L con que la radiación de frecuencia ν transporta entropía a través de la unidad de superficie perpendicular a la dirección de la radiación es una función de K solamente. Por tanto, la variación de L correspondiente al cambio ΔK en K es: $(\partial L/\partial K)(2\nu^2/c^2)\sin^2\theta\Delta U + \frac{1}{2}(\partial^2 L/\partial K^2)(4\nu^4/c^4)\sin^4\theta\Delta U^2$. Si, como Planck da por sentado, la sección eficaz del resonador para la entropía radiante es igual que la de la energía, entonces la tasa con que aporta entropía al campo mientras vuelve al equilibrio viene dada por $(3c^2\sigma/8\pi\nu)\int\Delta L d\Omega$. Análogamente, la tasa con que la entropía del resonador cambia durante el regreso al equilibrio es $(\partial S/\partial U)(dU/dt)$. La suma de estas expresiones es la tasa de cambio de la entropía total S_t , y puede calcularse desarrollando L y $(\partial S/\partial U)$ en serie de potencias alrededor de sus valores de equilibrio. Recordando que dS_t tiene que ser positiva para todo dU/dt y aplicando la ecuación (2) más la condición de equilibrio $L = (2\nu^2/c^2)S$, se sigue directamente la ecuación (3) de Planck.

9. «Entropie und Temperatur» (Planck, 1900c), pág. 720; I, 669.
10. O. Lummer y E. Pringsheim, «Über die Strahlung des schwarzen Körpers für lange Wellen», *Verh. d. D. Phys. Ges.*, 2 (1900), 163-180, citas de las págs. 163n., 171. Existe gran incertidumbre en torno a la fecha en que circuló por primera vez la información contenida en este artículo. La versión impresa señala que el artículo fue «Presentado en el congreso del 2 de febrero de 1900». Esa es la reunión en la que se leyó el artículo de Thiesen y en la que Planck describió su próxima derivación de la función de entropía que previamente había supuesto. La descripción impresa de esta reunión (nota 2, *supra*) indica que Lummer y Pringsheim presentaron efectivamente un artículo con un título como el que dimos antes, pero añadiendo «und des Platins» inmediatamente después de «Körpers». Parece ser, sin embargo, que ese artículo fue muy modificado antes de ir a la imprenta poco después ese mismo año. En una nota en la última página del artículo que examinamos a continuación, Planck dice que tanto sus propias contribuciones como las de Thiesen habían sido hechas antes de que Lummer y Pringsheim «extendieran sus mediciones a longitudes de onda mayores». La versión impresa del artículo que informa de esas mediciones fue paginada para encuadernar antes que las actas del último congreso de primavera de la Sociedad de Física el 19 de junio, pero antes que las del primero de otoño, el 10 de octubre; y una nota del impresor señala que se publicó por separado. Es probable que no apareciera hasta después del 18 de septiembre de 1900, fecha en que, según la nota a pie de página inicial, fueron presentados sus contenidos en la Naturforscherversammlung.
11. Max Planck, «Über eine Verbesserung der Wien'schen Spektralgleichung», *Verh. d. D. Phys. Ges.*, 2 (1900), 202-204; I, 687-689. Dado que el artículo es muy corto, no damos la localización exacta de las breves citas que siguen.
- †12. Las cursivas son mías. La frase que sigue a ésta va acompañada de una nota a pie de página en la que se dice que la ley del desplazamiento, aplicada a la entropía del resonador, exige que $S = \varphi(U/\nu)$. Las formas que

- toma S a frecuencias altas y a energías bajas tienen que ser, por tanto, iguales, y la primera se sabía ya que era la ley de Wien. El acento que pone Planck en este límite y en la sencillez de su nueva forma sugiere que estos criterios le proporcionaban toda la guía que necesitaba para adivinar con acierto la fórmula de $f(U)$. Pero hay otra posibilidad. El 7 de octubre de 1900, doce días antes de presentar por primera vez su nueva ley de distribución a la Sociedad de Física, Planck supo por Rubens de ciertas mediciones, aún no publicadas, que indicaban que por encima de 100°C la intensidad de las componentes de longitud de onda larga del espectro del cuerpo negro aumentaban linealmente con la temperatura (Kangro, 1970), págs. 200-206. Pero, como ya vimos antes, la intensidad de radiación es proporcional a la energía del correspondiente resonador, de manera que $U \propto T$ para temperaturas y energías altas. Dado que $\partial S/\partial U = 1/T$ por la termodinámica, $\partial^2 S/\partial U^2 \propto 1/U^2$ para altas energías. Esa relación pudo también haber llevado a Planck a la nueva forma de $f(U)$, y más tarde le atribuyó un papel esencial (*Selbstbiographie* (Planck, 1948), páginas 26 y sig.; III, 393 y sig.; trad. de Gaynor, págs. 39 y sig.).[†]
13. Max Planck, «Die Entstehung und bisherige Entwicklung der Quantentheorie», *Les Prix Nobel en 1919-1920* (Estocolmo, 1922), págs. 1-14; III, 121-134. La cita aparece en las págs. 5 y 125, respectivamente.
 14. Max Planck, «Über das Gesetz der Energieverteilung im Normalspectrum», *Ann. d. Phys.*, 4 (1901), 553-563; I, 717-727. Cita de la pág. 555; I, 719.
 15. «Wien'schen Spektralgleichung» (Planck, 1900d), pág. 203; I, 688.
 16. Otto Lummer, «Le rayonnement des corps noirs», *Rapports présentés au Congrès international de physique réuni à Paris en 1900* (Paris, 1900), vol. 2, págs. 41-99; cita de la pág. 92.
 17. Wilhelm Wien, «Les lois théoriques du rayonnement», *ibid.*, págs. 23-40; cita de la pág. 40. Como señala (Kangro, 1970), pág. 220, Planck cita tanto este comentario como el anterior en su (1901a), pág. 555; I, 719.
 18. Léon Rosenfeld, «La première phase de l'évolution de la théorie des quanta», *Osiris*, 2 (1936), 149-196. Aparte de su credibilidad intrínseca, la idea de Rosenfeld viene apoyada indirectamente por uno de los relatos autobiográficos de Planck «Zur Geschichte der Auffindung des physikalischen Wirkungsquantums», *Naturwissensch.*, 31 (1943), 153-159; III, 255-267. Véase en especial el comienzo de la Parte III.
 - †19. Con pocas excepciones, los historiadores, al examinar las primeras derivaciones que hizo Planck de su ley, emplean el símbolo W allí donde Planck utiliza normalmente R . Como al mismo tiempo siguen a Planck al escribir la relación de Boltzmann entre entropía y probabilidad en la forma $S = k \log W$, enmascaran un tanto el hecho de que la R de Planck pretende hacer las veces del número de permutaciones Z de Boltzmann. Ninguna de ellas da una probabilidad hasta ser renormalizada. Dado que el factor de normalización requerido es fijo en situaciones en las que el valor de Z o de R puede variar, y dado que por eso mismo sólo contribuye con una constante aditiva a la entropía, tanto Planck como Boltzmann lo ignoran. Boltzmann, sin embargo, sí menciona una vez su valor de pasada (véase su 1877b), pág. 391; II, 181, y resulta ser precisamente la forma combinatoria del miembro derecho de la ecuación (8), *infra*. Planck, por

otra parte, nunca calculó el factor de normalización de su problema (que era muy diferente; véase más adelante), sino que sencillamente supuso su existencia. De hecho, el factor de normalización que requiere su problema no es expresable, en general, en una forma cerrada sencilla. Su valor para casos especiales (resonadores en un número pequeño de períodos conmensurables) se puede calcular sin embargo directamente.

20. En sus dos antiguos artículos sobre la derivación de su ley de distribución (véase más adelante), Planck se limita a introducir la ecuación (8) con las siguientes palabras: «Según la teoría combinatoria [*Combinationslehre*], el número de todas las posibles complejiones es...», tratándola así como una fórmula *standard*. Es de presumir que lo fuese, porque no menciona ninguna fuente concreta, pero no he tenido acceso a los libros de texto necesarios para confirmarlo. Véase, sin embargo, E. Netto, «Kombinatorik», *Encyklopädie der mathematischen Wissenschaften*, Vol. 1, Pt. 1, ed. W. F. Meyer (Leipzig, 1898-1904), págs. 29-46. Completado en 1898, es el segundo artículo del primer volumen de la *Encyklopädie*, y en su primera página señala tres operaciones fundamentales (permutación, combinación y variación) junto con cuatro fórmulas *standard*. La última («combinación con repetición») es $(n + k - 1)!/k!(n - 1)!$. Aunque es probable que Planck dispusiese de alguna otra fuente, la posición de la fórmula en el artículo de Netto sugiere que no hubiese sido difícil encontrarla. Es claro que Planck también podría haber hallado la fórmula en Boltzmann (1877b), que él cita en otro contexto; pero su manera de introducirla hace que no sea probable. Además, Boltzmann la presenta no como una fórmula combinatoria en sí, sino como una suma de números de permutaciones.
21. Max Planck, «Zur Theorie des Gesetzes der Energievertheilung im Normalspectrum», *Verh. d. D. Phys. Ges.*, 2 (1900), 237-245; I, 698-706. La referencia al método alternativo está en la pág. 242; 703.
22. «Über das Gesetz» (Planck, 1901a).
23. H. A. Lorentz, «Alte und neue Fragen der Physik», *Phys. ZS.*, 11 (1910), 1234-1257; *Collected Papers*, Vol. 7 (La Haya, 1934), págs. 205-257. La derivación aparece en las págs. 1253-1257; págs. 248-257. Expreso mi gratitud a Mr. Allan Needell, de la Universidad Yale, por un intercambio epistolar que me ha ayudado a clarificar el análisis que sigue.
- †24. La versión más completa que dio Lorentz del argumento estudia de qué manera la energía total dada E_t puede distribuirse entre N resonadores y una colección de M moléculas que interactúan con ellos. Este problema permite determinar de qué manera E_t se divide entre los resonadores y las moléculas, demostrándose luego fácilmente que la energía del resonador tiene que distribuirse a su vez de la manera más probable. De ahí se sigue que si lo único que está en cuestión es la distribución entre los resonadores, pueden ignorarse las moléculas que les permiten intercambiar energía. Si la energía de prueba E distribuida entre los resonadores no resulta ser la fracción correcta de E_t , se ajusta simplemente el número de moléculas o resonadores. Planck, en su primera derivación, hace una observación parecida acerca de ajustar la energía de prueba E hasta que constituya la fracción correcta de E_t («Zur Theorie des Gesetzes» (Planck, 1900e), pág. 241; I, 702.

25. Obsérvese que la novedad es el tamaño fijo de los elementos ϵ , no su dependencia respecto de la frecuencia. El propio Boltzmann, como ya dijimos en el capítulo 2, había señalado que el tamaño del elemento de energía tiene que variar con la raíz cuadrada de la energía molecular para que la distribución de Maxwell resultase de su derivación combinatoria. Así pues, las consideraciones dimensionales, por sí solas, habrían sugerido a Planck que la dependencia respecto de la frecuencia tiene que ser lineal, aunque no parece que hiciera falta ninguna sugerencia de ese tipo.
26. «Zur Theorie des Gesetzes» (Planck, 1900e), págs. 239 y sig.; I, 700 y sig.
27. *Ibid.*, las cursivas son mías.
28. *Ibid.*, págs. 240 y sig.; I, 701 y sig. Esta es la primera vez que Planck utiliza el símbolo R en letras de molde. Obsérvese que aquí es igual a un producto de expresiones como la del miembro derecho de la ecuación (8). En el siguiente artículo de derivación de Planck se utilizará para una sola de esas expresiones.
29. *Ibid.*, pág. 241; I, 702. Al introducir el valor de k por primera vez, Planck lo enuncia sin agregar observación alguna; luego lo comenta extensamente al final del artículo (véase más adelante).
30. *Ibid.*, págs. 241 y sig. Las cursivas son mías.
31. Ludwig Boltzmann, «Über die Beziehung zwischen dem zweiten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie und der Wahrscheinlichkeitsrechnung respektive den Sätzen über das Wärmegleichgewicht», *Wiener Ber. II*, 76 (1877), págs. 373-435; II, 164-223. Acerca de la técnica de maximización, véanse págs. 386-396; II, 177-186. Este es, naturalmente, el artículo en el que Boltzmann expone en toda su extensión sus técnicas combinatorias; Planck lo cita repetidas veces tras utilizarlas.
32. A partir de las ecuaciones (1-1), la ley del desplazamiento puede escribirse en la forma $u_\nu \approx \nu^3/(v/T)$, o bien, con ayuda de la ecuación (3-19), $U_\nu = \nu g(v/T)$. De la última ecuación y de la definición termodinámica *standard* de la temperatura se sigue que $1/T = h(U_\nu/\nu) = \partial S/\partial U$. Integrando con respecto al único argumento U_ν/ν se obtiene la relación que figura más adelante en el texto.
33. Max Planck, *Vorlesungen über die Theorie der Wärmestrahlung* (Leipzig, 1906), págs. 148-153.
34. «Zur Theorie des Gesetzes» (Planck, 1900e), pág. 244; I, 705.
35. Max Planck, «Über die Elementarquanten der Materie und der Elektrizität», *Ann. d. Phys.*, 4 (1901), 564-566; I, 728-730.
36. Max Planck, «Über die Verteilung der Energie zwischen Aether und Materie», *Arch. Néerland.*, 6 (1901), 55-66; *Ann. d. Phys.*, 9 (1902), 629-641; I, 731-743.
37. Max Planck, «Über irreversible Strahlungsvorgänge. Fünfte Mittheilung (Schluss)», *Berl. Ber.*, 1899, págs. 440-480; I, 560-600. Los valores numéricos se dan en la última página.
38. «Über das Gesetz der schwarzen Strahlung» (Thiesen, 1900), pág. 67.
39. (Kangro, 1970), págs. 144-148, analiza con especial cuidado estos cambios de valor.
40. Boltzmann (1877b), pág. 428; II, 216. El primer capítulo de la *Teoría de los gases* de Boltzmann da una formulación parecida y más conveniente,

- pero Planck cita el artículo anterior. En su (1901b) Planck demuestra cómo transformar las fórmulas de Boltzmann en las suyas propias.
- †41. Rutherford y Geiger midieron en 1908 la carga electrónica determinando la tasa a que una desintegración de una partícula α transporta carga. Su valor no llegaba a ser un 1 % menor que el de Planck, sobre el cual les llamó la atención Sir Joseph Larmor mientras preparaban los resultados para su publicación. (Véase «Note by Professor E. Rutherford», *Naturwissensch.*, 17 (1929), 483, referencia por la cual estoy en deuda con J. L. Heilbron.) El físico R. W. Pohl (n. 1884), quien fue estudiante en Berlín desde 1904 y ayudante desde 1906, informó, durante una entrevista el 25 de junio de 1963, de una reacción que quizá fuese más típica. Preguntado acerca de qué recordaba de los debates sobre el cuanto durante sus primeros años en Berlín, Pohl dijo que sabía que Planck había determinado un nuevo valor para la carga electrónica y una nueva constante natural. (Estos aspectos de los primeros trabajos de Planck fueron los únicos que mencionó.) Pero Nernst, añadió, pensaba que todo el cálculo era demasiado hipotético y abstracto para tomarlo en serio, de manera que él, Pohl, había aceptado ese juicio. (Véanse págs. 9-10 de la entrevista en el Archive for History of Quantum Physics.)
42. Sobre la totalidad de este tema, véase Russell McCormach, «H. A. Lorentz and the Electromagnetic View of Nature», *Isis*, 61 (1970), 459-497.
43. Planck a Lorentz, 6 de diciembre de 1898: «Ich muss nun gestehen, dass mir die letzten Annahmen [un éter gravitatorio que es arrastrado por la tierra] sehr wenig plausibel erscheinen, da ich gar keine Veranlassung sehe, dem Lichtäther Eigenschaften beizulegen, welche die ponderable Materie besitzt, da er sich doch eben von der ponderablen Materie in den wesentlichsten Punkten unterscheidet.» La carta pertenece a la colección de manuscritos del Algemeen Rijksarchief, La Haya, Holanda. Sus distintas partes, un tanto dispersas, pueden hallarse en la primera bobina del microfilme de la correspondencia de Lorentz, depositado en el Archive for History of Quantum Physics. Agradezco a Russell McCormach el haberme llamado la atención sobre esta primera correspondencia. Parte del contexto lo da E. T. Whittaker, *History of the Theories of Aether and Electricity: The Classical Phase*, ed. rev. y aum. (Edimburgo, Londres, etc., 1951), página 387, cuya referencia le debo a John Stachel.
- †44. Esta historia tan difundida (incluida la comparación con Newton) la narró Erwin Planck al filósofo Bernard Bavink. Este se la repitió a Arnold Sommerfeld, quien la incluyó en una alocución en memoria de Planck en el congreso de la Sociedad de Física en noviembre de 1947 (*Ann. d. Phys.*, 3 [1948], 3-6). Armin Hermann, en su *Max Planck in Selbstzeugnissen und Bilddokumenten* (Hamburgo, 1973), pág. 29, ha aportado recientemente pruebas mucho más fehacientes de que efectivamente hubo algún episodio de ese tipo. Hermann, tras haberse mostrado escéptico, en anteriores publicaciones, sobre esa anécdota, recibió en junio de 1972 una carta de R. W. Pohl, buen amigo de Erwin, en la que decía: «En uno de nuestros paseos en barca, Erwin me dijo espontáneamente, “Mi padre sabía, según sus propias palabras, que su descubrimiento de la nueva constante natural tenía la misma importancia que el de Copérnico”. Por eso, tras

la muerte de Planck, me ocupé de que en la lápida se grabara la constante con su valor numérico.» Aunque la justeza de asociar la memoria de Planck con h está fuera de toda duda, no deja de ser irónico que su alegría (hacia finales del siglo pasado y principios de éste) proviniera más bien de la constante k .

Notas al capítulo 5

1. Las principales pruebas experimentales de la ley de Planck se citan en Max Jammer, *The Conceptual Development of Quantum Mechanics* (Nueva York, St. Louis, etc., 1966), pág. 23.
2. Max Planck, «Über irreversible Strahlungsvorgänge (Nachtrag)», *Ann. d. Phys.*, 6 (1901), 818-831; I, 744-757.
3. *Ibid.*, págs. 820 y sig.; I, 746 y sig.
4. *Vid. supra*, págs. 124-25.
5. Max Planck, «Zur Theorie des Gesetzes der Energievertheilung im Normalspectrum», *Verh. d. D. Phys. Ges.*, 2 (1900), 237-245; I, 698-706. La cita, a la que hemos añadido las cursivas, está en las dos primeras páginas.
6. Max Planck, «Über das Gesetz der Energievertheilung im Normalspectrum», *Ann. d. Phys.*, 4 (1901), 553-563; I, 717-727. Cita de la pág. 556; I, 720.
7. *Vorlesungen über die Theorie der Wärmestrahlung* (Planck, 1906a), páginas 149 y sig.
- †8. El argumento de Planck no depende en principio de que supiese o no cómo tomar los promedios temporales. Pero el caso es que sí lo sabe, y se toma la molestia de demostrárselo a los lectores. Como veremos más adelante, los pasajes en que lo hace figuran entre los eliminados de todas las ediciones posteriores del libro. Obsérvese asimismo que Planck no hace intención de demostrar la equivalencia entre la media espacial y la temporal. Este problema de equivalencia tiene una larga historia previa en la mecánica estadística, sobre todo en conexión con el teorema de equipartición. (Véase también la nota 16, *infra*.)
9. «Zur Theorie des Gesetzes» (Planck, 1900e), pág. 238; I, 699.
10. *Ibid.*, págs. 242 y sig.; I, 703 y sig.
11. «Über das Gesetz» (Planck, 1901a), pág. 558; I, 722. Para el contexto de la cita de Kries, véase la nota 15, *infra*.
12. *Vid. supra*, págs. 87 y sig.
13. *Vid. supra*, págs. 105 y sig.
14. *Vid. supra*, págs. 76-79.
- †15. Que la información sobre «la naturaleza especial de las vibraciones del resonador» tiene que ser información sobre la probabilidad relativa de diversos tipos de vibración lo indica la cita que hace Planck de Kries. En el texto de Planck la cita resulta demasiado críptica, pero una nota a pie de página remite directamente a la pág. 36 de J. von Kries, *Die Principien der Wahrscheinlichkeitsrechnung* (Freiburg, 1886). La cita de Planck está tomada de un capítulo titulado «Die Aufstellung gleichberechtigter Annahmen», aproximadamente «El establecimiento de hipótesis igualmente justi-

ficadas», y la frase citada procede de un teorema que afirma que: «la probabilidad numérica relativa de hipótesis es especificable cuando abarcan regiones elementales indistinguibles y comparables en su magnitud». El original alemán —«Annahmen in einem zahlenmässig angebbaren Wahrscheinlichkeitsverhältnis stehen, wenn sie indifferente und ihrer Größe nach vergleichbare ursprüngliche Spielräume umfassen»— apenas es más claro, pero su referencia al cálculo de probabilidades relativas es inequívoca.

- †16. El hecho de que Planck abandone toda referencia a una justificación teórica de la elección de elementos equiprobables en el caso de los gases es un tanto desconcertante, pero las siguientes consideraciones proporcionan al menos una explicación parcial. En las *Lecciones*, donde Planck detalla todos los argumentos que utiliza, cualquier referencia al teorema de Liouville habría aumentado considerablemente —y en aspectos que por lo demás no interesaban— la longitud y complejidad del texto. En cualquier caso, un tratamiento plenamente responsable tendría que haber analizado dos conjuntos de dudas acerca de la pertinencia del argumento de Boltzmann. En primer lugar, como ya vimos en el capítulo 2, Boltzmann había demostrado, como mucho, que volúmenes iguales del espacio fásico son equiprobables para moléculas que interactúan con centros de dispersión fijos pero no unas con otras. Además, la demostración incluso de ese teorema restringido no podía realizarse sin recurrir a alguna forma de hipótesis ergódica o similar, como por ejemplo la hipótesis de que la energía es la única constante del movimiento de un gas. Pero el papel de las hipótesis ergódicas —aunque habían sido introducidas en los años setenta por Boltzmann y Maxwell, y ambos dos tenían reservas acerca de su validez— no estaba bien estudiado ni generalmente reconocido hasta publicarse el famoso artículo enciclopédico de Ehrenfest «Begriffliche Grundlagen der statistischen Auffassung in der Mechanik», en 1912 (Ehrenfest, 1912). El tema fue especialmente polémico en la primera década del siglo, debido a la íntima asociación entre ergodicidad y equipartición y a las dudas que proyectaron sobre esta última las mediciones del calor específico de gases. (Para citas e información adicional sobre este complejo tema, véase S. G. Brush, «Foundations of Statistical Mechanics, 1845-1915», *Archive for History of Exact Sciences*, 4 [1967], 145-183, sobre todo §§ 8-10.) Sólo conozco tres intentos, antes de 1906, de justificar la elección de elementos equiprobables: (Boltzmann, 1877b y 1896b), examinados en el capítulo 2, *supra*; (Einstein, 1902b y 1903), examinados en el capítulo 7, *infra*; y el capítulo 3 de J. H. Jeans, *Dynamical Theory of Gases* (Cambridge, 1904). Jeans no advierte que en ausencia de una hipótesis ergódica la selección de una distribución estacionaria es arbitraria.
17. *Wärmestrahlung* (Planck, 1906a), pág. 129.
18. *Ibid.*, pág. 131. Planck deduce en el capítulo 5 las condiciones de contorno especiales requeridas.
19. *Ibid.*, pág. 132.
20. *Ibid.*, pág. 134.
21. *Ibid.*, pág. 135, las cursivas son mías.
22. *Ibid.*, págs. 137 y sigs.; las cursivas son mías.

23. *Ibid.*, pág. 132.
24. Acerca de las descripciones autobiográficas de Planck y de un pasaje publicado que parece contradecirlos, véase más adelante, n. 36.
25. *Ibid.*, pág. 133.
26. No obstante, le estoy sumamente agradecido a Hans Kangro por haberme señalado que ese aspecto puede parecer que sugiere una cuantificación de la energía.
27. «Zur Theorie des Gesetzes» (Planck, 1900e), pág. 240; I, 701. «Über das Gesetz» (Planck, 1901a), pág. 557; I, 721.
28. *Wärmestrahlung* (Planck, 1906a), pág. 151. El diagrama que muestra las complejiones está en la pág. 153.
29. *Ibid.*, pág. 154.
30. *Ibid.*, pág. 155, las cursivas son mías. Quiero expresar aquí mi deuda con Hans Kangro, quien, aunque por entonces era escéptico acerca de mi postura, me señaló las dificultades que entrañaba el reconciliar esta parte del argumento de Planck con interpretaciones más tradicionales.
31. Dado que Planck estaba «definiendo» la probabilidad, sin recurrir al teorema de Liouville ni a nada equivalente, el que demuestre o no la equivalencia o el que siquiera sea consciente de ello no influye para nada. Lo más probable, sin embargo, es que sí fuese consciente de ello, al menos antes de escribir las *Lecciones*.
32. *Wärmestrahlung* (Planck, 1906a), págs. 151 y sig. Acerca de los métodos de Boltzmann y Planck de determinar las complejiones, *vid. supra*, páginas 68 y sig., 130 y sig.
33. Una exploración más profunda de la actitud de Boltzmann hacia la relación entre lo continuo y lo discreto (cf. capítulo 2, nota 38) quizá requiera matizar esta descripción de las ideas de Boltzmann; pero no afectaría a la cuestión que nos ocupa.
34. «Zur Theorie des Gesetzes» (Planck, 1900e), pág. 239; I, 700.
35. *Wärmestrahlung* (Planck, 1906a), págs. 153 y sig.
36. Max Planck, «Die Entstehung und bisherige Entwicklung der Quantentheorie», *Les prix Nobel en 1919-1920* (Estocolmo, 1922), págs. 1-14; III, 121-134, especialmente págs. 1, 7; III, 121, 127; «Zur Geschichte der Auffindung des physikalischen Wirkungsquantums», *Naturwissensch.*, 31 (1943), 153-159; III, 255-267, especialmente pág. 159; III, 267; *Wissenschaftliche Selbstbiographie* (Leipzig, 1948); III, 374-401; trad. de Gaynor, páginas 13-51, especialmente págs. 29 y sig.; III, 396 y sig.; trad. de Gaynor, págs. 43-45.

En su «Zur Theorie der Wärmestrahlung», *Ann. d. Phys.*, 31 (1910), 758-768; II, 237-247, puede dar la impresión de que Planck hace una afirmación más radical acerca de la discontinuidad. A la hora de examinar los prerrequisitos para una derivación de su fórmula de la radiación dice (página 766; II, 245): «En primer lugar, me parece seguro que no se conseguirá [la derivación] con la hipótesis de la continuidad general de U. Porque si uno quiere tratar la energía de los osciladores como si fuese continua por doquier (es decir, suponer que h es infinitamente pequeña), se llega inmediatamente a la fórmula de radiación de Jeans. De eso me convencí mucho antes de que Jeans diese una prueba rigurosa, concreta-

mente hace diez años, cuando Lord Rayleigh llegó a la misma fórmula.» Este pasaje, sin embargo, *no* dice que Planck reconociera en fecha temprana las dificultades de suponer que U era continua. Lo que él dice que advirtió desde el principio es sencillamente que al hacer que h tienda a cero se obtiene la ley de Rayleigh-Jeans (acerca de la cual véase el capítulo siguiente). El pasaje no dice para nada cuándo reconoció Planck la necesidad de una discontinuidad, salvo que tuvo que ser antes de 1910; y de este último hecho hay otras pruebas.

37. *Wärmestrahlung* (Planck, 1906a), pág. 108n.

38. Planck a Ehrenfest, 6 de julio de 1905: «Auf Ihren werthen Brief von I.d.M. will ich Ihnen gerne meine Meinung über die von Ihnen angeregte Frage mittheilen. Vor allem stimme ich Ihnen in der Hauptsache vollkommen bei, nämlich dass zur Ableitung des Gesetzes der Energievertheilung im Normalspektrum die Resonatoretheorie (einschliesslich der Hypothese der natürlichen Strahlung) nicht ausreicht, und dass die Einführung des *endlichen* Energiequantums $\varepsilon = h\nu$ eine neue, der Resonatoretheorie an sich fremden, Hypothese bedeutet. Es kommt also durch diese Hypothese ein neues Element in die Theorie hinein, das sich keinesfalls auf rein logischem Wege deduzieren lässt.

»Aber vielleicht ist es nicht ganz ausgeschlossen, auf folgendem Wege vorwärts zu kommen. Wenn man die Annahme einführt, dass die Resonatorschwingungen aus Bewegungen von Elektronen bestehen, so bringt man ebenfalls ein neues Element in die Theorie hinein. Denn weil die Ladung eines Elektrons mit $\text{div } E$ proportional ist, so kann E nicht im ganzen Felde um m^2 vergrößert werden, ohne dass die Ladung eines Elektrons ebenfalls im Verhältnis $1 : m^2$ wächst. Sind also die Ladungen der Elektronen konstant, so ist der von Ihnen betrachtete Vorgang $E' = m^2 E$, $H' = m^2 H$, $f' = m^2 f$ unmöglich.

»Es scheint mir nun nicht ganz ausgeschlossen, dass es von dieser Annahme (Existenz eines elektrischen Elementarquantums) eine Brücke gibt zu der Existenz eines energetischen Elementarquantums h , zumal da h von der gleichen Dimension und auch von der gleichen Grössenordnung ist wie e^2/c (e , elektr. El. quantum im elektrostatischen Mass; c , Lichtgeschwindigkeit). Aber ich bin nicht imstande, darüber eine bestimmte Vermutung zu äussern.»

El original de esta carta está en el Museo Boerhaave, Leiden, y el texto existe también en microfilme, en las colecciones del Archive for History of Quantum Physics.

39. *Supra*, págs. 136 y sig.

40. H. A. Lorentz, «The Theory of Radiation and the Second Law of Thermodynamics», *Proc. Amsterdam*, 3 (1901), 436-450, cita de la pág. 442; reimpreso en *Collected Papers*, Vol. 6 (La Haya, 1938), págs. 265-279, cita en la pág. 271. Para una mayor elaboración del mismo enfoque véase también H. A. Lorentz, «Boltzmann's and Wien's Laws of Radiations», *Proc. Amsterdam*, 3 (1901), 607-620; *Collected Papers*, vol. 6, págs. 280-292. El primero de estos artículos fue presentado el 29 de diciembre de 1900, el segundo el 23 de febrero de 1901.

41. J. H. Jeans, «On the Laws of Radiation», *Proc. Roy. Soc. London*, 76 (1905), 545-552.
- †42. Desde la vuelta del siglo, aproximadamente, Planck mantuvo una viva correspondencia científica con Lorentz y con Wien, ambos muy interesados en la teoría de la radiación. Gran parte de sus contribuciones se conservan con los papeles de Lorentz en el Algemeen Rijksarchief, La Haya, y en una colección de escritos de Wien, depositada recientemente en la Staatsbibliothek Preussischer Kulturbesitz en Berlín. Ambos existen también en microfilme en algunos de los depósitos del Archive for History of Quantum Physics. Un dato interesante es que en ninguno de los dos se contienen referencias importantes a la teoría de Planck antes de abril de 1908, aunque desde finales de ese año abundan en ambos las digresiones sobre el tema. En el capítulo 8 descubriremos que 1908 es el año en que Planck da por primera vez señales de reconocer que su teoría rompe con la física clásica; de ahí en adelante, las perplejidades que rodean a esa ruptura constituyen a menudo el tema de esas cartas. El silencio de las cartas anteriores sugiere que Planck, aunque estaba profundamente intrigado por el origen de la constante h , pensaba por entonces que su teoría estaba en general exenta de problemas.
43. Planck a Nernst, 11 de junio de 1910: «Denn ich kann ohne Übertreibung sagen dass mich seit 10 Jahren nichts in der Physik so ununterbrochen an-, er-, und aufgeregt wie diese Wirkungsquanten.» La carta está citada entera en las págs. 6 y sig. de un manuscrito inédito de Jean Pelseener, «Historique des Instituts Internationaux de Physique et de Chimie Solvay depuis leur fondation jusqu'à la deuxième guerre mondiale», disponible en el Microfilme 58 del Archive for History of Quantum Physics. Estoy en deuda con Martin Klein por encarecerme que estudiara los problemas que pudiera presentar esta afirmación para mi reconstrucción.
- †44. Véase anteriormente, págs. 81 y sig. El hecho de que Planck no tuviera en cuenta el significado físico del tamaño del elemento de energía tuvo un segundo efecto. La energía media de un resonador cuya U está en la región entre $n h\nu$ y $(n + 1)h\nu$ es $(n + \frac{1}{2})h\nu$. Por consiguiente, a la fórmula de Planck para la distribución de la energía del resonador le falta un término aditivo $\frac{1}{2}h\nu$, que más tarde se llamaría la energía del punto cero. Está claro que para $h\nu \ll kT$ es despreciable.
45. El tema de esta sección lo ha estudiado recientemente Elizabeth Garber en «Some Reactions to Planck's Law, 1900-1914», *Studies in History and Philosophy of Science*, 7 (1976), 89-126. Al explorar un terreno parecido, Max Jammer, *The Conceptual Development of Quantum Mechanics* (Nueva York, 1966), pág. 23, n. 98, cita a A. L. Day, «Measurement of High Temperature», *Science*, 15 (1902), 429-433, como otro informe temprano sobre la obra de Planck. Me ha sido imposible encontrar mención alguna de Planck en ese lugar, pero con el tiempo se encontrarán sin duda otras referencias tempranas, distintas de las que damos más adelante. Con todo, las páginas siguientes bastarán para dar una idea tanto de su naturaleza como de su baja densidad.

46. *Die Fortschritte der Physik im Jahre 1900, zweite Abteilung enthaltend Physik des Aethers* (Braunschweig, 1901), y lo mismo para el año 1901. *Science Abstracts: Physics and Electrical Engineering*, 4 (1901). Los resúmenes de artículos de Planck se hallan muy dispersos, pero son fáciles de localizar a través del índice.
47. H. G. J. Kayser, *Handbuch der Spectroscopie*, vol. 2 (Leipzig, 1902), página 110. El artículo al que se refiere Kayser es (Planck, 1900b).
48. *Ibid.*, pág. 120.
49. *Ibid.*, pág. 68.
50. Woldemar Voigt, *Thermodynamik*, Vol. 2 (Leipzig, 1904), pág. 355.
51. Paul Drude, *Lehrbuch der Optik*, 2.^a ed. (Leipzig, 1906), pág. 517.
52. *Ibid.*, págs. 515-517, 519.
53. S. H. Burbury, «On Irreversible Processes and Planck's Theory in Relation Thereto», *Phil. Mag.*, 3 (1902), 225-240; cita de la pág. 239, con cursivas añadidas.
54. Joseph Larmor, «Radiation, Theory of», en *The [Eighth of the] New Volumes of the Encyclopaedia Britannica, ... being Volume XXXII of the Complete Work* (Londres, 1902), págs. 120-128, análisis en las págs. 124 y sig. Estoy en deuda con Elizabeth Garber por haberme indicado la existencia de este artículo, no incluido en Larmor, *Mathematical and Physical Papers*.
55. Joseph Larmor, «On the Application of the Method of Entropy to Radiant Energy», *Report of the British Association*, 1902, pág. 546. *Mathematical and Physical Papers by Sir Joseph Larmor*, vol. 2 (Cambridge, Engl., 1929), página 699.
56. Joseph Larmor, «The Statistical and Thermodynamical Relations of Radiant Energy», *Proc. Roy. Soc. London*, 83 (1909-1910), 82-95; *Mathematical and Physical Papers*, Vol. 2, págs. 396-411. La información sobre las conferencias de Larmor acerca de la teoría de Planck está tomada de esta fuente, así como también la cita del cap. 2, n. 71, *supra*.
57. Joseph Larmor, «On the Statistical Theory of Radiation», *Phil. Mag.*, 20 (1910), 350-353; *Mathematical and Physical Papers*, Vol. 2, págs. 413-415.
58. Lord Rayleigh, «The Dynamical Theory of Gases and Radiation», *Nature*, 72 (1905), 54-55; John William Strutt, Baron Rayleigh, *Scientific Papers*, Vol. 5 (Cambridge, Engl., 1912), págs. 248-252. Obsérvese que si Rayleigh hubiese supuesto que Planck restringía el valor de la energía de que disponía un resonador, no habría tenido problemas para entender por qué el resultado que él obtuvo era diferente del derivado de la equipartición.
59. J. H. Jeans, «A Comparison between Two Theories of Radiation», *Nature*, 72 (1905), 293-294.
60. J. H. Jeans, «On Non-Newtonian Mechanical Systems, and Planck's Theory of Radiation», *Phil. Mag.*, 20 (1910), 943-954.
61. H. A. Lorentz, «On the Emission and Absorption by Metals of Rays of Heat of Great Wavelength», *Proc. Amsterdam*, 5 (1903), 666-685; *Collected Papers*, Vol. 3 (La Haya, 1936), págs. 155-176. Cita de las págs. 668 y sig.; 157 y sig. Al referirse a otros modos de calcular la probabilidad, Lorentz pudo estar pensando en una de varias cosas: la elección de elementos equiprobables, la distribución de energía entre resonadores *versus* la dis-

- tribución de resonadores entre la energía, o la justificable pero oscura ecuación planckiana entre probabilidad y número total de maneras de distribuir una cantidad dada de energía.
62. Paul Ehrenfest, «Über die physikalischen Voraussetzungen der Planck'schen Theorie der irreversiblen Strahlungsvorgänge», *Wiener Ber.*, II, 114 (1905), 1301-1314; *Collected Scientific Papers* (Amsterdam y Nueva York, 1959), págs. 88-101. Cita en la penúltima página. El hecho de que Ehrenfest atribuya valores restringidos de la energía al campo, y no a los resonadores, se debe probablemente a que su artículo no introduce éstos para nada.
 63. M. J. Klein, *Paul Ehrenfest, Vol. 1: The Making of a Theoretical Physicist* (Amsterdam, Londres, Nueva York, 1970), pág. 46.
 64. Lorentz a Wien, 6 de junio de 1908. Esta carta la examinamos más a fondo en el capítulo 8. En las notas 10 y 19 de ese capítulo describimos su localización y citamos el texto alemán.
 65. H. A. Lorentz, [«Debate»], *Report of the British Association*, 1913, página 385, las cursivas son mías.
 66. Albert Einstein, [«Recensión de Planck, *Wärmestrahlung*»], *Annalen der Physik, Beiblätter*, 30 (1906), 764-766.
 67. G. H. Bryan, [«Recensión de Planck, *Wärmestrahlung*»], *Nature*, 74 (1906), suplemento al número del 11 de octubre, págs. III-IV.
 68. Clemens Schaefer, [«Recensión de Planck, *Wärmestrahlung*»], *Phys. ZS.*, 8 (1907), 224.

Notas al capítulo 6

1. Lord Rayleigh, «Remarks upon the Law of Complete Radiation», *Phil. Mag.*, 49 (1900), 539-540; reimpresso en John William Strutt, Barón Rayleigh, *Scientific Papers*, Vol. 4 (Cambridge, Ingl., 1903), págs. 483-485. Hans Kangro ha examinado detenidamente este artículo en su *Vorgesichte des Planckschen Strahlungsgesetzes* (Wiesbaden, 1970, págs. 189-192, y también M. J. Klein en su «Max Planck and the Beginnings of the Quantum Theory», *Archive for History of Exact Sciences*, 1 (1962), 459-479, esp. 465-468. Ambos subrayan la importancia de reconocer que en el artículo *no* se contiene la ley de Rayleigh-Jeans.
2. Lord Rayleigh, «The Dynamical Theory of Gases and Radiation», *Nature*, 72 (1905), 54-55; reimpresso en los *Scientific Papers* de Rayleigh, Vol. 5 (Cambridge, Ingl., 1912), págs. 248-252. Como el artículo es muy breve, en lo sucesivo no localizamos con mayor detalle las citas fragmentarias que siguen.
3. El error provino de que Rayleigh no se limitó a considerar únicamente el primer octante de la esfera al contar los modos. La corrección de Jeans se publicó como *post scriptum* a su artículo «On the Partition of Energy between Matter and Aether», *Phil. Mag.*, 10 (1905), 91-98, y fue reconocida por Rayleigh en «The Constant of Radiation as Calculated from Molecular Data», *Nature*, 72 (1905), 243-244; reimpresso en sus *Scientific Papers*, V, pág. 253.

4. Acerca de la respuesta de los físicos experimentales a la idea de Rayleigh véase Kangro, *Vorgeschichte*, págs. 191 y sig. Sobre el conocimiento que tenía Planck de cómo dependía la intensidad de la radiación de longitud de onda larga respecto de la temperatura, véase capítulo 4, nota 12, *supra*.
5. O. Lummer y P. R. E. Jahnke, «Über die Spectralgleichung des schwarzen Körpers und des blanken Platins», *Ann. d. Phys.*, 3 (1900), 283-297.
6. H. Rubens y F. Kurlbaum, «Über die Emission langwelliger Wärmestrahlen durch den schwarzen Körper bei verschiedenen Temperaturen», *Berl. Ber.*, 1900, págs. 929-941, donde la fórmula de Rayleigh se rechaza en la página 940. Una versión más completa del mismo informe es, «Anwendung der Methode der Reststrahlen zur Prüfung des Strahlungsgesetzes», *Ann. d. Phys.*, 4 (1901), 649-666, donde la propuesta de Rayleigh se examina en las págs. 651-653.
7. Sobre este tema véase S. G. Brush, «Foundations of Statistical Mechanics, 1845-1915», *Archive for History of Exact Sciences*, 4 (1967), 145-183, esp. 160-162.
8. Ludwig Boltzmann, «On certain Questions of the Theory of Gases», *Nature*, 51 (1894-95), 413-415, cita en la pág. 414; reimpr. en Boltzmann, *Wissenschaftliche Abhandlungen* (Leipzig, 1909; Nueva York, 1968), III, 535-544, cita en la pág. 538.
9. J. H. Jeans, «The Distribution of Molecular Energy», *Phil. Trans.*, 196 (1901), 397-430, cita de la pág. 398.
10. A «Partition of Energy» (Jeans, 1905a) siguió en seguida «On the Application of Statistical Mechanics to the General Dynamics of Matter and Aether», *Proc. Roy. Soc. London*, 76 (1905), 296-311.
11. Lord Rayleigh, «The Dynamical Theory of Gases», *Nature*, 71 (1904-05), 559; reimpresso en *Scientific Papers*, V, pág. 248. Esta es la primera carta de una importante serie de ellas, de las cuales forman parte las de *Nature* citadas en las notas 2 y 3, *supra*. La primera respuesta de Jeans aparece en la pág. 607 con el mismo título.
12. «Theory of Gases and Radiation» (Rayleigh, 1905b).
13. Cf. págs. 165-66, *supra*.
14. J. H. Jeans, «The Dynamical Theory of Gases and of Radiation», *Nature*, 72 (1905), 101-102.
15. J. H. Jeans, «On the Laws of Radiation», *Proc. Roy. Soc. London*, 76 (1905), 545-552.
16. Acerca del reconocimiento de Jeans de que era necesaria una nueva derivación de la ley de Stefan-Boltzmann, véase «Dynamics of Matter and Aether» (1905d), págs. 309-311. Acerca de un primer intento de proponerla, véase su «Laws of Radiation» (Jeans, 1905f), y compárese con la referencia a este artículo en la pág. 161, *supra*.
17. Sobre este tema véase Brush, «Foundations of Statistical Mechanics» (Brush, 1967), págs. 162-168.
18. *Ibid.*, págs. 168-177.
19. El hueco lo llena, naturalmente, el empleo de la «radiación natural».
20. Max Planck, *Vorlesungen über die Theorie der Wärmestrahlung*, 1.^a ed. (Leipzig, 1906), pág. 172, las cursivas son mías.

21. La expresión la introdujo en origen Ehrenfest en su «Welche Züge der Lichtquantenhypothese spielen in der Theorie der Wärmestrahlung eine wesentliche Rolle?», *Ann. d. Phys.*, 36 (1911), 91-118; reimpr. en sus *Collected Scientific Papers* (Amsterdam, 1959), 185-212, editado por M. J. Klein. Al principio de ese artículo Ehrenfest enumera las características de la radiación térmica que son básicas en su investigación, y como punto IV incluye «Evitación de la catástrofe de Rayleigh-Jeans en el ultravioleta».
22. M. J. Klein examina la visita de Ehrenfest a Leiden en su *Paul Ehrenfest: Volume 1: The Making of a Theoretical Physicist* (Amsterdam, Nueva York, Londres, 1970), págs. 45 y sig.
23. La anotación que interesa aquí es la número 361 (y quizá las dos o tres que la siguen y que son más crípticas) en el segundo cuaderno de notas de investigación de Ehrenfest. Estos cuadernos de notas, 36 en número, constituyen la serie ENB:1 depositada en el Museo Boerhaave, Leiden, y, en microfilme, en los diversos Archives for the History of Quantum Physics. Cada cuaderno registra la fecha en que fue iniciado (a veces según dos calendarios, el occidental y el ruso) y abarca aproximadamente trescientas anotaciones numeradas, de diversa longitud, algunas de ellas también fechadas. La experiencia dice que las fechas de las demás anotaciones pueden establecerse por interpolación lineal con un margen de error de una semana o así. Los números de las anotaciones son consecutivos de un cuaderno al siguiente; van del 1 al 999, para luego comenzar una nueva serie. Como todas las citas de los cuadernos de notas que siguen a continuación se refieren a la serie ENB:1, omitimos el número de serie, dando sólo el del volumen y el de la anotación. Por ejemplo, la anotación acotada anteriormente se citaría como II-361.
24. Los cuadernos de notas de Ehrenfest en los que se contienen materiales referentes a estos dos artículos publicados son los números V, VI y VII, comenzados respectivamente el 10 de marzo de 1905, el 12 de julio de 1905 y el 27 de enero de 1906. No hay duda de que las pistas que proporcionan, junto con muchos otros materiales, permitirían reconstruir con detalle la evolución del pensamiento de Ehrenfest, tarea que la talla y rango de esta figura justificarían sobradamente; mas no sería fácil, sobre todo si se trabaja con microfilmes, que no siempre están claros. Las notas de Ehrenfest, escritas para uso propio, son por lo general extremadamente condensadas, utilizan abreviaturas drásticas e incluyen a veces palabras y frases en taquigrafía (Gabelsberger). Por si fuera poco, el tema cambia a menudo completamente de una anotación a la siguiente. Todo esto hizo que al trabajar con los cuadernos de notas me limitara a aquellas anotaciones que parecían guardar relación directa con los artículos que aquí nos ocupan. Por su ayuda a la hora de descifrar la taquigrafía en algunas anotaciones de probable importancia, le debo mucho a mi colega Victor Lange.
25. Para ejemplos, véase Ehrenfest, V-354, 369; VI-532; VII-668.
26. Ehrenfest, V-266. También hay signos de este enfoque general en II-361, escrito después de volver Ehrenfest de Leiden en 1903.
27. V-285.

28. Para ejemplos, véase Ehrenfest, V-292, 368; VI-453-456, 466. (Las cursivas eliminan una ambigüedad en la referencia a algunas de las anotaciones numeradas del cuaderno VI, donde la 546 va seguida, por error, de la 447, a partir de la cual los números vuelven a aumentar. La segunda serie de números, que duplica a la primera hasta que se llega al 547, aparece aquí en cursiva.) Obsérvese también la interesante lista de analogías entre la teoría de la radiación y la mecánica en V-400.
29. La referencia a Jeans aparece en Ehrenfest, V-407. Acerca de la posterior importancia del problema de Rayleigh-Jeans, véase más adelante.
30. «Zur schw-Strahl./I.Merkwürdig dassnur ein Maximum», Ehrenfest, V-333.
31. «Planck fand viele Functionen die stets zunehmen—und danach verschiedene stationäre Zustände—Klarstellen!!», Ehrenfest, V-337. «Boltzmanns H fällt in jenen Fallen wo Entropie überhaupt definiert ist mit ihr zusammen—aber wie bei Planck? // Plancks Stationarität-Formel ist für $dS/dt = 0$ hinreichend aber nicht nothwendig!», V-340. El signo // indica un corte entre párrafos dentro de una misma anotación y se utiliza consistentemente. El signo / lo empleamos para separar anotaciones en renglones diferentes cuando la distinción nos parezca importante, como ocurre en la nota anterior.
32. «Abstracte Entropietheorie», Ehrenfest, V-342.
33. «Kann man ernstl. glauben dass die Grösse der Electr. Ladung allein schon dafür sorgt, dass ein vorgegeb. Quantum Totalenergie auf eine bestimmte Art zerzaust werde—Versuch das Gegentheil zu beweisen», Ehrenfest, VI-444.
34. A finales de junio (V-364) Ehrenfest invoca el uso de las consideraciones dimensionales de Lorentz, el único elemento de su artículo de noviembre no especificado ya anteriormente. Para un ejemplo de su uso, véase V-371.
35. Ehrenfest, «Über die physikalischen Voraussetzungen der Planck'schen Theorie der irreversiblen Strahlungsvorgänge», *Wiener Ber.*, 114 (1905), 1301-1314; *Collected Scientific Papers*, págs. 88-101. Los pasajes citados proceden de las págs. 1303 y sig.; 90 y sig.
36. *Ibid.*, pág. 1313; 100. Gran parte del texto en cuestión lo hemos citado anteriormente, pág. 167.
- †37. Inmediatamente después de completar el anterior argumento, Ehrenfest señala que Planck ha exigido de hecho que una función de entropía satisfactoria alcance un máximo absoluto, no ya relativo. Sin embargo, prosigue Ehrenfest, el criterio es inútil, porque a falta de algún medio de identificar uno de ellos con la entropía, sigue sin haber manera de elegir entre Σ_1 y Σ_2 . (*Ibid.*, págs. 1309; 96 y sig.)
- †38. Ehrenfest afirma que la teoría de Planck es compatible con un número infinito de funciones de entropía distintas, pero para obtenerlas necesita dos funciones independientes, Σ_1 y Σ_2 , mientras que las demás se generan al parecer por combinación lineal. En relación con la existencia del primer par cita sencillamente la labor anterior de Planck, ignorando la esperanza de éste, expresada todavía en 1901 (*supra*, pág. 152) de que al considerar el caso más general posible de radiación de cavidad se eliminarían todas menos una. La esperanza era desde luego vana, pero el argumento de Ehrenfest no le dio a Planck ninguna razón para abandonarla.

39. Ehrenfest, VI-464 reza entera así: «Allgemeine Theorie der Quasi-Entropien / 1. Stets wachsende Funct. / 2. Einzigartigkeit des Endzustandes / 3. Complexionentheorie.»
40. «Voraussetzungen der Planck'schen Theorie» (Ehrenfest, 1905), pág. 1305; 92. VI-452 comienza así: «Es ist nicht so weither mit der Unabh des Endzustandes eines thermischen Systems von den speziellen Anfangsbed.»
41. Ehrenfest, VI-456 El modelo se analiza otra vez diez anotaciones después, probable índice de la seriedad con que Ehrenfest se estaba tomando los problemas planteados por el modelo. Obsérvese que lo que aparece entre las dos descripciones es una llamada a una teoría general de las cuasi-entropías.
42. Ehrenfest, VI-457: «H nimmt nur dann zu wenn die Mol do $d\omega$ verschiedene Erlebnisse haben — / a) Stösse unterein / b) [Stösse] auf eine sehr borstige Wand / ??!! c) Enorm lange Zeit —.» El último punto, el c), lo resalta Ehrenfest encerrándolo en una caja. Esta anotación, como la anterior, vuelve a retomarse en seguida, en este caso en VI-469.
43. Ehrenfest, VI-462: «Heuristisch für Thermodynamik Theorie der Hohlraumstrahlung: // Partialschwing laufen ohne einander zubei / Resonatoren [en la columna de la izquierda] // Moleküle versch Arten laufen ohne jeden Zusammenstoss / katalyt-Substanzen [columna de la derecha].»
44. Ehrenfest, VI-515,516: En estas anotaciones Ehrenfest comienza a llamar al modelo un gas «stossfrei», término que en adelante reaparece.
45. Ehrenfest, VII-619, 631, 632; el título de la segunda anotación es «Vereinfachtes Modell für Quasi H-Theorem». «Zur Planckschen Strahlungstheorie», *Phys. ZS.*, 7 (1906), 528-532; *Collected Scientific Papers*, págs. 120-124. El análisis del modelo está en las págs. 529 y sig.; 121 y sig.
- †46. Que Ehrenfest vio ya en noviembre la tesis que hizo explícita en el artículo de junio lo sugiere la yuxtaposición de anotaciones en sus cuadernos en aquel primer mes. En VI-457, citado anteriormente, señala que los choques entre moléculas y paredes rugosas harán que la entropía aumente incluso en ausencia de choques entre las moléculas. VI-459 comienza luego así: «Nachweis dass es *auch* in einem Resonatorfreien Spiegelraum Function Σ gibt die fortwähr zunehmen» (las cursivas son mías). Finalmente, en VI-462 introduce el paralelismo señalado anteriormente, entre moléculas libres de colisiones y modos de vibración individuales.
47. S. H. Burbury, «On Irreversible Processes and Planck's Theory in Relation Thereto», *Phil. Mag.*, 3 (1902), 225-240, cita de la pág. 237. Nótese la anterior mención de este artículo en la pág. 165, *supra*, así como la referencia en 1902 de Larmor a la impotencia de los resonadores, citada en el mismo lugar. Los cuadernos de Ehrenfest contienen muchas referencias a Burbury, pero ninguna de ellas relacionada inequívocamente con este pasaje. Y aunque en la correspondencia de Ehrenfest hay tres tarjetas postales y una carta escritas por Burbury en 1905, suelen informar sólo del envío de reimpressiones. La carta del 26 de octubre sí indica que para entonces Ehrenfest había leído el artículo de 1902 de Burbury, pero no se identifican las partes que le interesaron.
48. «Planckschen Strahlungstheorie» (Ehrenfest, 1906), págs. 528 y sig.; *Collected Scientific Papers*, págs. 120 y sig.

49. Ehrenfest, V-352, 353, 373.
- †50. El siguiente fragmento de V-401, escrito quizá dos semanas después de la tercera anotación que acabamos de citar, sugiere que Ehrenfest creía por aquel tiempo que un resonador rerradiaba tanto a la frecuencia del campo impulsor como a su frecuencia natural: «In einem bestimmten Augenblick im ganzen Raum kleine Strahlstöpselchen durcheinandergesteckt — und Resonatoren schwingen und senden Stöpsel und empfangen ebensolche / Trifft ein Stöpsel auf Resonator so: 1. er läuft weiter / 2. Resonator sendet Stöpsel neuer Art / 3. Resonator sendet alter Art aus.»
51. Ehrenfest, V-354, 369. «Planckschen Strahlungstheorie» (Ehrenfest, 1906), página 529; *Collected Scientific Papers*, pág. 121.
52. *Vide supra*, pág. 186, y obsérvese que la misma frase se repite en otros lugares.
53. Ehrenfest, VI-461: «Solche Resonatoren anzugeben die jede einfallende Welle in ein kleines Spectrum verwandeln (von Temp abh-) (Diffgl nicht linear).» VI-465: «Schwarzen Körper: jedes vorgeg. Energiequant in ganz best. Spectrum (von T abhängig) verwandelt.»
54. Ehrenfest, VI-497, 510, 523. En estas anotaciones Ehrenfest apunta la dificultad de identificar componentes de Fourier del campo a partir de mediciones de la intensidad de radiación; pregunta si en teoría es legítimo invocar filtros monocromáticos; propone un análisis del espectro de intensidades producido por el aparato de Lummer y Pringsheim, y sugiere sustituir la definición planckiana de intensidad por la «definición de red».
55. «Planckschen Strahlungstheorie» (Ehrenfest, 1906), pág. 529nn.; *Collected Scientific Papers*, pág. 121nn. Como se verá más adelante, Ehrenfest no acierta del todo al identificar la fuente de la confusión, hecho que hace tanto más probable que estas anotaciones sean pertinentes.
56. *Ibid.* Antes indicamos que Ehrenfest advirtió muy pronto la posible necesidad de una ecuación no lineal del resonador. Acerca de la posible intervención de moléculas, véase la nota 63 más adelante, y recuérdese que Ehrenfest estudió desde muy pronto el caso de moléculas en interacción con resortes.
- †57. La referencia de Ehrenfest a la «Conclusión» de Planck aparece en la primera página de su artículo, que fue enviado para su publicación el 28 de junio de 1906. Para entonces tuvo que haber dedicado ya algún tiempo a las *Lecciones*, porque su artículo incluye numerosas referencias a ese texto. Teniendo en cuenta la fecha del prefacio de Planck, nos preguntamos si es posible que el libro apareciese a tiempo para que Ehrenfest lo adquiriera por los canales normales. (El día de Pascua de 1906 fue el 15 de abril, sólo seis semanas antes de que Ehrenfest enviara su artículo.) Es muy probable que Planck le hubiese enviado pruebas de imprenta en respuesta a su correspondencia, pero es una hipótesis que no cabe dar por sentada. La recensión que hizo Einstein del libro para los *Annalen der Physik, Beiblätter*, 30 (1906), 764-766, aparece en la decimoquinta entrega (¿mediados de agosto?) de las veinticuatro anuales que publicaba la revista. Por consiguiente, el libro de Planck tuvo que haber sido distribuido con sorprendente rapidez.
58. *Wärmestrahlung* (Planck, 1906a), pág. 220.

59. *Ibid.*, pág. 28.
- †60. Puede muy bien ser que Ehrenfest planteara el tema de la redistribución de energía en una carta a Planck que acompañaba a un ejemplar de su artículo de noviembre, lo cual ayudaría a explicar la peculiar índole del desliz de Planck. Claro está que no cabe excluir por completo la posibilidad de que Planck, estimulado por el artículo de 1905 de Ehrenfest, descubriera él mismo la impotencia de los resonadores; pero parece hartamente improbable. La carta examinada en el capítulo 5 (pág. 160) indica que Planck no tomaba en serio el argumento de Ehrenfest, y en cualquier caso sabía desde hacía algunos años que la función de entropía electromagnética no era única. El artículo de Ehrenfest no sugiere para nada la impotencia de los resonadores, de manera que un lector que siguiese la nota a pie de página de Planck se habría quedado inevitablemente desconcertado, cosa que Planck podría haber subsanado fácilmente si lo hubiese sabido.
61. Para un tratamiento útil del problema de las pequeñas oscilaciones y del uso de coordenadas normales, véase Herbert Goldstein, *Classical Mechanics* (Reading, Mass., 1950), cap. 10.
62. Ehrenfest, VII-691: «Energievertheil. über [?] Hauptschwingungen... Ein H-Theorem auf dieser Basis.» El signo de interrogación ocupa el lugar de un garabato que probablemente represente un resorte. El signo parece que se repite en aquella parte de la anotación que hemos sustituido antes por una elipsis. Ehrenfest habla allí de determinar el efecto de impactos —al parecer moleculares— sobre la coordenada de un resorte cuya amplitud y fase habían sido dadas anteriormente.
63. Ehrenfest, VII-782: «Durch zurückgehen auf Hauptschwing des Systems Aether + Resonatoren zeigen dass so nie eine Aender der "Farbenvertheil" herauskommen kann- / Wohl aber durch Molekulstösse.» Repárese en la frase final, que no citamos en el texto anterior.
64. *Wärmestrahlung* (Planck, 1906a), pág. 175.
65. «Planckschen Strahlungstheorie» (Ehrenfest, 1906), pág. 529; *Collected Scientific Papers*, pág. 121.
66. *Ibid.*, pág. 530; 122.
67. *Vide supra*, págs. 72 y sig. La fórmula general de la entropía dada allí difiere de la contenida en la ecuación (8) en que utiliza componentes de la velocidad (y no del momento) y en que excluye los efectos de la distribución espacial. Aunque la formulación más general tiene raíces más viejas, una fuente idónea a la sazón era el capítulo 3 del segundo volumen de la *Gastheorie* de Boltzmann.
68. La coincidencia de resultados no es, claro está, sorprendente. Ehrenfest ha dado por supuesto que áreas iguales del espacio fásico son igual de probables, conclusión que no cabe justificar sin recurrir a alguna forma de hipótesis ergódica. Sin embargo, la misma hipótesis justifica el empleo del teorema de equipartición. Es seguro que Ehrenfest conocía esta equivalencia en el momento de publicar su famoso artículo de la enciclopedia en 1912; pero, como ya indicamos en el capítulo 2, antes de esa fecha no estaba nada clara. Puede que en 1906 estuviese todavía muy oscura para Ehrenfest.

69. «Planckschen Strahlungstheorie» (Ehrenfest, 1906), pág. 531; *Collected Scientific Papers*, pág. 123.
 70. *Ibid.*, pág. 532; 124.
 71. *Ibid.*

Notas al capítulo 7

1. Albert Einstein, «Zur Theorie der Lichterzeugung und Lichtabsorption», *Ann. d. Phys.*, 20 (1906), 199-206, cita en la pág. 202.
2. M. J. Klein, «Thermodynamics in Einstein's Thought», *Science*, 157 (1967), 509-516.
3. Albert Einstein, «Folgerungen aus den Capillaritätserscheinungen», *Ann. d. Phys.*, 4 (1901), 513-523, y «Über die thermodynamische Theorie der Potentialdifferenz zwischen Metallen und vollständig dissoziierten Lösungen ihrer Salze und über eine elektrische Methode zur Erforschung der Molekularkräfte», *Ann. d. Phys.*, 8 (1902), 798-814.
4. J. Willard Gibbs, *Elementary Principles in Statistical Mechanics* (Nueva York y Londres, 1902).
5. Albert Einstein, «Kinetische Theorie des Wärmeleichgewichtes und des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik», *Ann. d. Phys.*, 9 (1902), 417-433. Einstein permite que el potencial sea una función lentamente variable del tiempo. El comentario sobre la generalizabilidad de su tratamiento aparece en la pág. 427.
6. Albert Einstein, «Eine Theorie der Grundlagen der Thermodynamik», *Ann. d. Phys.*, 11 (1903), 170-187.
7. *Ibid.*, pág. 171.
- †8. La principal pega del argumento de Einstein es que su condición de fisicalidad es demasiado fuerte. El tiempo necesario para que un sistema físico vuelva cerca de su configuración microscópica original es muchísimo mayor que el tiempo que requieren observaciones típicas. El motivo de que las medias que se corresponden con observables sean sin embargo estables es que un sistema pasa la inmensa mayoría del tiempo en regiones que dan los mismos valores medios en intervalos breves. La concepción einsteiniana de trayectoria estable también tiene sus pegas. Es claro que estaba pensando en alguna generalización del teorema de H de Boltzmann, no emergiendo las trayectorias estables, sino después de que H ha alcanzado su valor máximo. Pero, como ya señalamos en el capítulo 2, el teorema de H es sólo estadístico; los sistemas individuales gobernados por ecuaciones del movimiento nunca se tornan «estacionarios», sino que siguen trazando interminablemente configuraciones que corresponden a todos los valores posibles de H .

El uso de medias espaciales (y, por tanto, de medias a lo largo y ancho de toda la colectividad) como medio de resolver los problemas que plantean las medias temporales tiene muchos precedentes, aunque no eran demasiado conocidos. Las dificultades conceptuales de relacionar unas con otras y de justificar su sustitución mutua desempeñan un papel esencial en la historia de la teoría de los gases, tema que requiere urgentemente

un estudio histórico. Aparecen ya en los primeros artículos de Boltzmann sobre una derivación mecánica del segundo principio, y conducen, entre otras cosas, a una comprensión errónea casi total de (Maxwell, 1879) en Inglaterra; este último es el primer artículo que introduce las colectividades. (El examen de estos temas se lo debo a Bruce R. Wheaton y Kathryn Olesko.) También tienen muchos precedentes los problemas que encontró Einstein en esta parte de su argumento y su empleo de colectividades, aunque su uso no era común ni estaba bien entendido hasta que se asimiló el libro de Gibbs. Boltzmann había seguido a (Maxwell, 1879) en (Boltzmann, 1885, 1887), por ejemplo, así como en *Teoría de los gases*, II (Boltzmann, 1898). Gibbs conocía la mayoría de estas obras, o todas; Einstein probablemente sólo la última.

9. *Statistical Mechanics* (Gibbs, 1902), capítulo 10.
10. Para lo que sigue, véase «Grundlagen der Thermodynamik» (Einstein, 1903), págs. 182-185.
11. *Ibid.*, 174-182. Estos son los elementos que hacen que el tema de los artículos de Einstein y del libro de Gibbs sea la «termodinámica estadística» y no ya la «mecánica estadística». Dichos elementos tienen muy pocos precedentes.
12. Einstein escribe efectivamente $1/(4h)$ para la energía media de una molécula, desliz que corrigió en el siguiente artículo.
- †13. Estas conexiones vinieron sugeridas por Klein, «Thermodynamics in Einstein's Thought» (Klein, 1967), pág. 511. Obsérvese también que, dada la cuestión relativa a χ y su papel en la definición de la temperatura, la ecuación (4) sugiere directamente el tratamiento de las fluctuaciones de energía en un cuerpo pequeño en contacto de equilibrio con otro mucho más grande. Pero véase también la nota 15, *infra*.
- †14. De un modo u otro, prácticamente todos los tratamientos anteriores de la mecánica estadística habían supuesto, implícita o explícitamente, que el número de partículas o de sistemas era tan grande, que se podía aplicar con toda confianza la ley de los grandes números. Acerca de lo que hoy día se tiene por la primera referencia a algo como los fenómenos de fluctuación, véase el capítulo 1, nota 60, *supra*.
- †15. Albert Einstein, «Zur allgemeinen molekularen Theorie der Wärme», *Ann. d. Phys.*, 14 (1904), 354-362, donde se introduce inmediatamente la nueva definición de $\omega(E^*)$, eliminando así un importante defecto de su anterior artículo. La temperatura y la entropía caracterizan a sistemas individuales, no sólo colectividades. Pero la definición de Einstein de la temperatura depende, a través de las ecuaciones (5) y (6), del parámetro δE^* de la colectividad. El mismo parámetro está implícitamente presente en las magnitudes T y χ de la ecuación (7), que es la definición einsteiniana de la entropía. Estas pegas desaparecen en el presente artículo, en el que Einstein trata por primera vez las fluctuaciones. Su desaparición se debe, formalmente, a la nueva definición de $\omega(E^*)$. Conceptualmente es producto de que Einstein invierte su anterior tratamiento de los termómetros. En el artículo de las fluctuaciones, se considera que un sistema individual está siempre en equilibrio con un entorno relativamente infinito de temperatura especificada T_0 . La probabilidad de un estado especificado del

sistema puede entonces calcularse con la ecuación $dW = C \exp(E/2\chi T_0) dp_1 \dots dp_n$, donde la probabilidad vuelve a concebirse como la fracción de tiempo que el sistema está en $dp_1 \dots dp_n$. Por tanto, es posible que la necesidad de eliminar δE^* de las definiciones de la temperatura y la entropía desempeñaran también un papel a la hora de dirigir Einstein la atención hacia las fluctuaciones. En relación con esto, repárase en el comentario que hacemos en el texto sobre los límites de integración de la ecuación (7).

16. *Ibid.*, pág. 360.
17. *Ibid.*, págs. 360 y sig. El artículo de Einstein sobre el movimiento browniano, un segundo fenómeno físico que permitió calcular, apareció al año siguiente.
18. *Vide supra*, págs. 136 y sig., 158-161.
19. Albert Einstein, «Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt», *Ann d Phys.*, 17 (1905), 132-148. Para un estudio más detallado de este artículo, véase M. J. Klein, «Einstein's First Paper on Quanta», *The Natural Philosopher*, 2 (1963), 59-86.
20. «Erzeugung und Verwandlung des Lichtes» (Einstein, 1905), pág. 136.
21. *Ibid.*, pág. 136 y sig. Rayleigh había defendido la misma tesis sobre la derivación de constantes atómicas a partir de la teoría de la radiación, en su (1905b).
22. Véase en especial la derivación de la ecuación (4.7), pág. 126, *supra*.
23. «Erzeugung und Verwandlung des Lichtes» (Einstein, 1905), pág. 139.
24. A lo largo de todo el artículo Einstein habla de baja intensidad, no de radiación de alta frecuencia. Puesto que sus derivaciones sólo exigen que el valor de ν/T sea adecuadamente alto, ambas son técnicamente equivalentes; pero la elección de la frase es probablemente importante. Para una intensidad alta, en presencia de numerosas partículas de luz, desaparecen las fluctuaciones; las ecuaciones de Maxwell, concebidas como aplicables al comportamiento medio del campo, son entonces pertinentes. Para un esquema de la posterior evolución de la idea de las partículas luminosas, véase M. J. Klein, «Einstein and the Wave-Particle Duality», *The Natural Philosopher*, 3 (1964), 3-49.
25. Carl Seelig, *Albert Einstein: Eine dokumentarische Biographie* (Zurich, Stuttgart, Viena, 1953), págs. 173-176.
26. «Lichterzeugung und Lichtabsorption» (Einstein, 1906a); cita en la primera página.
27. Aquí y en lo sucesivo sustituyo la R/N de Einstein por la h de Planck. A lo largo de los dos artículos de 1909 examinados más adelante, Einstein va adoptando por etapas la notación, más compacta, de Planck.
28. *Ibid.*, pág. 202.
29. *Ibid.*, pág. 203.
30. Los párrafos finales de los dos artículos de 1909 que se citan a continuación dan una idea de la índole de los esfuerzos de Einstein. Su correspondencia proporciona detalles adicionales acerca de su cambiante actitud hacia el problema. Véase también Russell McCormach, «Einstein, Lorentz,

- and the Electron Theory», *Historical Studies in the Physical Sciences*, 2 (1970), 41-87, sobre todo págs. 69-81.
31. Albert Einstein, «Zum gegenwärtigen Stand des Strahlungsproblems», *Phys. ZS.*, 10 (1909), 185-193, cita de la pág. 186.
 32. *Ibid.*, págs. 182 y sig.
 33. Albert Einstein, «Über die Entwicklung unserer Anschauungen über das Wesen und die Konstitution der Strahlung», *Phys. ZS.*, 10 (1909), 817-825, cita de la pág. 822.
 - †34. Tras haber considerado en 1905 la entropía de la radiación distribuida de acuerdo con la ley de Wien, Einstein abordó, en los dos artículos de 1909, el mismo problema para la distribución de Planck. Allí demostró que la fluctuación media cuadrática en una cavidad del cuerpo negro podía representarse como la suma de dos términos, uno que dominaba a frecuencias altas, el otro a bajas. El primero correspondía a un comportamiento corpuscular; el segundo a fluctuaciones producidas por la interferencia de ondas.

Notas al capítulo 8

1. Joseph Larmor, «On the Statistical Theory of Radiation», *Phil. Mag.*, 20 (1910), 350-353; *Mathematical and Physical Papers by Sir Joseph Larmor*, Vol. 2 (Cambridge, Ingl., 1929), págs. 413-415.
2. Armin Hermann, «Laue, Max von», en *Dictionary of Scientific Biography*, ed. C. C. Gillispie, Vol. 8 (Nueva York, 1973), 50-53; Carl Seelig, *Albert Einstein: Eine dokumentarische Biographie* (Zurich, 1954), págs. 91 y sig.
3. Laue a Einstein, 2 de junio de 1906: «Zugleich danke auch ich Ihnen für den Korrekturbogen Ihrer inzwischen in den Annalen erschienenen Abhandlung, die ich mit sehr viel Interesse gelesen habe und der ich, wie ich jetzt ausführen will, vollauf beistimme. / ... Wenn Sie am Anfang Ihrer letzten Antwort Ihren heuristischen Gesichtspunkt dahin formulieren, dass Strahlungsenergie nur in gewissen endlichen Quanten absorbiert und emittiert werden kann, so weiss ich nichts dagegen einzuwenden; auch alle Ihre Anwendungen stimmen mit dieser Fassung überein. Nun ist dies keine Eigentümlichkeit der elektromagnetischen Vorgänge im Vakuum, sondern der absorbierenden oder emittierenden Materie. Die Strahlung besteht daher nicht aus Lichtquanten, wie in § 6 der ersten Arbeit steht, sondern verhält sich nur im Energieaustausch mit der Materie so, wie wenn sie daraus bestünde.» El original está en el archivo Einstein del Institute for Advanced Study, Princeton, New Jersey.
4. *Ibid.*
5. La bibliografía de la época cita muy rara vez el artículo de 1906 de Einstein, y en absoluto el de Ehrenfest. Sin embargo, es casi seguro que tanto Planck como Lorentz los conocían antes de 1908.
6. H. A. Lorentz, «The Theory of Radiation and the Second Law of Thermodynamics», *Proc. Amsterdam*, 3 (1901), 436-450. Esta versión inglesa de un artículo en holandés presentado el año anterior está reimpressa en

- los *Collected Papers* de Lorentz, Vol. 6 (La Haya, 1938), págs. 265-279. Para algunos detalles más, véase *supra*, págs. 160 y sig.
7. H. A. Lorentz, «Boltzmann's and Wien's Laws of Radiation», *Proc. Amsterdam*, 3 (1901), 607-620; *Collected Papers*, Vol. 6, págs. 280-292. «On the Emission and Absorption by Metals of Rays of Heat of Great Wavelengths», *Proc. Amsterdam*, 5 (1903), 666-685; *Collected Papers*, Vol. 3 (La Haya, 1936), págs. 155-176.
 8. *Ibid.*, pág. 667; 156.
 9. *Ibid.*, pág. 678; 168 y sig.
 10. Lorentz a Wien, 6 de junio de 1908: «Ich habe mir nun in den letzten Jahren mit diesem Problem unaufhörlich den Kopf zerbrochen.» De una transcripción mecanografiada por Wien o bajo su supervisión y depositada ahora en el Deutsches Museum, Munich. El paradero del original se desconoce. Más adelante volveremos sobre esta importante carta.
 11. H. A. Lorentz, «La thermodynamique et les théories cinétiques», *Bulletin des Séances de la Société Française de Physique*, 1905, págs. 35-63; *Collected Papers*, Vol. 7 (La Haya, 1934), págs. 290-316. Cita en la pág. 60; 313.
 12. H. A. Lorentz, «Le partage de l'énergie entre la matière pondérable et l'éther», *Atti del IV Congresso Internazionale dei Matematici (Roma, 6-11, Aprile 1908)*, 3 vols. (Roma, 1909), I, 145-165; *Collected Papers*, Vol. 7, páginas 317-346. Reimpreso también en forma mejorada en *Nuovo Cimento*, 16 (1908), 5-34, y *Revue Général des Sciences*, 20 (1909), 14-26.
 13. *Ibid.*, pág. 147; 320.
 14. *Ibid.*, págs. 160 y sig.; 337.
 15. *Ibid.*, pág. 163; 341. Las dos páginas siguientes son una nota añadida antes de la publicación, sobre la cual véase más adelante.
 16. Wien a Sommerfeld, 18 de mayo de 1908. El texto alemán de este pasaje lo ha reproducido y examinado Armin Hermann en su *Frühgeschichte der Quantentheorie (1899-1913)* (Mosbach in Baden, 1969), pág. 50. Hermann también examina algunos de los otros materiales introducidos más adelante, pero su evaluación de la posición de Lorentz y de su importancia difiere bastante de la expuesta aquí. El texto completo de la carta se conserva en microfilme en los diversos Archives for the History of Quantum Physics. El Dr.-Ing. Ernst Sommerfeld, quien dispuso depositarlo junto con los demás papeles de su padre en el Deutsches Museum de Munich, facilitó el original para filmarlo.
 17. O. Lummer y E. Pringsheim, «Über die Jeans-Lorentzsche Strahlungsformel», *Phys. ZS.*, 9 (1908), 449-450. Obsérvese que aunque la ley de Rayleigh-Jeans se había anunciado tres años antes, Lummer y Pringsheim no se habían molestado en señalar su imposibilidad hasta que intervino Lorentz.
 18. H. A. Lorentz, «Zur Strahlungstheorie», *Phys. ZS.*, 9 (1908), 562-563.
 19. Lorentz a Wien, 6 de junio de 1908, la carta que se cita en la nota 10 anterior. «Eine solche neue Annahme ist nun eben die der Elementarquanten von Energie. An und für sich habe ich nichts dagegen; ich gebe Ihnen sofort zu, dass man gerade mit solchen neuen Auffassungen neue Fortschritte macht und dass vieles zu Gunsten der Hypothese spricht. Auch würde ich sofort bereit sein, die Hypothese rückhaltslos anzunehmen,

- wenn ich nicht auf eine Schwierigkeit stiesse. Diesselbe liegt darin, dass diejenigen Resonatoren, deren λ merklich kleiner als λ_m ist, nach der Formel von Planck nicht einmal ein einziges Energieelement erhalten. M.a.W., einige dieser Resonatoren (unter Umständen die Mehrzahl) müssten gar keine Energie besitzen, und doch sind sie, ebensogut wie übrigen, der fortwährenden Erregung durch die elektromagnetischen Wellen des Äthers ausgesetzt. Es ist nämlich zu bemerken, dass nach der Theorie von Planck die Resonatoren in ganz stetiger Weise (ohne dass von einem endlichen Elementarquantum die Rede ist) Energie von dem Äther erhalten oder an ihn abgeben können. Indes möchte ich jetzt auf diese Frage nicht näher eingehen; ich hoffe bald zu vernehmen, wie sich Prof. Planck selbst zu demselben stellt.»
20. H. A. Lorentz, «Die Hypothese der Lichtquanten», *Phys. ZS.*, 11 (1910), 349-354; *Collected Papers*, Vol. 7, págs. 374-384. Cita de la pág. 350; 374 y sig.
 21. Max Planck, «Hendrik Antoon Lorentz», *Naturwissenschaft*, 16 (1928), 549-555; III, 343-349. Cita de las págs. 552 y sig.; 346 y sig. Planck añadió una nota a la versión impresa, señalando que el argumento se debía a Lummer y Pringsheim.
 22. H. A. Lorentz, «Über das Gleichgewicht der lebendigen Kraft unter Gasmolekülen», *Wiener Ber. II*, 95 (1887), 115-152; *Collected Papers*. Vol. 6, 74-111. En este volumen y en el anterior se encontrarán otros artículos de Lorentz que hacen al caso.
 23. «Lorentz» (Planck, 1928), pág. 553; 347.
 24. Einstein a J. Laub, 19 de mayo de 1909: «Mit H. A. Lorentz habe ich gegenwärtig eine überaus interessante Korrespondenz über das Strahlungsproblem. Ich bewundere diesen Mann wie keinen anderen, ich möchte sagen, ich liebe ihn.» Carl Seelig copió el original; una copia de su transcripción se halla en el archivo Einstein en el Institute for Advanced Study, Princeton, New Jersey.
 25. Ehrenfest había señalado que el modelo de Planck podía alterar el espectro de energía si las moléculas chocaban con los resonadores (págs. 192, 196 *supra*). Planck, en la última página de sus *Lecciones*, afirmó lo mismo en relación con un modelo en el que resonadores móviles chocaban entre sí. La prueba de Lorentz de la ley de Rayleigh-Jeans cubría estos casos, aunque no tengo pruebas concretas de que esa característica fuese especialmente subrayada a la sazón. Dos años después, en el transcurso de una investigación más general, Einstein y su discípulo L. Hopf demostraron de manera más explícita que resonadores unidos a moléculas móviles seguirían dando la ley de Rayleigh-Jeans, en «Statistische Untersuchung der Bewegung eines Resonators in einem Strahlungsfeld», *Ann. d. Phys*, 33 (1910), 1105-1115.
 26. Durante este período de siete años, el único artículo de Planck sobre el problema del cuerpo negro es «Bemerkung über die Konstante des Wienschen Verschiebungsgesetzes», *Verh. d. D. Phys. Ges.*, 8 (1906), 695-696; II, 136-137. Es un breve comentario sobre una determinación reciente de la constante $\lambda_m T$ y no constituye indicio alguno de las actitudes de Planck. Acerca del artículo que sí las revela, véase inmediatamente más adelante.

27. Max Planck, «Zur Dynamik bewegter Systeme», *Berl. Ber.*, 1907, páginas 542-570; *Ann. d. Phys.*, 26 (1908), 1-34; II, 176-209. La cita está tomada de la primera oración del artículo, que fue presentado el 13 de junio de 1907. El hecho de que Planck incluya ambos principios de la termodinámica demuestra que la «materia ponderable» a evacuar de la cavidad no incluía sus resonadores o, al menos, la partícula negra necesaria para garantizar el equilibrio. Acerca de la insistencia de Planck en sus *Lecciones*, véase pág. 193, *supra*. Vuelve a aparecer, en una forma aún más interesante, en una carta de Planck a Lorentz escrita el 10 de julio de 1909: «Noch ein Wort über den Fall eines von jeglichen Materie u. jeglichen Electronen entblösten, allein von Strahlung erfüllten Hohlraumes. Hier gibt es nach meiner Anschauung überhaupt keine Möglichkeit, die Annäherung an einen stationären Endzustand, an eine normale Energieverteilung, auch nun zu verstehen. Dazu bedarf es ganz notwendig etwa eines Kohleteilchens.» Para la fuente de ésta y otras cartas de Planck a Lorentz, véase la nota 30, *infra*.
28. La tesis de que Planck se refiere sólo a «los principios de la mecánica», no a los de la teoría electromagnética ni a los de la mecánica estadística, podría justificar una lectura más débil de este pasaje. Pero Planck tenía que estar pensando en la teoría electromagnética y en la mecánica, porque si no el pasaje no tiene sentido. Por otra parte, el uso que hace del término «mecánica» parece que incluye a menudo la mecánica estadística; por ejemplo, en su comentario de 1909 (pág. 233, *infra*) donde Planck dice que la tarea de explicar el cuanto de acción es mecánicamente imposible. Aparte de eso, si Planck no incluye su propia teoría, ¿qué va a querer decir con «reciente ... investigación teórica sobre la radiación térmica»? Pero véase también la nota 44, *infra*.
29. Sobre este tema véase el cap. 5, nota 42, *supra*.
30. Planck a Lorentz, 1 de abril de 1908: «Natürlich wird es mich ungemein interessieren aus Ihrem Vortrag in Rom zu erfahren, wie Sie über die grosse Frage nach der Energieverteilung zwischen Aether und Materie denken. Dass die Elektronentheorie ohne Einführung neuer Hypothese mit Notwendigkeit zu den Jeanschen Schlussfolgerungen führt, ist mir sehr plausibel, und ich glaube, dass es nur nützlich ist, wenn dieser Punkt mit aller Schärfe zum Ausdruck gebracht wird». El original de esta carta y de las demás de Planck a Lorentz que se mencionan aquí están depositados en el Algemeen Rijksarchief, La Haya; existen también en microfilme en los depósitos del Archive for History of Quantum Physics.
31. Cf. págs. 34 y sig., *supra*
32. Planck a Lorentz, 7 de octubre de 1908: «Die erstere Annahme [*b* característica de sucesos en el éter libre] wäre offenbar die radikalere; sie müsste zur Aufhebung der Maxwellschen Feldgleichungen führen. .. / Ich sehe noch keinen zwingenden Grund ein, von der Annahme der absoluten Stetigkeit des freien Aether und aller Vorgänge darin abzugehen. Dann ist also das Wirkungselement *b* eine Eigenschaft der Resonatoren.»
33. *Ibid.* «Ich denke mir nun den Vorgang so: Im freien Aether gehorchen die Lichtwellen genau der Maxwellschen Feldgleichungen. Deshalb ist aber die Amplitude einer Lichtschwingung, auch im stationären Strahlungs-

felde, keineswegs mathematisch constant, sondern sie ist starken Schwankungen unterworfen, aus denen erst durch Mittelwertbildung der constante messbare Werth der Strahlungsintensität K sich zusammensetzt. Befindet sich nun ein Resonator in einem solchen stationären Strahlungsfelde, so wird er von der dort befindlichen freien Strahlung zu Schwingungen angeregt. Aber —und nun kommt das Wesentliche— diese Erregung gehorcht nicht dem einfachen bekannten Pendelgesetz, sondern es existirt eine gewisse Reizschwelle: auf ganz kleine Erregung spricht der Resonator überhaupt nicht an, und wenn er auf grösseren anspricht, thut er dies nur so, dass seine Energie ein ganz Vielfaches des Energieelement $h\nu$ ist, so dass der Momentanwerth der Energie stets durch ein solcher ganzer Vielfacher dargestellt wird.

«Zusammenfassend möchte ich also sagen: ich mache zwei Voraussetzungen:

- 1) die Energie des Resonators in einem bestimmten Augenblick ist $gh\nu$ (g ganze Zahl oder Null)
- 2) die in einem Zeitraum von vielen Billionen Schwingungen vom Resonator emittierte und absorbierte Energie und auch die mittlere Energie des Resonators ist ebensogross, als ob für die Resonatorschwingungen die gewöhnliche Pendelgleichung gelten würde.

«Diese beiden Voraussetzungen scheinen mir nicht unverträglich zu sein. Ich habe diesen Gedanken in einer Anmerkung, zu § 109 meine Vorlesungen über Wärmestrahlung, angedeutet.»

34. *Vorlesungen über die Theorie der Wärmestrahlung* (Planck, 1906a), página 108n.
35. *Ibid.*, págs. 154, 221.
- †36. Las cartas de Planck a Lorentz del 16 de junio y del 10 de julio de 1909 siguen insistiendo en atribuir h a los resonadores, no al éter (cf. la carta del 7 de octubre de 1908 citada en la nota 32, *supra*, así como el pasaje citado inmediatamente a continuación). Lorentz parece ser que lo ha admitido en una carta del [3]0 de julio de 1909, cuyas notas preliminares se conservan con las cartas de Planck a él: «Así pues, a menos que alguien tenga una ocurrencia feliz, debemos buscar h en las partículas radiantes. También admito que no hay por qué hablar de la entropía del éter en sí y que su valor depende de la condición de la materia.» («Dus zoolang niet iemand een gelukkigen inval heeft, zullen wij h in de stralende deeltjes zoeken. Dan geef ik ook toe dat van entropie van aether op zichzelf geen sprake is, en dat de waarde daarvan met de eigenschappen der materie samenhangt.»)
37. Planck a Lorentz, 16 de junio de 1909: «Nun übt ein freies Electron nur dann einen Einfluss auf den Aether aus, wenn es seine Geschwindigkeit (an Grösse oder Richtung) ändert. Dies geschieht hauptsächlich beim Zusammenstoss, entweder mit ponderabeln Moleküln oder mit anderen Electronen. Ueber die Gesetze eines solchen Zusammenstosses wissen wir so gut wie nichts, und es ist nach meiner Meinung eine ungegründete Annahme, dass diesselben nach den Hamiltonschen Gleichungen vor sich gehen. Vielmehr ist hier nur eine solche Annahme zulässig, die zu Konsequenzen führt, die mit den Tatsachen übereinstimmen. Und eine solche

Annahme scheint mir die folgende zu sein. *Der Energieaustausch zwischen Electronen und freiem Aether vollzieht sich stets nur nach ganzzahligen Quanten* *hν*. Das gilt sowohl für freie Electronen als auch für solche, die um Gleichgewichtslagen schwingen, wie in meinen Resonatoren.» Cf. las cartas de Planck a Lorentz del 10 de julio de 1909, del 7 de enero de 1910 y del 25 de diciembre de 1913. Todas ellas se oponen a los continuos intentos de Lorentz de preservar las ecuaciones de Maxwell para electrones libres y restringir *h* a una clase especial de partículas.

38. *Phys. ZS.*, 10 (1909), 825, de la versión publicada del debate que siguió a la conferencia de Einstein en Salzburgo, «Über die Entwicklung unserer Anschauungen über das Wesen und die Konstitution der Strahlung» (Einstein, 1909b). Las cursivas son mías.
39. Max Planck, «Zur Theorie der Wärmestrahlung», *Ann. d. Phys.*, 31 (1910), 758-768; II, 237-247. Cita en la pág. 764; 243.
40. *Ibid.*, pág. 760; 239.
41. El título y subtítulos del capítulo 3 de Planck ejemplifican su intercambio de términos en la *Wärmestrahlung*. «Oscilador» aparece en el título general y en el primer subtítulo; «resonador» lo reemplaza en los dos subtítulos siguientes.
42. Planck a Lorentz, 7 de enero de 1910: «Freilich sagen Sie mit vollem Recht, dass ein solcher Resonator sich seines Names nicht mehr würdig zeigt, und dies hat mich bewogen, dem Resonator seinen Ehrennamen abzuerkennen und ihn allgemeiner "Oscillator" zu nennen (wie auch in dem beigefügten Entwurf geschehen ist).»
43. Nótese en especial el título de Planck (1901b), «Über die Elementarquanta der Materie und Electricität», un uso muy común en la bibliografía alemana. La expresión «cuanto de acción» aparece por primera vez en la *Wärmestrahlung* (Planck, 1906a), pág. 154, y de ahí en adelante la utiliza repetidas veces en sus cartas y escritos publicados. A diferencia del término «resonador», no desaparece tras admitir Planck la discontinuidad.
- †44. La primera de estas cartas es la de Planck a Ehrenfest, 6 de julio de 1905, reproducida en la pág. 160, *supra*. La segunda es la de Planck a Wien, 2 de marzo de 1907; es imprescindible citar entero el párrafo en cuestión. «Ihre Messungen der von den einzelne Molekülen ausgesandten Strahlung interessieren mich natürlich sehr. Sollte sich aber der Umstand, dass diese Strahlung einen erheblich, kleineren Betrag als der Elementarquantum der Energie angibt, nicht dadurch erklären lassen, dass nicht alle Moleküle gleichmässig emittieren, sondern dass eine ganze Menge Moleküle überhaupt garnicht emittieren, während andere wieder ein volles Elementarquantum oder mehrere Elementarquanta emittieren? Denn auf der ungleichmässigen Vertheilung der Energie auf die einzelne Moleküle beruht ja die ganze Berechnung der Strahlungsentropie und der Elementarquantums.» El original de esta carta se conserva en la Staatsbibliothek Preussischer Kulturbesitz en Berlín; también existe en microfilme en algunos de los depósitos del Archive for History of Quantum Physics.

Planck no sólo utiliza aquí el término «cuanto de energía», sino que también habla de que la emisión de energía ocurre en cuantos enteros. Por consiguiente, puede que ya hubiese aceptado la reinterpretación de

su teoría dada en 1906 por Einstein y Ehrenfest. El único indicio que habla en favor de una fecha más tardía es la frase inicial —por lo demás extraña, pero reconocidamente inconcluyente— en el artículo sobre relatividad enviado tres meses más tarde. Sin embargo, es posible que Planck sólo hubiese adoptado el vocabulario y modo de análisis utilizados por Wien en su interesante artículo «Über die absolute, von positiven Ionen ausgestrahlte Energie und die Entropie der Spektrallinien», *Ann. d. Phys.*, 23 (1907), 415-438. (Dado que la revista no recibió el artículo hasta el 9 de mayo de 1907, es de presumir que Planck comentó un borrador o una descripción por carta.)

45. La parte del comentario de Planck en Salzburgo que nos interesa aquí la citamos en la pág. 233, *supra*. Sus conferencias en Columbia son *Acht Vorlesungen über theoretische Physik* (Leipzig, 1910), traducidas al inglés por A. P. Wills con el título *Eight Lectures on Theoretical Physics* (Nueva York, 1915). En la pág. 95 (trad. ingl., págs. 95 y sig.), al final mismo de un prolongado análisis de la teoría del cuerpo negro, Planck señala que habrá que suplementar la teoría de los electrones para lograr una derivación completa de sus resultados. Menciona luego varios autores que creen necesario abandonar las ecuaciones de Maxwell para la radiación en un vacío puro y termina así: «Pienso, por otro lado, que aún no es necesario proceder en manera tan revolucionaria, sino que cabe buscar el significado del cuanto de energía $h\nu$ en las interacciones por las cuales los resonadores influyen unos sobre otros.» Por lo demás, estas conferencias, pronunciadas en un momento en que la actitud de Planck hacia su teoría se hallaba en estado de flujo, siguen muy de cerca el modelo de sus *Lecciones* de 1906 y, por tanto, son poco informativas acerca de las cuestiones que aquí nos interesan.
46. Para Ehrenfest, *vide supra*, págs. 167, 198-9; para Einstein, su (1905), página 143; para Laue, pág. 222, *supra*; y para Wien, su (1907a), pág. 417, el artículo que, en una forma preliminar, hizo que Planck utilizara por segunda vez la expresión.
47. *Vide supra*, pág. 125.
48. Wilhelm Wien, «Über eine Berechnung der Wellenlänge der Röntgenstrahlen aus dem Planckschen Energie-Element», *Göttinger Nachr.*, 1907, páginas 598-601, donde la frase citada aparece en la pág. 599.
49. *Ibid.*
50. «Entropie der Spektrallinien» (Wien, 1907a), pág. 433.
51. «Wellenlänge der Röntgenstrahlen» (Wien, 1907b), pág. 599.
52. Wien a Sommerfeld, 15 de junio de 1908: «Lorentz hat seinen Irrthum in bezug auf die Strahlungstheorie eingesehen und dass die Annahme von Jeans unhaltbar ist. Nun liegt allerdings der Fall insofern nicht ganz einfach, als in der That es so scheint als ob die Maxwellsche Theorie für die Atome verlassen werden müsste. Ich habe Ihnen daher noch ein Problem zu stellen. Nämlich zu prüfen wie weit die statistische Mechanik und der Beweis von Lorentz fest begründet ist, dass ein den Maxwellsche Gleichungen (beziehentlich denen der Elektronentheorie) gehorchenden System auch der Satz der "equipartition of energy" gehorchen muss, woraus eben das Jeanssche Gesetz zu folgen wäre. Nämlich eine Beschränkung der

Freiheitsgrade, wie sie das Plancksche Energieelement verlangt, müsste doch auch eine elektromagnetische Deutung erlangen. Nun sieht es mir fast so aus als ob eine solche unmöglich wäre, als ob eben diese Beschränkung Zusatzkräfte erfordern (feste Verbindung und dergleichen) die nicht ins Maxwellsche Systeme passen. Wenn das wirklich so liegt, so brauchte man sich nicht weiter den Kopf über eine Deutung des Energieelements und eine Darstellung der Spektralserien auf electromagnetischer Grundlage zu zerbrechen sondern müsste eine Ergänzung der Maxwellschen Gleichungen innerhalb der Atome zu finden suchen. Mir ist die ganze statistische Mechanik nicht so geläufig, dass ich ein sicheres Urtheil über den Grade ihrer Zuverlässigkeit bilden könnte». Para la fuente de esta carta, véase la nota 16 anterior.

53. Wilhelm Wien, «Theorie der Strahlung», *Encyklopädie der mathematischen Wissenschaften* (Leipzig, 1909-26), Vol. 5, Pt. 3, págs. 282-357; cita en las págs. 356 y sig. El esquema del transcendental Congreso de Roma está en la pág. 333.
54. *Ibid.*, especialmente pág. 320, que contiene el profético comentario sobre las dificultades de explicar la dispersión.
55. *Ibid.*, pág. 357.
56. James Jeans, «Zur Strahlungstheorie», *Phys. ZS.*, 9 (1908), 853-855.
57. James Jeans, «On Non-Newtonian Mechanical Systems, and Planck's Theory of Radiation», *Phil. Mag.*, 20 (1910), 943-954.
58. El artículo de Jeans era «Rapport sur la théorie cinétique de la chaleur spécifique d'après Maxwell et Boltzmann», *La Théorie du rayonnement et les quanta*, eds. P. Langevin y M. de Broglie (París, 1912), págs. 53-73. El debate sigue inmediatamente, y la cita está en la pág. 76. Otros comentarios, tanto en el texto como en el debate, indican que en 1911 Jeans pensaba que los obstáculos a su explicación de los fenómenos del cuerpo negro en el no equilibrio eran casi insuperables. Pero no renunció públicamente a sus anteriores esfuerzos hasta muy entrado el año 1913 (*British Association Reports*, 1913, págs. 376-381), y hasta esa fecha se pensó que era enemigo de la teoría cuántica que estaba naciendo. Después de esa fecha se convirtió en el defensor principal del cuanto en Inglaterra.
59. H. A. Lorentz, «Alte und neue Fragen der Physik», *Phys. ZS.*, 11 (1910), 1234-1257; *Collected Papers*, Vol. 7, págs. 205-257.
60. *Ibid.*, pág. 1248; 238.
61. *Supra*, págs. 129 y sig.

Notas al capítulo 9

1. M. J. Klein, «Einstein and the Wave-Particle Duality», *The Natural Philosopher*, 3 (1964), 3-49, examina las dos contribuciones subsiguientes más importantes del problema del cuerpo negro a la evolución de la teoría cuántica. Ambas arrancaron de derivaciones conceptualmente novedosas de la ley de Planck, la primera por Einstein en 1916, la segunda por S. N. Bose en 1925.

- †2. Como muchas de las citas de este libro habrán dejado ya en claro, a principios del siglo xx hubo físicos que publicaban el mismo artículo, o artículos parecidos, en varias revistas y en fechas muy próximas. Cuando se manejan cifras pequeñas, el recuento de autores proporciona, por tanto, un índice más fiable y estable de la actividad que el recuento de artículos. Obsérvese, sin embargo, que un mismo autor sólo puede aparecer una vez cada año en el recuento del número total de autores cuánticos, pero, para ese mismo año, puede aparecer en más de una de las tres categorías («cuerpo negro», «calor específico» y «otros temas cuánticos») en que dividimos aquí la bibliografía cuántica. Por eso, el recuento total de autores es a veces menor que el obtenido de sumar el número de autores de las tres subcategorías.
- †3. Los *Fortschritte* aparecían en tres gruesos volúmenes cada año, cada uno de ellos prolijamente dividido y subdividido. Sin embargo, sondeos preliminares demostraron que todos o prácticamente todos los artículos cuánticos están resumidos en las Secciones: III, 1, 4, 5; IV, 1, 9-11, 14; V, 1 (con *addendum*); ó VI, 1, 2, 6, 7. Estas secciones se inspeccionaron sistemáticamente para los años de 1905 a 1914, inclusive. Exceptuando algunos casos sobre los que existía información de otras fuentes, los artículos sólo se contaban como contribuciones a la bibliografía cuántica si su título o resumen incluía una referencia a la teoría de Planck, al cuanto de acción o a algo de esa índole. Los experimentos sobre el espectro del cuerpo negro no se contaron, por ejemplo, como artículos cuánticos en virtud solamente de su tema.
4. Acerca de los patrones normales de crecimiento de la ciencia y sus particularidades, véase D. J. de S. Price, *Little Science, Big Science* (Nueva York y Londres, 1963), especialmente el cap. 1.
 5. Peter Debye, «Der Wahrscheinlichkeitsbegriff in der Theorie der Strahlung», *Ann. d. Phys.*, 33 (1910), 1427-1434. A veces se cita este artículo como el primero que derivó la ley de distribución de Planck aplicando directamente la teoría combinatoria a los modos de vibración del campo electromagnético. Pero Ehrenfest (1906) había indicado ya antes cómo conseguir ese resultado (*supra*, págs. 197-200), y J. Weiss, «Über das Plancksche Strahlungsgesetz (vorläufige Mitteilung)», *Phys. ZS.*, 10 (1909), 193-195, es un torpe intento de cubrir el mismo objetivo.
 6. Acerca de la génesis del artículo de Debye y de algunas reacciones a él, véanse págs. 9-12 de la entrevista realizada a Debye por T. S. Kuhn y George Uhlenbeck el 3 de mayo de 1962. Hay depositada una transcripción en el Archive for History of Quantum Physics.
 7. Paul Ehrenfest, «Welche Züge der Lichtquantenhypothese spielen in der Theorie der Wärmestrahlung eine wesentliche Rolle?», *Ann. d. Phys.*, 36 (1911), 91-118; *Collected Scientific Papers* (Amsterdam, 1959), 185-212.
 8. La primera publicación de Poincaré sobre este tema es «Sur la théorie des quanta», *C. R.*, 153 (1911), 1103-1108; reimpresso en *Oeuvres de Henri Poincaré*, Vol. 9 (París, 1954), págs. 620-625. El análisis allí resumido está desarrollado extensamente en «Sur la théorie des quanta», *Journal de Physique Théorique et Appliquée*, 2 (1912), 5-34; *Oeuvres*, Vol. 9, páginas 626-653. Para una exposición completa del punto de vista de Poin-

- caré y de su papel en la aceptación de la teoría cuántica, véase Russell McCormmach, «Henri Poincaré and the Quantum Theory», *Isis*, 58 (1967), 37-55. Téngase en cuenta, sin embargo, que la descripción que da McCormmach del impacto de la obra de Poincaré sobre James Jeans requiere cierta matización a la luz de lo expuesto en las págs. 238 y sig., *supra*.
9. Albert Einstein, «Die Plancksche Theorie der Strahlung und die Theorie der spezifischen Wärme», *Ann. d. Phys.*, 22 (1907), 180-190.
 10. Albert Einstein, «Berichtigung zu meiner Arbeit: "Die Plancksche Theorie der Strahlung, etc."», *Ann. d. Phys.*, 22 (1907), 800.
 11. El esquema que sigue se basa principalmente en las cuatro obras siguientes: H. E. Roscoe y Alexander Claasen, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, Vol. 1, 3.^a ed. (Braunschweig, 1895), esp. págs. 114-121; Richard Börnstein y Wilhelm Meyerhoffer, *Landolt-Börnstein, physikalisch-chemische Tabellen*, 3.^a ed. (Berlín, 1905), págs. 383-386; Walther Nernst, *Theoretische Chemie vom Standpunkte der Avogadroschen Regel und der Thermodynamik*, 3.^a-6.^a eds. (Stuttgart, 1900, 1903, 1906 [también 1907], 1909); y B. Weinstein, *Thermodynamik und Kinetik der Körper*, Vol. II (Braunschweig, 1903), esp. págs. 210-226. El artículo de Einstein menciona los dos primeros libros (aunque no necesariamente las ediciones aquí señaladas) como las fuentes de los datos allí utilizados. El motivo de recurrir al texto de Nernst estriba tanto en su gran autoridad como en el papel que desempeñó su autor, después de 1906, a la hora de cambiar una viejísima interpretación de los datos que existían sobre los calores específicos. Las páginas citadas de Weinstein son una sección sobre «Die spezifischen Wärmen der festen Körper». El autor llega a la conclusión de que los calores específicos de los sólidos aumentan en general con la temperatura, pero no supone que la variación sea normalmente grande ni que —al margen de su magnitud— esté en conflicto con la teoría cinética del calor.
 12. La tabla en cuestión se reproduce en todas las obras citadas en la nota anterior, menos en Nernst, *Theoretische Chemie*. Dicha tabla muestra una variación de más del 700 por ciento en el calor específico del diamante. La edición de 1905 de Landolt-Börnstein recoge algunas mediciones muy recientes (1903) que muestran una variación de casi el 400 por ciento en el calor específico del cromo, pero otras variaciones conocidas son como máximo por un factor dos, y generalmente mucho menos.
 13. Acerca del papel que desempeñó la termodinámica química a la hora de llamar la atención sobre el trabajo de Einstein con los calores específicos, véase también M. J. Klein, «Einstein, Specific Heats, and the Early Quantum Theory», *Science*, 148 (1965), 173-180.
 14. Algunos de estos intentos previos están expuestos en Walther Nernst, *Experimental and Theoretical Applications of Thermodynamics to Chemistry* (Nueva York, 1907), págs. 54-57, y su *The New Heat Theorem*, trad. ingl. de Guy Barr de la 2.^a ed. alemana (Londres, 1926), cap. 1.
 15. Walther Nernst, «Über die Berechnung chemischer Gleichgewichte aus thermischen Messungen», *Göttinger Nachr.*, 1906, págs. 1-40.
 - †16. El teorema de Nernst, en esta forma, no exige que el calor específico tienda a cero con la temperatura absoluta. Pero la extrapolación a partir de las mediciones existentes, junto con la teoría cinética, llevó a Nernst a la

conclusión de que su teorema sólo podía ser válido si, cerca del cero absoluto, los calores específicos de los sólidos eran mucho menores de lo que se había pensado. Estimó su valor en 1,5 calorías por mol grado. En 1911, cuando los cuantos y nuevas mediciones le convencieron de que los calores específicos tendían a cero con la temperatura, volvió a enunciar su teorema del calor en la siguiente forma: $\lim(dA/dt) = 0$, de donde se sigue que $\lim(dU/dt) = 0$. Véase por ejemplo su «Der Energieinhalt fester Stoffe», *Ann. d. Phys.*, 36 (1911), 395-439.

17. *Theoretische Chemie*, 5.^a ed. (Nernst, 1906b), págs. 177-179. Obsérvese que la generalización de Dulong y Petit, que en la sección anterior había sido una ley (*Gesetz*), ha sido rebajada a una regla (*Regel*). Está claro que para Nernst la degradación había ocurrido en 1906 o quizá a finales de 1905. En la sexta de sus Silliman Lectures, pronunciadas en la Universidad Yale en noviembre de 1906, dijo: «Numerosas mediciones de diferentes experimentadores han demostrado, en pleno acuerdo mutuo, que los calores atómicos en el estado sólido disminuyen notablemente a bajas temperaturas» (*Applications of Thermodynamics to Chemistry* (Nernst, 1907), págs. 63). La evaluación de los experimentos en sus anteriores escritos es, naturalmente, muy distinta.
- †18. Walther Nernst, «Über neuere Probleme der Wärmetheorie», *Berl. Ber.*, 1911/I, págs. 65-90, esp. pág. 80. Lo accesibles que eran los defectos de la ley de Dulong-Petit lo sugiere U. Behn, «Über die spezifische Wärme einiger Metalle bei tiefen Temperaturen», *Ann. d. Phys.*, 66 (1898), 237-244, artículo que Nernst citó por primera vez en la nueva sección añadida a su *Theoretische Chemie* en 1906. Aunque los calores específicos recogidos por Behn permanecían en el intervalo entre 4,0 y 6,3 calorías por mol grado al variar la temperatura, los párrafos finales de su artículo incluyen la siguiente frase: «Si uno representa gráficamente la disminución del calor específico con la temperatura, parece posible que todas las curvas se crucen en 0° absolutos, de manera que todos los calores específicos toman allí un mismo y pequeñísimo valor (¿0?)» Véase también la siguiente entrega de Behn, «Über die spezifische Wärme der Metalle, des Graphits und einiger Legirungen bei tiefen Temperaturen», *Ann. d. Phys.*, 1 (1900), págs. 257-269.
19. *Theoretische Chemie*, 6.^a ed. (Nernst, 1909), pág. 700.
20. Walther Nernst, «Untersuchungen über spezifische Wärme bei tiefen Temperaturen. II», *Berl. Ber.*, 1910/I, págs. 262-282; cita en la última página.
21. Walther Nernst, «Revue sur la détermination de l'affinité chimique à partir des données thermiques», *Journal chim. phys.*, 8 (1910), 228-267, esp. págs. 234-237.
22. «Probleme der Wärmetheorie» (Nernst, 1911a), pág. 86.
23. Einstein a Laub, 16 de marzo de 1910: «Die Quantentheorie steht mir fest. Meine Voraussagungen inbetreff der spezifischen Wärmen scheinen sich glänzend zu bestätigen. Nernst, der eben bei mir war und Rubens sind eifrig mit der experimentellen Prüfung beschäftigt, sodass man bald darüber orientiert sein wird.» Carl Seelig copió el original, y un ejemplar

de esta transcripción se encuentra en el archivo Einstein en el Institute for Advanced Study, Princeton, N. J.

24. De la pág. 7 de la entrevista con Hevesey realizada el 25 de mayo de 1962 por T. S. Kuhn y E. Segrè. Una transcripción está depositada en el Archive for History of Quantum Physics.
25. Nernst a Solvay, 26 de julio de 1910: «Wie es scheint, stehen wir zur Zeit mitten in einer umwälzenden Neugestaltung der Grundlagen, auf welchen die bisherige kinetische Theorie der Materie beruht.

»Einerseits führt diese Theorie in ihrer konsequenten Durchbildung, wie bisher keiner Seite bestritten wurde, zu einer Strahlungsformel, deren Gültigkeit allen Erfahrungen widerspricht; andererseits folgen aus der gleichen Theorie gewisse Sätze über die spezifische Wärme (Konstanz der spezifischen Wärme der Gase gegenüber Aenderungen der Temperature, Gültigkeit der Regel von Dulong und Petit bis zu den tiefsten Temperaturen), die ebenfalls durch viele Messungen völlig widerlegt werden.

»Wie insbesondere Planck und Einstein gezeigt haben, verschwinden diese Widersprüche, wenn man der Bewegung der Elektronen und Atome bei Schwingungen um eine Ruhelage gewisse Schranken auferlegt (Lehre der Energiequanten); aber diese Auffassung entfernt sich wiederum so sehr von den bisher benutzten Bewegungsgleichungen materieller Punkte, dass mit ihrer Annahme zweifellos eine weitgehende Reformation unserer bisherigen Fundamentalanschauungen verbunden sein muss.» Citado de la carta original en los archivos Solvay en las págs. 7 y sig. de un manuscrito inédito de Jeans Pelseener, este último disponible en microfilme en el Archive for History of Quantum Physics. Una carta adjunta propone un congreso especial sobre el tema; sobre ello, véase más adelante.
26. «Probleme der Wärmetheorie» (Nernst, 1911a), donde la frase citada aparece en la pág. 81. Las partes anteriores de esta interesante conferencia pública incluyen una descripción de los problemas de convertir un laboratorio de altas presiones en otro de bajas temperaturas.
27. Max Planck, «Eine neue Strahlungshypothese», *Verh. d. D. Phys. Ges.*, 13 (1911), 138-148; II, 249-259. La primera referencia de Planck a la teoría de Einstein de los calores específicos aparece en la pág. 146; 257.
28. H. A. Lorentz, «Sur la théorie des éléments d'énergie», *Arch. Néerland.*, 2 (1912), 176-191; *Collected Papers*, Vol. 6 (La Haya, 1938), págs. 152-167.
29. A. Sommerfeld, «Das Plancksche Wirkungsquantum und seine allgemeine Bedeutung für die Molekularphysik», *Phys. ZS.*, 12 (1911), 1057-1068. W. Nernst, «Über ein allgemeines Gesetz, das Verhalten fester Stoffe bei sehr tiefen Temperaturen betreffend», *ibid.*, págs. 976-978. F. Hasenöhrl, «Über die Grundlagen der mechanischen Theorie der Wärme», *ibid.*, págs. 931-935.
30. Alfred Landé cuenta que, a pesar de insistirles Sommerfeld en que estaban perdiendo el tiempo, él y otros estudiantes superiores de física en Munich dedicaron en 1912-14 mucho tiempo a inventar modelos atómicos u otros artificios diseñados para resolver el «enigma cuántico». (Véase pág. 4 de la entrevista realizada por T. S. Kuhn y J. L. Heilbron el 5 de marzo de 1962 y depositada en el Archive for History of Quantum Physics.) Tales empeños tuvieron que prolongarse mucho más en muchos otros centros,

sobre todos los de fuera de Alemania; pero rara vez quedaron testimonios escritos.

31. «Theorie der spezifischen Wärme» (Einstein, 1907a), pág. 184.
32. «Grundlagen der mechanischen Theorie der Wärme» (Hasenöhrl, 1911), página 933.
33. *La Théorie du rayonnement et les quanta: Rapports et discussions de la réunion tenue à Bruxelles, du 30 octobre au 3 novembre 1911*, ed. P. Langevin y M. de Broglie (París, 1912), pág. 293. Véase también el comentario de Poincaré en la discusión del artículo de Planck (pág. 120). Poincaré preguntó cómo descompondría uno sin ambigüedades la energía de un oscilador tridimensional, y Planck contestó que no se había formulado aún ninguna hipótesis cuántica pertinente. Para el caso de la radiación, al cual se había restringido Planck anteriormente, ninguna de ellas era pertinente.
34. Walther Nernst, «Zur Theorie der spezifischen Wärme und über die Anwendung der Lehre von den Energiequanten auf physikalisch-chemische Fragen überhaupt», *ZS. f. Elektrochem.*, 17 (1911), 265-275.
35. *Vide supra*, págs. 175 y sig.
36. Niels Bjerrum, «Über die spezifische Wärme der Gase», *ZS. f. Elektrochem.*, 17 (1911), 731-734.
37. Niels Bjerrum, «Über die ultraroten Absorptionsspektren der Gase», *Festschrift W. Nernst zu seinem fünfundzwanzigjährigen Doktorjubiläum gewidmet von seinen Schülern* (Halle, 1912), págs. 90-98.
38. Albert Einstein, «L'état actuel du problème des chaleurs spécifiques», *Théorie du rayonnement et les quanta* (Compendios, 1912), págs. 407-435. El comentario de Einstein sobre su fracasado intento de tratar el dipolo rotatorio está en las págs. 418 y sig.
39. *Ibid.*, pág. 447.
40. P. Weiss, «Über die rationalen Verhältnisse der magnetischen Momente der Moleküle und das Magneton», *Phys. ZS.*, 12 (1911), 935-952; el debate está en la última página. Cuando Gans, ya en el debate, mostró cómo explicar la existencia de una unidad de magnetismo cuantificando las rotaciones, Weiss respondió que Einstein le había hecho recientemente la misma sugerencia. «Über die ultraroten Absorptionsspektren» (Bjerrum, 1912). J. W. Nicholson, «The Constitution of the Solar Corona. II», *Month. Not.*, 72 (1912), 677-692.
41. Albert Einstein, [«Debate»], *Théorie du rayonnement et les quanta* (Compendios, 1912), pág. 450.
42. Acerca de la ruta de Ehrenfest a la invariancia adiabática y su evolución, véase M. J. Klein, *Paul Ehrenfest* (Amsterdam, 1970), págs. 245-251, 257-292. Acerca de la ignorancia de Ehrenfest del intercambio Lorentz-Einstein en la primera Conferencia Solvay, véase especialmente pág. 269n.
43. Albert Einstein, «Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt», *Ann. d. Phys.*, 17 (1905), 132-148. Para un esquema del argumento, véase págs. 212-214, *supra*.
44. Philipp Lenard, «Über die lichtelektrische Wirkung», *Ann. d. Phys.*, 8 (1902), 149-198. Se encontrará un útil análisis de este artículo y del estado de la experimentación sobre el efecto fotoeléctrico en Bruce R.

- Wheaton, «The Photoelectric Effect and the Origin of the Quantum Theory of Free Radiation», tesina inédita (Universidad de California, Berkeley, 1971), especialmente el cap. 11, y «Philipp Lenard and the Photoelectric Effect, 1899-1911», *Historical Studies in the Physical Sciences*, 9 (1978), 299-322.
45. A. F. Joffé, «Ein Bemerkung zu der Arbeit von E. Ladenburg: "Über Anfangsgeschwindigkeit und Menge der photoelektrischen Elektronen u.s.w."», *Ann. d. Phys.*, 24 (1907), 939-940. R. Ladenburg, «Die neueren Forschungen über die durch Licht- und Röntgenstrahlen hervorgerufene Emission negativer Elektronen», *Jahrb. d. Radioakt.*, 6 (1909), 425-484. R. A. Millikan, «A Direct Determination of "h"», *Phys. Rev.*, 4 (1914), 73-75; «New Tests of Einstein's Photo-Electric Equation», *Phys. Rev.*, 6 (1915), 55; y «A Direct Photoelectric Determination of Planck's "h"», *Phys. Rev.*, 7 (1916), 355-388. Acerca de estos artículos y actitudes hacia la ecuación fotoeléctrica de Einstein antes de ser escritos, véase (Wheaton, 1971), cap. 13.
 46. J. Franck y G. Hertz, «Über einen Zusammenhang zwischen Quantenhypothese und Ionisierungsspannung», *Verh. d. D. Phys. Ges.*, 13 (1911), 967-971, es una introducción programática a una serie continuada que puede detectarse fácilmente en el índice de la revista. Alcanza un primer e importante clímax en «Über Zusammenstöße zwischen Gasmolekülen und langsamen Elektronen», *ibid.*, 15 (1913), 373-390, donde los autores demuestran que, por debajo de una cierta energía crítica, los electrones chocan elásticamente con las moléculas gaseosas. Suponen que el nivel crítico al que comienza la absorción de energía viene gobernado por un mecanismo cuántico. Un segundo clímax importante se alcanza al año siguiente, en «Über die Erregung der Quecksilberresonanzlinie 253,6 μ durch Elektronenstöße», *Verh. d. D. Phys. Ges.*, 16 (1914), 512-517. Frank y Hertz informaron en ese artículo que habían dividido por h la energía a la que comienzan los choques inelásticos en el vapor de mercurio y que encontraron una fuerte línea espectral a la frecuencia correspondiente. Al principio creyeron que la energía a la que comenzaban los choques inelásticos correspondía a la ionización; pero pronto descartaron esa interpretación. Acerca de algunas de las primeras reacciones a estos experimentos, véanse págs. 6-8 de la entrevista realizada por T. S. Kuhn a Leonard Loeb el 7 de agosto de 1962, depositada ahora en el Archive for History of Quantum Physics.
 47. Wilhelm Wien, «Über die absolute, von positiven Ionen ausgestrahlte Energie und die Entropie der Spektrallinien», *Ann. d. Phys.*, 23 (1907), 415-438. La referencia a un «cuanto de energía aparece en la pág. 432, y es en correspondencia con este artículo cuando Planck utiliza por segunda vez el término.
 48. Wilhelm Wien, «Über eine Berechnung der Wellenlänge der Röntgenstrahlen aus dem Planckschen Energie-Element», *Göttinger Nachr.*, 1907, páginas 598-601.
 49. Johannes Stark, «Elementarquantum der Energie, Modell der negativen und der positiven Elektrizität», *Phys. ZS.*, 8 (1907), 881-884. Mucha otra información sobre la intervención de Stark en los primeros pasos de la

teoría cuántica se halla en Armin Hermann, *Frühgeschichte der Quantentheorie (1899-1913)* (Mosbach in Baden, 1969), cap. 4, y en los artículos allí citados.

50. Johannes Stark, «Beziehung des Doppler-Effektes bei Kanalstrahlen zur Planckschen Strahlungstheorie», *Phys. ZS.*, 8 (1907), 913-919, y «Neue Beobachtungen an Kanalstrahlen in Beziehung zur Lichtquantenhypothese», *Phys. ZS.*, 9 (1908), 767-773.
51. F. Reiche, *Die Quantentheorie, ihr Ursprung und ihre Entwicklung* (Berlín, 1921), págs. 30, 182.
52. Johannes Stark, «Zur Energetik und Chemie der Bandspektra», *Phys. ZS.*, 9 (1908), 85-94.
53. Johannes Stark, «Weitere Bemerkungen über die thermische und chemische Absorption im Bandenspektrum», *Phys. ZS.*, 9 (1908), 889-894. Las tres últimas páginas de este artículo son: «II. Anwendung der Lichtquantenhypothese auf die Photochemie.» Acerca de otro paso hacia el uso del cuanto en la química, véase Fritz Haber, «Elektronenemission bei chemischen Reaktionen», *Phys. ZS.*, 12 (1911), 1035-1044.
54. Johannes Stark, «Über Röntgenstrahlen und die atomistische Konstitution der Strahlung», *Phys. ZS.*, 10 (1909), 579-586. En 1910 Planck asoció a Larmor y J. J. Thomson con Einstein y Stark («Zur Theorie der Wärmestrahlung», *Ann. d. Phys.*, 31 (1910), 758-768; *Physikalische Abhandlungen*, II, págs. 237-247). Pero evidentemente había entendido mal a Larmor (véase *supra*, págs. 164 y sig.), y la noción de Thomson de la estructura de la luz era más antigua que la de Einstein y muy diferente de ella. Acerca de la teoría de Thomson véase Russell McCormach, «J. J. Thomson and the Structure of Light», *British Journal for the History of Science*, 3 (1967), 362-387. Mucha otra información se hallará en Bruce R. Wheaton, «On the Nature of X and Gamma Rays. Attitudes towards Localization of Energy in the "New Radiation", 1896-1922», tesis doctoral inédita (Princeton University, 1978).
55. Johannes Stark, «Zur experimentellen Entscheidung zwischen Ätherwellen- und Lichtquantenhypothese. I. Röntgenstrahlen», *Phys. ZS.*, 10 (1909), 902-913.
56. Arnold Sommerfeld, «Über die Verteilung der Intensität bei der Emission von Röntgenstrahlen», *Phys. ZS.*, 10 (1909), 969-976. Obsérvese que la revista recibió el artículo de Stark el 16 de noviembre y lo imprimió en el número del 22 del mismo mes. La elaborada respuesta de Sommerfeld se recibió el 6 de diciembre y apareció en el número del 15 de ese mes. La polémica subsiguiente la examina con detalle Armin Hermann en «Die frühe Diskussion zwischen Stark und Sommerfeld über die Quantenhypothese (1)», *Centaurus*, 12 (1967), 38-59.
57. J. Stark, «Zur experimentellen Entscheidung zwischen der Lichtquantenhypothese und der Ätherimpulstheorie der Röntgenstrahlen», *Phys. ZS.*, 11 (1910), 24-31. A. Sommerfeld, «Über die Verteilung der Intensität bei der Emission von Röntgenstrahlen», *Phys. ZS.*, 11 (1910), 99-101.
58. «Emission von Röntgenstrahlen» (Sommerfeld, 1909), pág. 970.
59. Wien a Sommerfeld, 27 de diciembre de 1909. «Mit Ihrem Artikel, über die Röntgenstrahlen, bin ich sehr einverstanden. Nur meine ich, dass auch

das Energie-element auf elektromagnetische Vorgänge zurückgeführt werden muss, wenn wir *einen* durchsichtigen Mechanismus der Emission auf elektron[ische] Grundlage kennen. Dass es ein elektromagnetische und ein nicht elektromagnetische Röntgenemission gibt werden Sie wohl auch nicht annehmen.» El texto completo está disponible en microfilme en el Archive for History of Quantum Physics; el original debería estar en la colección del Deutsches Museum.

60. Arnold Sommerfeld, «Über die Struktur der γ -Strahlen», *Münchener Ber.*, 1911, págs. 1-60; cita en la pág. 4.
61. *Ibid.*, págs. 24 y sig. El análisis de la importancia de la teoría de Planck continúa hasta la pág. 34 y se reanuda en las págs. 39-42, donde Sommerfeld, en una nota a pie de página, retira explícitamente su anterior afirmación de que el cuanto no desempeña ningún papel en los rayos X producidos por la desaceleración de electrones.
62. *Ibid.*, págs. 29-33.
- †63. Planck analiza detenidamente el artículo de Sommerfeld sobre los rayos γ en una carta a éste, del 6 de abril de 1911 (en microfilme en el Archive for History of Quantum Physics; el original debe de hallarse en el *Deutsches Museum*). El pasaje siguiente es representativo: «Der bedeutsamste Fortschritt scheint mir zu liegen in der Erweiterung der Bedeutung des h für unperiodische Vorgänge. In meinen seitherigen Untersuchungen habe ich immer nur Oszillatoren von bestimmter Schwingungszahl ν betrachtet, und daraus ergibt sich ein bestimmtes Energieelement $h\nu$. Nimmt man aber einen Oszillator, der kein ausgeprägte Periode besitzt, so existiert für ihn auch kein bestimmtes Energieelement, und man muss auf die primäre Bedeutung von h zurückgehen. ... Jedenfalls aber ist mir Ihr Vorgehen ausserordentlich sympathisch und scheint mir auch für die Zukunft viel zu versprechen.»
64. «Das Plancksche Wirkungsquantum» (Sommerfeld, 1911b), seguido de una página de comentarios; la cita es de la primera página. La teoría de Sommerfeld y su evolución también se analizan en (Hermann, 1969), cap. 6, y en artículos allí citados. Véase también Sigeko Nisio, «Sommerfeld's Theory of the Photoelectric Effect», *Proceedings of the XIVth International Congress of the History of Science*, 4 vols. (Tokio, 1975). II, 302-304, y «Comment: Sommerfeld's Quantum Theory of 1911», *ibid.*, IV, 232-235.
65. «Das Plancksche Wirkungsquantum» (Sommerfeld, 1911b), pág. 1063.
66. Lorentz comentó en la primera Conferencia Solvay la existencia de estos dos enfoques (h como constante fundamental *versus* h como constante derivada), llegando a la conclusión de que veía poca diferencia entre ambos. (*Théorie du rayonnement et les quanta* (Compendios, 1912) págs. 124 y sig.)
67. A. E. Haas, «Über die elektrodynamische Bedeutung des Planck'schen Strahlungsgesetzes und über eine neue Bestimmung des elektrischen Elementarquantums und der Dimensionen des Wasserstoffatoms», *Wiener Ber. II*, 119 (1910), 119-144; informes muy abreviados sobre la teoría aparecieron también en *Phys. ZS.*, 11 (1910), 537-538, y *Jahrb. d. Radioakt.*

- 7 (1910), 261-268. Para detalles adicionales sobre el trabajo de Haas véase (Hermann, 1969), cap. 5, y artículos allí citados.
- †68. El que Haas, antes de la introducción de la teoría de la dispersión de Rutherford y la subsiguiente invención del concepto de número atómico, identificase un modelo de un solo electrón con el hidrógeno atómico es dudoso. El último párrafo de su introducción afirma que su artículo emplea «el modelo de Thomson de un átomo de hidrógeno» como «un caso especial de un resonador óptico». Pero Thomson rehusó sistemáticamente pronunciarse con precisión acerca del número de electrones que se contenían en tipos particulares de átomos (véase, por ejemplo, J. J. Thomson, *The Corpuscular Theory of Matter* (Londres, 1907), cap. 6). Más importante aún es que las comparaciones de las propiedades estructurales de los modelos de Thomson con las de la tabla periódica sugerían que el número de electrones del oxígeno, por ejemplo, era probablemente de unos 65. El trabajo de Thomson sobre la dispersión conducía a valores algo más bajos, entre $n = A$ y $n = 3A$, siendo n el número de electrones y A el peso atómico. Estos valores se consideraban generalmente demasiado bajos. Tan sólo el círculo en torno al grupo de Rutherford en Manchester tomó regularmente (pero tampoco antes de 1911) n igual a $A/2$ aproximadamente e identificó el hidrógeno con un átomo de un solo electrón. (Sobre todo este tema véase J. L. Heilbron, «The Scattering of α and β Particles and Rutherford's Atom», *Archive for History of Exact Sciences*, 4 [1968], 247-307.) Haas, cuya intención era obtener un modelo atómico sencillo que se comportara como un resonador de Planck, puede que no se tomara al pie de la letra su referencia al hidrógeno. El caso de un solo electrón era el modelo más sencillo; al hidrógeno cabía considerarlo el átomo más simple.
69. (Hermann, 1969), pág. 108, sugiere que Haas identificaba $h\nu$ con la energía potencial, no con la total. Pero dejando aparte esta inexactitud textual, tal identificación haría que la energía total emitida durante la ionización fuese igual a $2h\nu$, que no es el comportamiento de un resonador planckiano. Hermann obtiene a pesar de ello el valor de Haas para h debido a un error compensatorio en su fórmula de la energía potencial.
70. La energía cinética del modelo de Haas tiene un máximo en la superficie del átomo, hecho que sugiere que quienes se tomaban sus resultados en serio podrían haber salvado fácilmente su demostración.
71. «Alte und Neue Fragen» (Lorentz, 1910b), págs. 1251 y sigs.; *Théorie du rayonnement et les quanta* (Compendios, 1912), págs. 121-124.
72. A. Schidlof, «Zur Aufklärung der universellen elektrodynamischen Bedeutung der Planckschen Strahlungskonstanten h », *Ann. d. Phys.*, 35 (1911), 90-100. E. Wertheimer, «Die Plancksche Konstant h und der Ausdruck $h\nu$ », *Phys. ZS.*, 12, (1911), 408-412.
73. J. J. Thomson, «On the Theory of Radiation», *Phil. Mag.*, 20 (1910), 238-247. Este modelo está descrito, y su influencia examinada, en J. L. Heilbron y T. S. Kuhn, «The Genesis of the Bohr Atom», *Historical Studies in the Physical Sciences*, 1 (1969), 211-290.
74. J. W. Nicholson, «The Constitution of the Solar Corona. II», y «The Constitution of the Solar Corona, III», *Month. Not.*, 72 (1912), 677-692, 729-739. Estas son las partes de una serie más larga en las que Nicholson

- introdujo y comenzó a explotar la constante de Planck. Russell McCormach, «The Atomic Theory of John William Nicholson», *Archive for History of Exact Sciences*, 3 (1966), 160-184, describe con detalle la obra de Nicholson.
75. «Verhältnisse der... Moleküle und das Magneton» (P. Weiss, 1911); P. Langevin, «La théorie cinétique du magnétisme et les magnétions», *Théorie du rayonnement et les quanta* (Compendios, 1912), págs. 393-404, donde el modelo es introducido en las págs. 402-404.
 76. «Grundlagen der mechanischen Theorie der Wärme» (Hasenöhrli, 1911) esboza los pasos hacia la introducción de un modelo atómico, pasos que fueron enseguida explotados por K. F. Herzfeld para explicar la fórmula de Balmer, en «Über ein Atommodell, das die Balmer'sche Wasserstoffserie aussendet», *Wiener Ber. II*, 121 (1912), 593-601. F. A. Lindemann elaboró modelos especiales para explicar, primero, el comportamiento de los colores específicos a bajas temperaturas y, luego, para el fotoefecto selectivo: «Über die Berechnung molekularer Eigenfrequenzen», *Phys. ZS.*, 11 (1910), 609-612, y «Über die Berechnung der Eigenfrequenzen der Elektronen im selektiven Photoeffekt», *Verh. d. D. Phys. Ges.*, 13 (1911), 482-488. Sin duda existen algunos otros ejemplos de esta categoría de trabajos, en cualquier caso no bien definida.
 77. Planck a Nernst, 11 de junio de 1910: «Ich bin nun nach meinen Erfahrungen der Ansicht dass dies Bewusstsein der dringenden Notwendigkeit einer Reform kaum bei der Hälfte der von Ihnen in Aussicht genommenen Teilnehmer lebhaft genug ist um sie zu einem Besuche der Conferenz zu veranlassen. ... Von der ganzen Reihe der von Ihnen genannten glaube ich nur dass ausser uns Einstein, Lorentz, W. Wien und Larmor sich ernstlich für die Sache interessieren.» Citado del original en los archivos Solvay, en la pág. 6 de un manuscrito inédito de Jean Pelseneer, descrito en la nota 25, *supra*. El número estimado de invitados procede de la misma fuente.
 78. Estas cifras se derivan de un examen de los títulos anotados en el libro de registro del Münchener Physikalisches Mittwochs-Colloquium, diciembre de 1908 a mayo de 1939, en microfilme en el Archive for the History of Quantum Physics. Obsérvese que pudo haber habido debate sobre la obra de Planck en el período anterior a diciembre de 1908. En noviembre de 1909 Debye habló sobre «Lichtelektrische Untersuchungen», tema en el que pudo, pero no necesariamente, haber intervenido el cuanto. El libro de *minutes* del ∇^2V Club de la Universidad de Cambridge (también en filme en el Archive for History of Quantum Physics) registra debates sobre la obra de Planck en los congresos 7.º y 13.º (año académico 1901/02), después de lo cual el tema desaparece hasta los congresos 54.º y 58.º (1910 y 1911). Pero aún después de esa fecha, las referencias explícitas a temas cuánticos son muy raras, en marcado contraste con la situación que prevalecía en Munich.
 79. *Vid. supra*, pág. 251.
 80. «Neue Beobachtungen an Kanalstrahlen» (Stark, 1908b), y A. Einstein, «Über die Entwicklung unserer Anschauungen über das Wesen und die Konstitution der Strahlung», *Prys. ZS.*, 10 (1909), 817-825.

81. En la revisión de los *Fortschritte der Physik*, los nombres franceses aparecen por primera vez en 1911. Hay dos en ese año y cuatro en cada uno de los dos siguientes. Acerca de la obra de Poincaré, *vid. supra*, pág. 246.
82. *Report of the British Association*, 1913 (Compendios, 1913), págs. 376-386.
83. El *Report* de Jeans (Londres, 1914) lo publicó la Physical Society en la forma de un panfleto de noventa páginas. En 1924 apareció allí mismo una segunda edición, completamente revisada.

Notas al capítulo 10

1. Planck a Lorentz, 7 de octubre de 1908. Citado en su contexto en la página 232, *supra*.
2. Planck a Lorentz, 7 de enero de 1910: «Die Unstetigkeit muss irgendwie einmal hineinkommen; sonst ist man rettungslos den Hamiltonschen Gleichungen und der Jeanssche Theorie ausgeliefert. Also habe ich die Unstetigkeit verlegt an den Punkt, wo sie am wenigsten schaden kann, auf die Erregung der Oszillatoren. Das Abklingen kann dann stetig erfolgen mit constanter Dämpfung.» Esta es la carta, comentada también en las páginas 234 y sig., *supra*, en la que Planck anuncia que está abandonando el término «resonador» en favor del «nombre más general de "oscilador"».
3. Max Planck, «Zur Theorie der Wärmestrahlung», *Ann. d. Phys.*, 31 (1910), 758-768; *Physikalische Abhandlungen und Vorträge*, II, 237-247. Las frases citadas aparecen en las páginas 766, 768; II, 245, 247. Las cursivas son mías.
4. Max Planck, «Eine neue Strahlungshypothese», *Verh. d. D. Phys. Ges.*, 13 (1911), 138-148; II, 249-259. Cita de la pág. 142; II, 253.
5. *Ibid.*, pág. 143; 254.
6. Max Planck, «Über die Begründung des Gesetzes der schwarzen Strahlung», *Ann. d. Phys.*, 37 (1912), 642-656; II, 287-301.
- †7. Max Planck, «Zur Hypothese der Quantenemission», *Berl. Ber.*, 1911, páginas 723-731; II, 260-268. «La loi du rayonnement noir et l'hypothèse des quantités élémentaires d'action», *La Théorie du rayonnement et les quanta*, ed. P. Langevin y M. de Broglie (París, 1912), págs. 93-114; II, 269-286; en alemán con el título «Die Gesetze der Wärmestrahlung und die Hypothese der elementaren Wirkungsquanten». El segundo párrafo del primero de estos artículos indica por qué Planck se pasó de la emisión de un solo cuanto a la de múltiples cuantos. En la versión inicial de su segunda teoría, dice Planck, las regiones equiprobables no tenían el tamaño anticipado *hν*. No está claro qué es exactamente lo que quiere decir, pero seguramente tiene que ver con la siguiente circunstancia. En la versión posterior de la segunda teoría de Planck, la probabilidad de que un oscilador en el anillo n del plano fásico pase al anillo $n + 1$ es siempre $1 - \eta$, independientemente de n . En la versión inicial, la correspondiente probabilidad es $1 - n\eta$, cantidad que disminuye al aumentar n y que, en principio, podría llegar a ser negativa.
8. P_n es un valor de la función de distribución, no una probabilidad. Cf. fórmula (2-3). He corregido una errata de imprenta del original.

9. «Begründung des Gesetzes» (Planck, 1912a), pág. 645; II, 290. El original va en cursivas.
10. *Ibid.*
11. Max Planck, *Vorlesungen über die Theorie der Wärmestrahlung*, 2.ª ed. revisada (Leipzig, 1913), págs. 99-109. Hasta ahí los textos de las dos ediciones han sido virtualmente idénticos.
12. *Ibid.*, pág. 105.
13. *Ibid.*, págs. 114 y sig., a comparar con la pág. 134 de la primera edición (Planck, 1906).
14. *Vid. supra*, cap. III, y págs. 143 y sig.
15. *Wärmestrahlung*, 1.ª ed. (Planck, 1906a), pág. 197. Estas fórmulas difieren ligeramente de las ecuaciones (3-12), introducidas por Planck en 1899, debido a una redefinición menor de la δ .
16. *Wärmestrahlung*, 2.ª ed. (Planck, 1913), pág. 186.
17. Max Planck, «Zur Geschichte der Auffindung des physikalischen Wirkungsquantum», *Naturwissensch.*, 31 (1943), 153-159; III, 255-267. Planck habla allí de «la hipótesis de la "radiación natural", cuyo contenido depende de la incoherencia total de las vibraciones parciales armónicas individuales de que se compone una onda de radiación térmica» (pág. 155; II, 259). En sus demás escritos autobiográficos Planck identifica sencillamente la radiación natural con el desorden molecular.
18. *Wärmestrahlung*, 2.ª ed. (Planck, 1913), pág. 131.
19. Max Planck, *Vorlesungen über die Theorie der Wärmestrahlung*, 4.ª ed., revisada (Leipzig, 1921). La tercera edición (1919) había sido una reimpresión literal de la segunda.
- †20. Sin embargo (como sugiere la pág. 233, *supra*), las comparaciones entre el conservadurismo relativo de distintos individuos son a menudo equívocas. Lorentz creía que la energía de los osciladores de Planck estaba necesariamente restringida a múltiplos enteros de $h\nu$, y en ese aspecto fue más radical que Planck. Pero Lorentz también pensaba que los osciladores de Planck eran alguna clase especial de partícula y que la restricción sobre su energía no se aplicaba a la teoría de los electrones; en ese aspecto fue él el conservador.
21. Véanse, por ejemplo, J. H. Jeans, *Report on Radiation and the Quantum-Theory* (Londres, 1914), pág. 83; E. P. Adams, «The Quantum Theory», *Bulletin of the National Research Council*, Vol. 1, Pt. 5 (octubre de 1920), páginas 301-381, esp. págs. 311 y sig.; F. Reiche, *Die Quantentheorie, ihr Ursprung und ihre Entwicklung* (Berlín, 1921), págs. 30 y sig.
22. «Eine neue Strahlungshypothese» (Planck, 1911a), pág. 148; II, 259. Véase también la referencia a la radiactividad en «Begründung des Gesetzes» (Planck, 1912a), pág. 653; II, 298.
23. *Supra*, pág. 233. Acerca de las ideas de Planck sobre la cuantificación de los movimientos de los electrones libres, véase «Eine neue Strahlungshypothese» (Planck, 1911a), págs. 146 y sig.; II, 257 y sig.
24. *Ibid.*
25. «La loi du rayonnement noir» (Planck, 1912b), págs. 283 y sig.
26. Wien a Stark, 5 y 7 de noviembre de 1911. Aunque estas cartas eran desconocidas cuando se preparó el catálogo impreso original, están en el

- microfilme 81 de los diversos Archives for the History of Quantum Physics. Los originales están depositados en el Deutsches Museum, Munich.
27. Puede encontrarse información sobre este tema en la entrada «Planck, Max» del índice en R. H. Stuewer, *The Compton Effect: Turning Point in Physics* (Nueva York, 1975).
 28. «Eine neue Strahlungshypothese» (Planck, 1911a), pág. 146; II, 257.
 29. A. Einstein y O. Stern, «Einige Argumente für die Annahme einer molekularen Agitation beim absoluten Nullpunkt», *Ann. d. Phys.*, 40 (1913), 551-560, cita de la última página. Obsérvese que este tratamiento de los calores específicos no exige la cuantificación de la energía de rotación; E_r se iguala sencillamente a la energía especificada por la forma antigua o nueva de la ley de distribución de Planck y luego se despeja ν en función de T . Los autores, utilizando ciertos resultados anteriores debidos a Einstein y Hopf, demuestran en la segunda parte del artículo cómo derivar la ley de Planck sin recurrir a la discontinuidad, con el supuesto de que la energía del punto cero es precisamente $h\nu$. Sin embargo, su frase final es: «Parece dudoso que las demás dificultades puedan superarse sin la hipótesis de los cuantos.»
 30. H. Kamerlingh-Onnes y W. H. Keesom, «Über die Translationsenergie in einatomigen Gasen beim absoluten Nullpunkt», *Vorträge über die kinetische Theorie der Materie und der Elektrizität*, ed. M. Planck, P. Debye, et al. (Leipzig, 1914), págs. 193 y sig. Este pequeño trabajo fue una contribución al debate de la concurrencia serie de conferencias Wolfskehl celebradas en mayo de 1913. Información muy útil sobre la historia temprana de la energía del punto cero se contiene en A. Eucken, «Die Entwicklung der Quantentheorie vom Herbst 1911 bis Sommer 1913», un «Anhang» a la edición alemana de las Actas de la Primera Conferencia Solvay: *Die Theorie der Strahlung und der Quanten, Verhandlungen auf einer von E. Solvay einberufenen Zusammenkunft...*, ed. A. Eucken (Halle, 1914), páginas 371-405.
 31. Arnold Eucken, «Über den Quanteneffekt bei einatomigen Gasen und Flüssigkeiten», *Berl. Ber.*, 1914, págs. 682-693, cita de la pág. 683. Cf. también O. Sackur, «Die spezifische Wärme der Gase und die Nullpunktsenergie», *Verh. d. D. Phys. Ges.*, 16 (1914), 728-734.
 - †32. Con todo, el divorcio entre la energía del punto cero y la segunda teoría de Planck no era ni mucho menos completo antes de llegar a la mecánica ondulatoria y la estadística de Fermi. Véase, por ejemplo, A. Byk, «Quantentheorie der molaren thermodynamischen Zustandsgrößen», en *Handbuch der Physik*, ed. H. Geiger y K. Scheel, Vol. 9, *Theorien der Wärme* (Berlín, 1926), págs. 301-340. Incluye una sección, «Nullpunktsenergie» (páginas 324-326), dedicada en su mayor parte a un examen comparado de las dos versiones *standard* de la teoría de Planck. La sección termina con la frase: «A efectos de comparación, la primera y segunda teorías cuánticas de Planck de las estructuras materiales se han elaborado de manera especialmente intensa en su aplicación al calor específico del hidrógeno, pero los resultados no se han decantado todavía de manera decisiva ni por una ni por otra.»

- †33. Para detalles y documentación relativos a este análisis del átomo de Bohr, véase J. L. Heilbron y T. S. Kuhn, «The Genesis of the Bohr Atom», *Historical Studies in the Physical Sciences*, 1 (1969), págs. 211-290. Obsérvese, sin embargo, que la nota 145 de ese artículo niega explícitamente la sugerencia de T. Hirose y S. Nisio («Formation of Bohr's Theory of Atomic Constitution», *Japanese Studies in History of Science*, 3 [1964], 6-28) de que el mecanismo de emisión de la segunda teoría de Planck proporcionó el modelo que Bohr empleó en su primera explicación de la generación de series espectrales. Debido a que mi coautor y yo sólo consideramos allí la primera versión de la segunda teoría de Planck (la de la emisión monocuántica), pasamos por alto el probable interés de este aspecto de la segunda teoría revisada para un importante enigma planteado por los primeros trabajos de Bohr.
34. «Bohr Atom» (Heilbron y Kuhn, 1969), pág. 268, de la pág. 4 de N. Bohr, «On the Constitution of Atoms and Molecules [Parte I]», *Phil. Mag.*, 26 (1913), 1-25.
35. (Heilbron y Kuhn, 1969), págs. 266-274.
36. Planck había efectivamente utilizado ya la correspondencia a altas energías entre las fórmulas clásicas y las cuánticas en «Eine neue Strahlungshypothese» (Planck, 1911a), pág. 144; II, 255, artículo que Bohr también cita. Fue Max Jammer quien primero indicó que en la evolución de la segunda teoría de Planck también desempeñó un papel cierta técnica parecida al Principio de Correspondencia, en *The Conceptual Development of Quantum Mechanics* (Nueva York, St. Louis, etc., 1966), pág. 50.
37. *Vide supra*, pág. 157.
38. *Wärmestrahlung*, 2.^a ed. (Planck, 1913), págs. 124 y sig.
39. *Ibid.*, pág. 131, pasaje que ya citamos en la pág. 282. El término «interacción» es desconcertante en este contexto. Planck quizá sólo esté pensando en interacciones mediadas por el campo de radiación.
40. *Ibid.*, pág. 136.
41. Max Planck, «Die Quantenhypothese für Molekeln mit mehreren Freiheitsgraden (Erste Mittheilung)», *Verh. d. D. Ges.*, 17 (1915), 407-418; II, 349-360. El análisis que interesa aquí se halla en las págs. 409 y sig.; 351 y sig.
42. Max Planck, «Die physikalische Struktur des Phasenraumes», *Ann. d. Phys.*, 50 (1916), 385-418; II, 386-419.
43. A. Sommerfeld, «Zur Theorie der Balmerischen Serie», *Münchener Ber.*, 1915, págs. 425-458, invoca explícitamente el tratamiento planckiano del espacio fásico como modelo. J. Ishiwara, «Die universelle Bedeutung des Wirkungsquantums», *Tōkyō Sūgaku-Buturigakkawī Kizi* [Actas de la Sociedad Físico-Matemática de Tokio], 8 (1915), 106-116, toma como punto de partida el enunciado: «La gente tiende normalmente... a explicar la aparición de h recurriendo a la existencia de celdas elementales, finitas y fijas en el espacio fásico, cuya magnitud es la misma para todas las celdas elementales de igual probabilidad.» William Wilson, «The Quantum-Theory of Radiation and Line Spectra», *Phil. Mag.*, 29 (1915), 795-802, cita la segunda edición de las *Lecciones* de Planck, pero por lo demás no muestra

- ninguna prueba directa de una dependencia conceptual respecto de la segunda teoría.
44. Marcel Brillouin, *Théorie du rayonnement et les quanta* (Compendios, 1912), pág. 451, las cursivas son del original.
 - †45. *Vide supra*, pág. 285. Aunque no conozco ninguna prueba directa, hay un aspecto más importante en el que la segunda teoría de Planck pudo haber influido en Einstein. La constante η de Planck es una probabilidad de transición, la primera que se usó en la teoría cuántica. Su introducción transformó y simplificó además la derivación de la ley de distribución de Planck, de una manera que Einstein probablemente sabría valorar. Tras la invención del átomo de Bohr, hubiese sido natural extender el uso de probabilidades de transición a la absorción y quizá también a la emisión espontánea. En resumen, hay una ruta natural desde la segunda teoría de Planck a la derivación que hizo Einstein en 1916 de la ley de distribución a partir de postulados sencillos relativos a las probabilidades de transición.
 46. Max Planck, «Eine veränderte Formulierung der Quantenhypothese», *Berl. Ber.*, 1914, págs. 918-923; II, 330-335. Cita de la primera página. Este tratamiento, conocido a veces como la «tercera teoría» de Planck, se demostró rápidamente que era insostenible, en A. D. Fokker, «Die mittlere Energie rotierender elektrischer Dipole im Strahlungsfeld», *Ann. d. Phys.*, 43 (1914), 810-820. Planck nunca intentó revisarla, sino que volvió a la segunda teoría.
 47. N. Bohr, «On the Quantum Theory of Line-Spectra», *Kongelige Danske Videnskabenes Selskabs Skrifter, Naturvidenskabelig og Mathematisk Afdeling*, Ser. 8, Vol. 4 (Copenhague, 1918), págs. 1-100. (Estas son las Partes I y II de una obra proyectada en cuatro partes. En 1922 se imprimió un resumen de la Parte III como págs. 101-118 de la obra anterior.) A. Sommerfeld, *Atombau und Spektrallinien* (Braunschweig, 1919) y muchas ediciones posteriores.
 48. Véase nota 33, *supra*.
 49. Planck a Ehrenfest, 23 de mayo de 1915: «Natürlich werde ich Ihnen sehr gerne einen Correcturabzug meiner Publication über die rotierenden Dipole schicken. ... Selbsverständlich geht es in meiner Arbeit nicht ohne Hypothese ab, und ich halte es wohl für möglich, dass Ihre Hass gegen die Nullpunktenergie sich auf die von mir eingeführte elektrodynamische Emissions-hypothese überträgt, die doch zur Nullpunktenergie führt. Aber was tun? Ich meinerseits hass die Unstetigkeit der Energie noch mehr als die Unstetigkeit der Emission. Ihnen und Ihrer werten Gattin besten Gruss!» Disponible en el microfilme de la correspondencia científica de Paul Ehrenfest en los diversos Archives for the History of Quantum Physics. El original está depositado en el Museum Boerhaave, Leiden. Acerca de la actitud de Ehrenfest hacia la energía del punto cero, véase M. J. Klein, *Paul Ehrenfest* (Amsterdam y Londres, 1970), cap. 11, esp. páginas 267 y sig.
 50. Siegfried Valentiner, *Die Grundlagen der Quantentheorie in elementarer Darstellung*, 2.^a ed., ampliada (Braunschweig, 1919).
 51. «The Quantum Theory» (Adams, 1920). La segunda edición revisada y aumentada se publicó en el *Bulletin of the National Research Council*,

vol. 7, Pt. 3 (noviembre de 1923), págs. 1-109. J. H. Jeans, *Report on Radiation and the Quantum Theory*, 2.^a ed. (Londres, 1924). Para la referencia en la primera edición, véase nota 21, *supra*.

52. Sólo he examinado la reimpresión reciente: *Theorie der Wärmestrahlung, Vorlesungen von Max Planck*, 6.^a ed. (Leipzig, 1966). La cita es de «Vorwort zur fünften Auflage», en la pág. x.

BIBLIOGRAFIA

La bibliografía que sigue se limita a aquellas obras que realmente utilicé para preparar este libro. La mayoría de ellas han sido citadas ya en las notas, pero a menudo en una forma abreviada cuya clave proporciona precisamente esta bibliografía. Asimismo, amplía las notas con detalles como la publicación (se indican ediciones múltiples), fecha de envío y existencia de traducciones inglesas; pero en ninguno de estos aspectos he intentado ser exhaustivo. Es casi seguro que existen otras traducciones inglesas de algunas de las fuentes primarias publicadas que alistamos a continuación, y otras se reimprimieron probablemente en revistas que no indicamos. La parte de la bibliografía dedicada a fuentes primarias publicadas —ordenadas alfabéticamente por autores y cronológicamente para cada uno de ellos— puede también ser útil durante la lectura del libro: proporciona un cuadro claro del orden en que se compusieron artículos muy seguidos (o del orden en que se enviaron para su publicación), un tipo de detalle sobre el que se basan algunas partes del argumento del libro.

La lista de fuentes secundarias recoge la mayor parte de la reciente bibliografía erudita que ha brindado puntos de arranque para el presente libro. Excepciones son los artículos de Hermann y Kangro cuyos contenidos han sido incorporados desde entonces a sus libros; algunos de estos artículos contienen detalles adicionales, pero los libros (Hermann, 1969; Kangro, 1970) siguen siendo los lugares donde empezar, y en ellos se citan los artículos que han suplantado. En (Kangro, 1970) se puede hallar una bibliografía completa de la

bibliografía secundaria más antigua; la presente hay que considerarla como un suplemento de aquélla.

Las citas de fuentes primarias publicadas emplean las abreviaturas utilizadas en las notas y comentadas en la pág. 295. En los demás aspectos el método es evidente, y sólo hay un detalle que merece mención. Muchos de los libros incluidos en la lista de fuentes primarias aparecieron en varias ediciones. Las diferencias entre ellas son en ocasiones importantes para el argumento del libro, sobre todo en las *Lecciones* de Planck y en la *Química teórica* de Nernst. En estos casos, cuando una edición particular era de interés, la hemos incluido como publicación aparte, de manera que un mismo título puede aparecer varias veces en la lista de publicaciones de un autor. Las referencias a ediciones que no merecen el tratamiento de obras nuevas las damos en forma abreviada: en las ediciones más antiguas anotamos el título entero de la primera, en las más recientes damos la última de las ediciones citadas.

Dos comentarios más, dirigidos ambos a la lista de fuentes primarias publicadas, completarán esta introducción a la bibliografía. En ella se contienen algunas obras colectivas que hubiese sido confuso incluir bajo el nombre de un autor o editor en particular; se las ha agrupado juntas bajo el encabezamiento de «Compendios», localizado alfabéticamente entre Clausius y Culverwell. Finalmente, siempre que exista una edición *standard* de las obras reunidas de un autor, es esa la primera que se incluye. Excepto cuando señalemos lo contrario, todos los artículos indicados de ese autor —pero ninguno de sus libros— están reimpresos en la correspondiente compilación de sus obras.

Fuentes secundarias

Agassi, Joseph

1967 «The Kirchoff-Planck Radiation Law», *Science*, 156 (1967), 30-37.

D'Agostino, Salvo

1975 «Hertz's Researches on Electromagnetic Waves», *Historical Studies in the Physical Sciences*, 6 (1975), 261-323.

Blackmore, J. T.

1972 *Ernst Mach* (Berkeley, Los Angeles: University of California Press, 1972).

Bork, A. M.

1966 «Physics just before Einstein», *Science*, 152 (1966), 587-603.

Brout, R.

1956 «Statistical Mechanics of Irreversible Processes. Part VIII: Boltzmann Equation», *Physica*, 22 (1956), 509-524.

Brush, S. G.

- 1957a «The Development of the Kinetic Theory of Gases. I. Herapath», *Annals of Science*, 13 (1957), 188-198.
- 1957b «The Development of the Kinetic Theory of Gases. II. Waterston», *Annals of Science*, 13 (1957), 273-282.
- 1965 *Kinetic Theory, Selected Readings in Physics*, 2 vols. (Oxford, New York, etc.: Pergamon, 1965-66).
- 1967 «Foundations of Statistical Mechanics, 1845-1915», *Archive for History of Exact Sciences*, 4 (1967), 145-183.
- 1969 «Maxwell, Osborne Reynolds, and the Radiometer», *Historical Studies in the Physical Sciences*, 1 (1969), 105-125. En col. con C. W. F. Everitt.
- 1970 «The Wave Theory of Heat», *British Journal for the History of Science*, 5 (1970), 145-167.
- 1974 «The Development of the Kinetic Theory of Gases, VIII. Randomness and Irreversibility», *Archive for History of Exact Sciences*, 12 (1974), 1-88.
- 1976 *The Kind of Motion We Call Heat A History of the Kinetic Theory of Gases in the 19th Century* (Amsterdam: North Holland; New York: Elsevier, 1976), una colección que incluye algunos de los anteriores.

Cardwell, D. S. L.

- 1971 *From Watt to Clausius* (Ithaca: Cornell University Press, 1971; London: Heinemann Educational Books, 1971).

Daub, E. E.

- 1970a «Waterston, Rankine, and Clausius on the Kinetic Theory of Gases», *Isis*, 61 (1970), 105-106.
- 1970b «Maxwell's Demon», *Studies in History and Philosophy of Science*, 1 (1970), 213-227.

Doran, B. G.

- 1975 «Origin and Consolidation of Field Theory in Nineteenth-Century Britain: From the Mechanical to the Electromagnetic View of Nature», *Historical Studies in the Physical Sciences*, 6 (1975), 133-260.

Dugas, René

- 1959 *La Théorie physique au sens de Boltzmann* (Neuchâtel: Griffon, 1959).

Everitt, C. W. F.

- 1969 Véase (Brush, 1969).
- 1974 «Maxwell, James Clerk» en *Dictionary of Scientific Biography*, ed. C. C. Gillespie, Vol. 9 (New York: Scribner's, 1974), pp. 198-230; también publicado con el título de *James Clerk Maxwell* (New York: Scribner's, 1975).

Forman, P. L.

- 1969 Véase (Kuhn, 1967).
- 1975 «Physics circa 1900», *Historical Studies in the Physical Sciences*, 5 (1975), 5-185. Con J. L. Heilbron y Spencer Weart. Esta monografía precursora, que incluimos aquí en calidad de fuente esencial, apareció demasiado tarde para influir en la forma de este libro.

Fox, Robert

- 1971 *The Caloric Theory of Gases from Lavoisier to Regnault* (Oxford: Clarendon Press, 1971).

Garber, Elizabeth

- 1976 «Some Reactions to Planck's Law, 1900-1914», *Studies in History and Philosophy of Science*, 7 (1976), 89-126.

Goldberg, Stanley

- 1976 «Max Planck's Philosophy of Nature and His Elaboration of the Special Theory of Relativity», *Historical Studies in the Physical Sciences*, 7 (1976), 125-160.

Haar, D. ter

- 1967 *The Old Quantum Theory* (Oxford: Pergamon, 1967).

Heilbron, J. L.

- 1968 «The Scattering of α and β Particles and Rutherford's Atom», *Archive for History of Exact Sciences*, 4 (1968), 247-307.
- 1969 «The Genesis of the Bohr Atom», *Historical Studies in the Physical Sciences*, 1 (1969), 211-290. Con T. S. Kuhn.
Véase también (Kuhn, 1967; Forman, 1975).

Hermann, Armin

- 1967 «Die frühe Diskussion zwischen Stark und Sommerfeld über die Quantenhypothese (1)», *Centaurus*, 12 (1967), 38-59.
- 1969 *Frühgeschichte der Quantentheorie (1899-1913)* (Mosbach in Baden: Physik-Verlag, 1969). Trad. inglesa por C. W. Nash: *The Genesis of the Quantum Theory* (Cambridge, Massachusetts: M.I.T. Press, 1971).
- 1973a «Laue, Max von», en *Dictionary of Scientific Biography*, ed. C. C. Gillispie, Vol. 8 (New York: Scribner's, 1973), pp. 50-53.
- 1973b *Max Planck in Selbstzeugnissen und Bilddokumenten* (Hamburg: Rowohlt, 1973).

Hiebert, E. N.

- 1968 *The Conception of Thermodynamics in the Scientific Thought of Mach and Planck*, Wissenschaftlicher Bericht Nr. 5/68, Ernst Mach Institut (Freiburg i. Br., [1968]).
- 1971 «The Energetics Controversy and the New Thermodynamics», en *Perspectives in the History of Science and Technology*, ed. D. H. D. Roller (Norman, Oklahoma: University of Oklahoma Press, 1971), pp. 67-86.

Hirosige, Tetu

- 1964 «Formation of Bohr's Theory of Atomic Constitution», *Japanese Studies in History of Science*, 3 (1964), 6-28. Con Sigeko Nisio.
- 1969 «Origins of Lorentz' Theory of Electrons and the Concept of the Electromagnetic Field», *Historical Studies in the Physical Sciences*, 1 (1969), 151-209.
- 1970 «The Genesis of the Bohr Atom Model and Planck's Theory of Radiation», *Japanese Studies in History of Science*, 9 (1970), 35-47. Con Sigeko Nisio.

Jammer, Max

- 1966 *The Conceptual Development of Quantum Mechanics* (New York, St. Louis, etc.: McGraw-Hill, 1966).

Kac, Mark

- 1959 *Probability and Related Topics in Physical Science* (London and New York: Interscience Publishers, 1959).

Kangro, Hans

- 1970 *Vorgeschichte des Planckschen Strahlungsgesetzes* (Wiesbaden: Steiner, 1970). Trad. inglesa: *History of Planck's Radiation Law* (London: Taylor and Francis, 1976).
- 1972 *Original Papers in Quantum Physics*, anotada por Kangro, trad. por D. ter Haar y S. G. Brush (London: Taylor and Francis, 1972).

Klein, M. J.

- 1962 «Max Planck and the Beginnings of Quantum Theory», *Archive for History of Exact Sciences*, 1 (1962), 459-479.
- 1963a «Planck, Entropy, and Quanta, 1901-1906», *The Natural Philosopher*, 1 (1963), 83-108.
- 1963b «Einstein's First Paper on Quanta», *The Natural Philosopher*, 2 (1963), 59-86.
- 1964 «Einstein and the Wave-Particle Duality», *The Natural Philosopher*, 3 (1964), 3-49.
- 1965 «Einstein, Specific Heats, and the Early Quantum Theory», *Science*, 148 (1965), 173-180.
- 1966 «Thermodynamics and Quanta in Planck's Work», *Physics Today*, 19, No. 11 (1966), 23-32.
- 1967 «Thermodynamics in Einstein's Thought», *Science*, 157 (1967), 509-516.
- 1970a «Maxwell, His Demon, and the Second Law of Thermodynamics», *American Scientist*, 58 (1970), 84-97.
- 1970b *Paul Ehrenfest: Volume 1: The Making of a Theoretical Physicist* (Amsterdam and London: North-Holland; New York: Elsevier, 1970).
- 1972 «Mechanical Explanation at the End of the Nineteenth Century», *Centaurus*, 17 (1972), 58-82.
- 1973 «The Development of Boltzmann's Statistical Ideas», *The Boltzmann Equation: Theory and Applications*, ed. E. G. D. Cohen y W. Thirring, *Acta Physica Austriaca*, Suppl. X (Vienna and New York: Springer, 1973), pp. 53-106.

Kuhn, T. S.

- 1959 «Conservation of Energy as an Example of Simultaneous Discovery», en *Critical Problems in the History of Science*, ed. Marshall Claggett, (Madison: University of Wisconsin Press, 1959), pp. 321-356.
- 1967 *Sources for History of Quantum Physics: An Inventory and Report* (Philadelphia: American Philosophical Society, 1967). Con J. L. Heilbron, P. L. Forman, y Lini Allen.
- 1969 Véase (Heilbron, 1969).

Mach, Ernst

- 1896 *Die Principien der Wärmelehre* (Leipzig: Barth, 1896). Segunda ed. (1900). Tercera ed. (1923).

McCormmach, Russell

- 1966 «The Atomic Theory of John William Nicholson», *Archive for History of Exact Sciences*, 3 (1966), 160-184.
 1967a «J. J. Thomson and the Structure of Light», *British Journal for the History of Science*, 3 (1967), 362-387.
 1967b «Henri Poincaré and the Quantum Theory», *Isis*, 58 (1967), 37-55.
 1970a «H. A. Lorentz and the Electromagnetic View of Nature», *Isis*, 61 (1970), 459-497.
 1970b «Einstein, Lorentz, and the Electron Theory», *Historical Studies in the Physical Sciences*, 2 (1970), 41-87.
 1972 «Hertz, Heinrich Rudolf», en *Dictionary of Scientific Biography*, ed. C. C. Gillispie, Vol. 6 (New York: Scribner's, 1972), pp. 340-350.

Nisio, Sigeko

- 1975a «Sommerfeld's Theory of the Photoelectric Effect», *Proceedings of the XIVth International Congress of the History of Science*, Vol. 2 (Tokyo: Science Council of Japan, 1975), pp. 302-304.
 1975b «Comment: Sommerfeld's Quantum Theory of 1911», *Proceedings of the XIVth International Congress of the History of Science*, Vol. 4 (Tokyo: Science Council of Japan, 1975), pp. 232-235. Véase también (Hirose, 1964, 1970).

Price, D. J. de S.

- 1963 *Little Science, Big Science* (New York and London: Columbia University Press, 1963).

Reiche, Fritz

- 1921 *Die Quantentheorie, ihr Ursprung und ihre Entwicklung* (Berlin: Springer, 1921). Trad. inglesa de H. Hatfield y H. Brose: *The Quantum Theory* (London: Methuen, 1922).

Rosenfeld, Léon

- 1936 «La première phase de l'évolution de la théorie des quanta», *Osiris*, 2 (1936), 149-196.

Scheel, Karl

- 1926 «Physikalische Literature», *Handbuch der Physik*, ed. H. Geiger y K. Scheel, Vol. 1 (Berlin: Springer, 1926), pp. 180-186.

Seelig, Carl

- 1954 *Albert Einstein: Eine dokumentarische Biographie* (Zurich, Stuttgart, Vienna: Europa, 1954).

Seigel, Daniel

- 1976 «Balfour Stewart and Gustav Robert Kirchhoff: Two Independent Approaches to "Kirchhoff's Radiation Law"», *Isis*, 67 (1976), 565-600.

Stuewer, R. H.

- 1975 *The Compton Effect: Turning Point in Physics* (New York: Science History, 1975).

Weart, Spencer

- 1975 Véase (Forman, 1975).

Wheaton, B. R.

1971 «The Photoelectric Effect and the Origin of the Quantum Theory of Free Radiation», tesina inédita (University of California, Berkeley, 1971).

1978a «On the Nature of X and Gamma Rays. Attitudes toward Localization of Energy in the "New Radiation", 1896-1922», tesis doctoral inédita (Princeton University, 1978).

1978b «Philipp Lenard and the Photoelectric Effect, 1889-1911», *Historical Studies in the Physical Sciences*, 9 (1978), 299-322.

Whittaker, E. T.

1951 *History of the Theories of Aether and Electricity: The Classical Phase*, edición revisada y aumentada (Edinburgh, London, etc.: Nelson, 1951), reimpr. (New York, Harper Torch books, 1960).

Woodruff, A. E.

1966 «William Crookes and the Radiometer», *Isis*, 57 (1966), 188-198.

Fuentes primarias publicadas

Adams, E. P. (1878-1956)

1920 «The Quantum Theory», *Bulletin of the National Research Council*, 1, Pt. 5 (1920), 301-381. Segunda ed., *ibid.*, 7, Pt. 3 (1923), 1-109.

Behn, U. (1868-1908)

1898 «Über die spezifische Wärme einiger Metalle bei tiefen Temperaturen», *Ann. d. Phys.*, 66 (1898), 237-244, recibido el 21 de julio de 1898.

1900 «Über die spezifische Wärme der Metalle, des Graphits und einiger Legierungen bei tiefen Temperaturen», *Ann. d. Phys.*, 1 (1900), 257-269, recibido el 11 de enero de 1900.

Bjerrum, Niels (1879-1958)

1911 «Über die spezifische Wärme der Gase», *ZS. f. Electrochem.*, 17 (1911), 731-734, presentado el 27 de mayo de 1911.

1912 «Über die ultraroten Absorptionsspektren der Gase», *Festschrift W. Nernst zu seinem fünfundsanzigjährigen Doktorjubiläum gewidmet von seinen Schülern* (Halle: Knapp, 1912), pp. 90-98, fechado en marzo de 1912.

Bohr, Niels (1885-1962)

1913 «On the Constitution of Atoms and Molecules [Part I]», *Phil. Mag.*, 26 (1913), 1-25, fechado el 5 de abril de 1913.

1918 «On the Quantum Theory of Line-Spectra», *Kongelige Danske Videnskabenes Selskabs Skrifter, Naturvidenskabelig og Mathematisk Afdeling*, Serie 8, Vol. 4, número 1, partes 1-3 (Copenhague: Host & Son, 1918-22).

Boltzmann, Ludwig (1844-1906)

Wissenschaftliche Abhandlungen von Ludwig Boltzmann, ed. Fritz Hasenöhr, 3 vols. (Leipzig: Barth, 1909), Reimpr. (New York: Chelsea, 1968).

- 1866 «Über die mechanische Bedeutung des zweiten Hauptsatzes der Wärmetheorie», *Wiener Ber. II*, 53 (1866), 195-220, leído el 8 de febrero de 1866.
- 1868 «Studien über das Gleichgewicht der lebendigen Kraft zwischen bewegten materiellen Punkten», *Wiener Ber. II*, 58 (1868), 517-560, recibido el 8 de octubre de 1868.
- 1872 «Weitere Studien über die Wärmegleichgewicht unter Gasmolekulan», *Wiener Ber. II*, 66 (1872), 275-370, presentado el 10 de octubre de 1872. Trad. en (Brush, 1965), II, 88-175.
- 1876 «Über den Zustand des Wärmegleichgewichtes eines Systems von Körpern mit Rücksicht auf die Schwerkraft. I.», *Wiener Ber. II*, 73 (1876), 128-142, recibido el 27 de enero de 1876.
- 1877a «Bemerkungen über einige Probleme der mechanischen Wärmetheorie», *Wiener Ber. II*, 75 (1877), 62-100, presentado el 11 de enero de 1877. Trad. parcial en (Brush, 1965), II, 188-193.
- 1877b «Über die Beziehung zwischen dem zweiten Hauptsatze der mechanischen Wärmetheorie und der Wahrscheinlichkeitsrechnung respektive den Sätzen über das Wärmegleichgewicht», *Wiener Ber. II*, 76 (1877), 373-435, presentado el 11 de octubre de 1877.
- 1878 «Weitere Bemerkungen über einige Probleme der mechanischen Wärmetheorie», *Wiener Ber. II*, 78 (1878), 7-46, presentado el 6 de junio de 1878.
- 1879 «Erwiderung auf die Bemerkung des Hrn. Oskar Emil Meyer», *Ann. d. Phys.*, 8 (1879), 653-655.
- 1880 «Erwiderung auf die notiz des Hrn. O. E. Meyer: "Über eine Veränderte Form" usw.», *Ann. d. Phys.*, 11 (1880), 529-534.
- 1881 «Referat über die Abhandlung von J. C. Maxwell 'Über Boltzmann's Theorem betreffend die mittlere Verteilung der lebendigen Kraft in einem System materieller Punkte», *Annalen der Physik, Beiblätter*, 5 (1881), 403-417; *Phil. Mag.*, 14 (1882), 299-312.
- 1883 «Über das Arbeitsquantum, welches bei chemischen Verbindungen gewonnen werden kann», *Wiener Ber. II*, 88 (1883), 861-896, presentado el 18 de octubre de 1883. Reimpr. en *Ann. d. Phys.*, 22 (1884), 39-72.
- 1884a «Über eine von Hrn. Bartoli entdeckte Beziehung der Wärmestrahlung zum zweiten Hauptsatze», *Ann. d. Phys.*, 22 (1884), 31-39, fechado en marzo de 1884.
- 1884b «Ableitung des Stefan'schen Gesetzes betreffend die Abhängigkeit der Wärmestrahlung von der Temperatur aus der elektromagnetischen Lichttheorie», *Ann. d. Phys.*, 22 (1884), 291-294.
- 1885 «Über die Eigenschaften monozyklischer und anderer damit verwandter Systeme», *Journal für reine und angewandte Mathematik*, 98 (1885), 68-94, fechado en octubre de 1884.
- 1887 «Über die mechanischen Analogien des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik», *Journal für reine und angewandte Mathematik*, 100 (1887), 201-212, fechado en septiembre de 1885.

- 1894 «Über den Beweis des Maxwell'schen Geschwindigkeitsverteilungsgesetzes unter Gasmolekülen», *Münchener Ber.*, 24 (1894), 207-210, presentado el 5 de mayo de 1894; *Ann. d. Phys.*, 53 (1894), 955-958.
- 1895a «Nochmals das Maxwell'sche Verteilungsgesetz der Geschwindigkeiten», *Münchener Ber.*, 25 (1895), 25-26, presentado el 5 de enero de 1895.
- 1895b «On Certain Questions of the Theory of Gases», *Nature*, 51 (1894-95), 413-415, número del 28 de febrero de 1895.
- 1895c «Nochmals das Maxwell'sche Verteilungsgesetz der Geschwindigkeiten», *Ann. d. Phys.*, 55 (1895), 223-224, número del 1 de mayo de 1895. Versión muy revisada de (Boltzmann, 1895a).
- 1895d «On the Minimum Theorem in the Theory of Gases», *Nature*, 52 (1895), 221, fechado el 20 de junio de 1895.
- 1896a «Entgegnung auf die wärmetheoretischen Betrachtungen des Hrn. E. Zermelo», *Ann. d. Phys.*, 57 (1896), 773-784, fechado el 20 de marzo de 1896. Trad. inglesa en (Brush, 1965), II, 218-228.
- 1896b *Vorlesungen über Gastheorie. I. Theil: Theorie der Gase mit einatomigen Molekülen, deren Dimensionen gegen die mittlere Weglänge verschwinden* (Leipzig: Barth, 1896). Trad. inglesa de S. G. Brush en *Lectures on Gas Theory* (Berkeley and Los Angeles: University of California Press, 1964).
- 1897a «Zu Hrn. Zermelo's Abhandlung "Über die mechanische Erklärung irreversibler Vorgänge"», *Ann. d. Phys.*, 60 (1897), 392-398, fechado el 16 de diciembre de 1896. Trad. inglesa en (Brush, 1965), II, 238-245.
- 1897b «Über irreversible Strahlungsvorgänge», *Berl. Ber.*, 1897, pp. 660-662, presentado el 17 de junio de 1897.
- 1898 *Vorlesungen über Gastheorie. II. Theil: Theorie van der Waals'; Gase mit zusammengesetzten Molekülen; Gaseassociation; Schlussbemerkungen* (Leipzig: Barth, 1898). Trad. inglesa con Boltzmann, 1896b.
- Born, Max (1882-1970)
1910 Véase (Lorentz, 1910b).
- Bryan, G. H. (1864-1928)
1894 «Report on the Present State of our Knowledge of Thermodynamics. Part II.—The Laws of Distribution of Energy and their Limitations», *Report of the British Association*, 1894, pp. 64-102, presentado en el congreso de agosto de 1894.
- 1906 [«Review of Planck's *Wärmestrahlung*»], *Nature*, 74 (1906), suplemento al número del 11 de octubre, pp. III-IV.
- Burbury, S. H. (1831-1911)
1894a «On the Law of Distribution of Energy», *Phil. Mag.*, 37 (1894), 143-158, número de enero de 1894.
- 1894b «Boltzmann's Minimum Function», *Nature*, 51 (1894-95), 78, fechado el 12 de noviembre de 1894.
- 1894c «The Kinetic Theory of Gases», *Nature*, 51 (1894-95), 175f., fechado el 5 de diciembre de 1894.

- 1899 *A Treatise of the Kinetic Theory of Gases* (Cambridge, England: Cambridge University Press, 1899).
- 1902 «On Irreversible Processes and Planck's Theory in Relation Thereto», *Phil. Mag.*, 3 (1902), 225-240, número de febrero de 1902.
- 1903 «On the Conditions necessary for Equipartition of Energy. (Note on Mr. Jean's Paper, *Phil. Mag. November 1902.*)», *Phil. Mag.*, 5 (1903), 134f., número de enero de 1903.
- Byk, Alfred (n. 1878)
- 1926 «Quantentheorie der molaren thermodynamischen Zustandsgrößen», en *Handbuch der Physik*, ed. H. Geiger y K. Scheel, Vol. 9 (Berlin: Springer, 1926), pp. 301-340.
- Classen, Alexander (1843-1934)
- 1895 Véase (Roscoe, 1895).
- Clausius, R. J. E. (1822-1888)
- 1854 «Über eine veränderte Form des zweiten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie», *Ann. d. Phys.*, 93 (1854), 481-506.
- 1857 «Über die Art der Bewegung welche wir Wärme nennen», *Ann. d. Phys.*, 100 (1857), 353-380, fechado el 5 de enero de 1857. Trad. inglesa en (Brush, 1965), I, 111-134.
- 1858 «Über die mittlere Länge der Wege, welche bei Molecularbewegung gasförmigen Körper von den einzelnen Moleculen zurückgelegt werden, nebst einigen anderen Bemerkungen über die mechanischen Wärmetheorie», *Ann. d. Phys.*, 105 (1858), 239-258, fechado el 14 de agosto de 1858. Trad. inglesa en (Brush, 1965), I, 135-147.
- 1864 *Abhandlungen über die mechanische Wärmetheorie*, 2 vols. (Braunschweig: Vieweg, 1864-67). Trad. inglesa del vol. 1: *The Mechanical Theory of Heat* ed. T. Archer Hirst (London: J. Van Voorst, 1867). Trad. francesa de los vols. 1 y 2: *Théorie mécanique de la chaleur*, versión de F. Folie, 2 vols. (Paris: Lacroix, 1868-69).
- 1865 «Über verschiedenen für die Anwendung bequeme Formen der Hauptgleichungen der mechanischen Wärmetheorie», *Ann. d. Phys.*, 125 (1865), 353-400.
- 1876 *Die mechanische Wärmetheorie*, 2.^a ed. revisada y aumentada, 3 vols. (Braunschweig: Vieweg, 1876-89). Versión inglesa del vol. 1, *The Mechanical Theory of Heat*, trad. de W. R. Brown (London: Macmillan, 1879).
- 1879 *Die mechanische Wärmetheorie*, 3.^a ed., rev., 3 vols. (Braunschweig: Vieweg, 1879-91). Trad. francesa de los vols. 1 y 2, *Théorie mécanique de chaleur*, versión de F. Folie y E. Ronker (Paris: Lacroix, 1888-93). Para más detalles, véase nota 18 del cap. 1.
- Compendios
- 1900 *Rapports présentés au Congrès international de physique réuni à Paris en 1900* (Paris: Gauthier-Villars, 1900), Congreso celebrado en agosto de 1900.
- 1905 *Landolt-Börnstein, physikalisch-chemische Tabellen*, ed. Richard Börnstein y Wilhelm Meyerhoffer, 3.^a ed. (Berlin: Springer, 1905), 1.^a ed. (1883). 2.^a ed. (1894). Existen numerosas revisiones posteriores.

- 1912 *La Théorie du rayonnement et les quanta: Rapports et discussions de la réunion tenue à Bruxelles, du 30 octobre au 3 novembre 1911*, ed. P. Langevin y M. de Broglie (Paris: Gauthier-Villars, 1912). Ponencias presentadas en el Institut Solvay, Institut international de physique, Conseil de physique. También en alemán, *Die Theorie der Strahlung und der Quanten, Verhandlungen auf einer von E. Solvay einberufenen Zusammenkunft...*, ed. A. Eucken (Halle: Knapp, 1914).
- 1913 «Discussion on Radiation», *Report of the British Association*, 1913, pp. 376-386, presentado el 12 de septiembre de 1913.
- 1914 *Vorträge über die kinetische Theorie der Materie und der Elektrizität*, ed. M. Planck, P. Debye, et al. (Leipzig: Teubner, 1914).
- Culverwell, E. P. (1855-1931)
- 1894 «Dr. Watson's Proof of Boltzmann's Theorem on Permanence of Distributions», *Nature*, 50 (1894), 617, fechado el 12 de octubre de 1894.
- Day, A. L. (1869-1960)
- 1902 «Measurement of High Temperature», *Science*, 15 (1902), 429-433, informe de C. K. Wead, Secretario de la Philosophical Society de Washington, del congreso celebrado el 15 de febrero de 1902.
- Debye, Peter (1884-1966)
- 1910 «Der Wahrscheinlichkeitsbegriff in der Theorie der Strahlung», *Ann. d. Phys.*, 33 (1910), 1427-1434, recibido el 12 de octubre de 1910.
- Drude, Paul (1863-1906)
- 1906 *Lehrbuch der Optik*, 2.ª ed. (Leipzig: Hirzel, 1906). 1.ª ed. (1900). 3.ª ed. (1912).
- Ehrenfest, Paul (1880-1933)
- Collected Scientific Papers*, ed. M. J. Klein (Amsterdam: North-Holland; New York: Interscience, 1959).
- 1905 «Über die physikalischen Voraussetzungen der Planck'schen Theorie der irreversiblen Strahlungsvorgänge», *Wiener Ber. II*, 114 (1905), 1301-1314, presentado el 9 de noviembre de 1905.
- 1906 «Zur Planckschen Strahlungstheorie», *Phys. ZS.*, 7 (1906), 528-532, fechado el 28 de junio de 1906.
- 1911 «Welche Züge der Lichtquantenhypothese spielen in der Theorie der Wärmestrahlung eine wesentliche Rolle?», *Ann. d. Phys.*, 36 (1911), 91-118, recibido el 8 de julio de 1911.
- 1912 «Begriffliche Grundlagen der statistischen Auffassung in der Mechanik», *Encyclopädie d. mathematischen Wissenschaften*, Vol. IV, *Mechanik*, ed. F. Klein y C. Müller, Pt. 4, Heft 6 (Leipzig: Teubner, 1912). Con Tatiana Ehrenfest. Versión inglesa de M. J. Moravcsik: *The Conceptual Foundations of the Statistical Approach in Mechanics* (Ithaca: Cornell University Press, 1959).
- Einstein, Albert (1879-1955)
- 1901 «Folgerungen aus den Capillaritätserscheinungen», *Ann. d. Phys.*, 4 (1901), 513-523, fechado el 13 de diciembre de 1900.
- 1902a «Über die thermodynamische Theorie der Potentialdifferenz zwischen Metallen und vollständig dissoziierten Lösungen ihrer Salze und über

- eine elektrische Methode zur Erforschung der Molekularkräfte», *Ann. d. Phys.*, 8 (1902), 798-814, recibido el 30 de abril de 1902.
- 1902b «Kinetische Theorie des Wärmegleichgewichtes und des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik», *Ann. d. Phys.*, 9 (1902), 417-433, recibido el 26 de junio de 1902.
- 1903 «Eine Theorie der Grundlagen der Thermodynamik», *Ann. d. Phys.*, 11 (1903), 170-187, recibido el 26 de enero de 1903.
- 1904 «Zur allgemeinen molekularen Theorie der Wärme», *Ann. d. Phys.*, 14 (1904), 354-362, fechado el 27 de marzo de 1904.
- 1905 «Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt», *Ann. d. Phys.*, 17 (1905), 132-148, recibido el 18 de marzo de 1905. Trad. inglesa en: *The World of the Atom*, Vol. 1, ed. H. A. Boorse y L. Motz (New York: Basic Books, 1966), pp. 544-557. Traducido también en: D. ter Haar, *The Old Quantum Theory* (Oxford: Pergamon, 1967), pp. 91-107.
- 1906a «Zur Theorie der Lichterzeugung und Lichtabsorption», *Ann. d. Phys.*, 20 (1906), 199-206, recibido el 13 de marzo de 1906.
- 1906b [«Review of Planck's Wärmestrahlung»], *Ann. d. Phys., Beiblätter*, 30 (1906), 764-766.
- 1907a «Die Plancksche Theorie der Strahlung und die Theorie der spezifischen Wärme», *Ann. d. Phys.*, 22 (1907), 180-190, recibido el 9 de septiembre de 1906.
- 1907b «Berichtigung zu meiner Arbeit: "Die Plancksche Theorie der Strahlung, etc."», *Ann. d. Phys.*, 22 (1907), 800, recibido el 3 de marzo de 1907.
- 1909a «Zur gegenwärtigen Stand des Strahlungsproblems», *Phys. ZS.*, 10 (1909), 185-193, fechado el 12 de febrero de 1909.
- 1909b «Über die Entwicklung unserer Anschauungen über das Wesen und die Konstitution der Strahlung», *Phys. ZS.*, 10 (1909), 817-825, recibido el 14 de octubre de 1909.
- 1910 «Statistische Untersuchung der Bewegung eines Resonators in einem Strahlungsfeld», *Ann. d. Phys.*, 33 (1910), 1105-1115, recibido el 29 de agosto de 1910. Con L. Hopf.
- 1912 «L'état actuel du problème des chaleurs spécifiques», *La Théorie du rayonnement et les quanta* (*Vide supra*, Compendios, 1912), pp. 407-435.
- 1913 «Einige Argumente für die Annahme einer molekularen Agitation beim absoluten Nullpunkt», *Ann. d. Phys.*, 40 (1913), 551-560, recibido el 5 de enero de 1913. Con Otto Stern.
- Eucken, Arnold (1884-1950)
- 1914a «Über den Quanteneffekt bei einatomigen Gasen und Flüssigkeiten», *Berl. Ber.*, 1914, pp. 682-693, presentado el 28 de mayo de 1914.
- 1914b «Die Entwicklung der Quantentheorie vom Herbst 1911 bis Sommer 1913», en *Die Theorie der Strahlung und der Quanten, Verhandlungen auf einer von E. Solvay einberufenen Zusammenkunft...*, ed. A. Eucken (Halle: Knapp, 1914), pp. 371-405.

Fokker, A. D. (n. 1887)

- 1914 «Die mittlere Energie rotierender elektrischer Dipole im Strahlungsfeld», *Ann. d. Phys.*, 43 (1914), 810-820, recibido el 23 de diciembre de 1913.

Franck, James (1882-1964)

- 1911 «Über einen Zusammenhang zwischen Quantenhypothese und Ionisierungsspannung», *Verh. d. D. Phys. Ges.*, 13 (1911), 967-971, recibido el 31 de octubre de 1911. Con Gustav Hertz.
- 1913 «Über Zusammenstöße zwischen Gasmolekülen und langsamen Elektronen», *Verh. d. D. Phys. Ges.*, 15 (1913), 373-390, recibido el 25 de abril de 1913. Con Gustav Hertz.
- 1914 «Über die Erregung der Quecksilberresonanzlinie $253.6 \mu\mu$ durch Elektronenstöße», *Verh. d. D. Phys. Ges.*, 16 (1914), 512-517, recibido el 21 de mayo de 1914. Con Gustav Hertz.

Gibbs, J. W. (1839-1903)

- 1902 *Elementary Principles in Statistical Mechanics, Developed with Special Reference to the Rational Foundation of Thermodynamics* (New York: Scribner's; London: Arnold, 1902). Reimpr. (New York: Dover, 1960).

Haas, A. E. (1884-1941)

- 1910a «Über die elektrodynamische Bedeutung des Planck'schen Strahlungsgesetzes und über eine neue Bestimmung des elektrischen Elementarquantums und der Dimensionen des Wasserstoffatoms», *Wiener Ber. II*, 119 (1910), 119-144, presentado el 10 de marzo de 1910.
- 1910b «Über eine neue theoretische Methode zur Bestimmung des elektrischen Elementarquantums und des Halbmessers des Wasserstoffatoms», *Phys. ZS.*, 11 (1910), 537-538, recibido el 24 de marzo de 1910.
- 1910c «Der Zusammenhang des Planckschen elementaren Wirkungsquantums mit dem Grundgrößen der Elektronentheorie», *Jahrb. d. Radioakt.*, 7 (1910), 261-268, recibido el 27 de marzo de 1910.

Haber, Fritz (1868-1934)

- 1911 «Elektronenemission bei chemischen Reaktionen», *Phys. ZS.*, 12 (1911), 1035-1044, presentado el 27 de septiembre de 1911; *Verh. d. Ges. Deutscher Naturforscher und Ärzte*, 1911, Pt. 1, pp. 215-229.

Hasenöhr, F. (1874-1915)

- 1911 «Über die Grundlagen der mechanischen Theorie der Wärme», *Phys. ZS.*, 12 (1911), 931-935, presentado el 25 de septiembre de 1911.

Helmholtz, H. von (1821-1894)

- 1902 *Vorlesungen über theoretische Physik*, Vol. 5: *Dynamik kontinuierlich verbreiteter Massen*, ed. O. Krigar-Menzel (Leipzig: Barth, 1902).

Hertz, Gustav (1887-1975)

Véase (Franck, 1911, 1913, 1914).

Hertz, H. R. (1857-1894)

- 1889 «Die Kräfte elektrischer Schwingungen, behandelt nach der Maxwell'schen Theorie», *Ann. d. Phys.*, 36 (1889), 1-22, fechado en noviembre de 1888. Reimpr. como Cap. 9 de (H. R. Hertz, 1892).

- 1892 *Untersuchungen über die Ausbreitung der elektrischen Kraft* (Leipzig: Barth, 1892). 2.^a ed. (1894). 3.^a ed. (1914). Versión inglesa de D. E. Jones: *Electric Waves* (London and New York: Macmillan, 1893). Reimpr. (New York: Dover, 1962).
- Herzfeld, K. F. (n. 1892)
- 1912 «Über ein Atommodell, das die Balmer'sche Wasserstoffserie aussendet», *Wiener Ber. II*, 121 (1912), 593-601, recibido el 7 de marzo de 1912.
- Hopf, Ludwig (1884-1939)
- 1910 Véase (Einstein, 1910).
- Ishiwara, Jun (1881-1947)
- 1915 «Die universelle Bedeutung des Wirkungsquantums», *Tōkyō Sūgaku-Buturigakkai Kizi* [*Actas de la Sociedad Físico-Matemática de Tokio*], 8 (1915), 106-116, recibido el 4 de abril de 1915.
- Jahnke, P. R. E. (1863-1921)
- 1900 Véase (Lummer, 1900b).
- J Jeans, J. H. (1877-1946)
- 1901 «The Distribution of Molecular Energy», *Phil. Trans.*, 196 (1901), 397-430, recibido el 14 de junio de 1900.
- 1902 «On the Conditions necessary for equipartition of Energy», *Phil. Mag.*, 4 (1902), 585-596, número de noviembre de 1902.
- 1903 «The Kinetic Theory of Gases Developed from a New Standpoint», *Phil. Mag.*, 5 (1903), 597-620, número de junio de 1903.
- 1904 *Dynamical Theory of Gases* (Cambridge, England: Cambridge University Press, 1904). 2.^a ed. (1916). 3.^a ed. (1921). 4.^a ed. (1925), reimpr. (New York: Dover, 1954).
- 1905a «On the Partition of Energy between Matter and Aether», *Phil. Mag.*, 10 (1905), 91-98, fechado originalmente en marzo, *post scriptum* del 7 de junio, número de julio de 1905.
- 1905b «The Dynamical Theory of Gases», *Nature*, 71 (1904-05), 601, 607, número del 27 de abril de 1905.
- 1905c «The Dynamical Theory of Gases and of Radiation», *Nature*, 72 (1905), 101-102, fechado el 20 de mayo de 1905.
- 1905d «On the Application of Statistical Mechanics to the General Dynamics of Matter and Aether», *Proc. Roy. Soc. London*, 76 (1905), 296-311, recibido el 19 de mayo de 1905.
- 1905e «A Comparison between Two Theories of Radiation», *Nature*, 72 (1905), 293-294, número del 27 de julio de 1905.
- 1905f «On the Laws of Radiation», *Proc. Roy. Soc. London*, 76 (1905), 545-526, recibido el 11 de octubre de 1905.
- 1908 «Zur Strahlungstheorie», *Phys. ZS.*, 9 (1908), 853-855, fechado el 3 de octubre de 1908.
- 1910 «On Non-Newtonian Mechanical Systems, and Planck's Theory of Radiation», *Phil. Mag.*, 20 (1910), 943-954, fechado el 17 de agosto de 1910.
- 1912 «Rapport sur la théorie cinétique de la chaleur spécifique d'après Maxwell et Boltzmann», *La Théorie du rayonnement et les quanta* (Véase Compendios, *supra*, 1912), pp. 53-73.

- 1913 [«Discussion»], *Report of the British Association*, 1913, pp. 376-381.
- 1914 *Report on Radiation and the Quantum-Theory* (London: The Electrician, 1914). 2.ª ed. (London: Fleetway, 1924).
- Joffé, A. F. (1880-1960)
- 1907 «Eine Bemerkung zu der Arbeit von E. Ladenburg: "Über Anfangsgeschwindigkeit und Menge der photoelektrischen Elektronen u.s.w."», *Münchener Ber.*, 37 (1907), 279-280, presentado el 2 de noviembre de 1907; *Ann. d. Phys.*, 24 (1907), 939-940, recibido el 17 de noviembre de 1907.
- Kamerlingh-Onnes, Heike (1853-1926)
- 1914 «Über die Translationsenergie in einatomigen Gasen beim absoluten Nullpunkt», *Vorträge über die kinetische Theorie* (Véase Compendios, *supra*, 1914), pp. 193-194, presentado en abril de 1913. Con W. H. Keesom.
- Kayser, H. G. J. (1853-1949)
- 1902 *Handbuch der Spectroscopie*, Vol. 2 (Leipzig: Hirzel, 1902). El volumen 1 apareció en 1900 y el 3 en 1905. Posteriormente aparecieron muchos otros.
- Keesom, W. H. (1876-1956)
- 1914 Véase (Kamerlingh-Onnes, 1914).
- Kirchhoff, G. R. (1824-1887)
- Gesammelte Abhandlungen* (Leipzig: Barth, 1882).
- 1859 «Über den Zusammenhang zwischen Emission und Absorption von Licht und Wärme», *Monatsberichte der Akademie der Wissenschaften zu Berlin*, 1859, pp. 783-787, fechado el 11 de diciembre de 1859.
- 1860 «Über das Verhältnis zwischen dem Emissionsvermögen und dem Absorptionsvermögen der Körper für Wärme und Licht», *Ann. d. Phys.*, 109 (1860), 275-301, fechado en enero de 1860.
- 1894 *Vorlesungen über mathematische Physik*, Vol. 4: *Vorlesungen über die Theorie der Wärme*, ed. Max Planck (Leipzig: Teubner, 1894).
- Kries, Johannes von (1853-1928)
- 1886 *Die Principien der Wahrscheinlichkeitsrechnung* (Freiburg: Akademische Verlagsbuchhandlung, 1886). 2.ª edition (Tübingen: Mohr, 1927).
- Kurlbaum, Ferdinand (1857-1927)
- 1901 Véase (Rubens, 1900, 1901).
- Ladenburg, Rudolph (1882-1952)
- 1909 «Die neueren Forschungen über die durch Licht- und Röntgenstrahlen hervorgerufene Emission negativer Elektronen», *Jahrb. d. Radioakt.*, 6 (1909), 425-484, recibido el 6 de septiembre de 1909.
- Langevin, Paul (1872-1946)
- 1912 «La théorie cinétique du magnétisme et les magnétons», *La Théorie du rayonnement et les quanta* (Vide *supra*, Compendios, 1912), pp. 393-404.
- Langley, S. P. (1834-1906)
- 1886 «Observations on Invisible Heat-Spectra and the Recognition of Hitherto Unmeasured Wave-lengths, Made at the Allegheny Observatory», *Phil. Mag.*, 21 (1886), 394-409.

Larmor, Joseph (1857-1942)

Mathematical and Physical Papers by Sir Joseph Larmor, 2 vols. (Cambridge, England: Cambridge University Press, 1929).

- 1902a «Radiation, Theory of», en *The [Eighth of the] New Volumes of the Encyclopaedia Britannica, ... being Volume XXXII of the Complete Work* (London: Black, 1902), pp. 120-128. No incluido en las obras reunidas.
- 1902b «On the Application of the Method of Entropy to Radiant Energy», *Report of the British Association*, 1902, p. 546, presentado el 16 de septiembre de 1902.
- 1909 «The Statistical and Thermodynamical Relations of Radiant Energy», *Proc. Roy. Soc. London*, 83 (1909-10), 82-95, presentado el 18 de noviembre de 1909.
- 1910 «On the Statistical Theory of Radiation», *Phil Mag.*, 20 (1910), 350-353, fechado el 4 de julio de 1910.

Lenard, Philipp (1862-1947)

- 1902 «Über die lichtelektrische Wirkung», *Ann. d. Phys.*, 8 (1902), 149-198, recibido el 17 de marzo de 1902.

Lindemann, F. A. (1886-1957)

- 1910 «Über die Berechnung molekularer Eigenfrequenzen», *Phys. ZS.*, 11 (1910), 609-612, recibido el 25 de junio de 1910.
- 1911 «Über die Berechnung der Eigenfrequenzen der Elektronen im selektiven Photoeffekt», *Verh. d. D. Phys. Ges.*, 13 (1911), 482-488, recibido el 16 de junio de 1911.

Lorentz, H. A. (1853-1928)

Collected Papers, 9 vols. (The Hague: Nijhoff, 1934-39).

- 1887 «Über das Gleichgewicht der lebendigen Kraft unter Gasmolekülen», *Wiener Ber. II*, 95 (1887), 115-152, presentado el 20 de enero de 1887.
- 1901a «The Theory of Radiation and the Second Law of Thermodynamics», *Proc. Amsterdam*, 3 (1901), 436-450, presentado el 29 de diciembre de 1900.
- 1901b «Boltzmann's and Wien's Laws of Radiation», *Proc. Amsterdam*, 3 (1901), 607-620, presentado el 23 de febrero de 1901.
- 1903 «On the Emission and Absorption by Metals of Rays of Heat of Great Wavelength», *Proc. Amsterdam*, 5 (1903), 666-685, presentado el 24 de abril de 1903.
- 1905 «La thermodynamique et les théories cinétiques», *Bulletin des Séances de la Société Française de Physique*, 1905, pp. 35-63, conferencia pronunciada el 27 de abril de 1905.
- 1908 «Zur Strahlungstheorie», *Phys. ZS.*, 9 (1908), 562-563, fechado el 19 de julio de 1908.
- 1909 «Le partage de l'énergie entre la matière pondérable et l'éther», *Atti del IV Congresso Internazionale dei Matematici (Roma, 6-11, Aprile 1908)*, 3 vols. (Roma: R. Accademia dei Lincei, 1909), I, pp. 145-165, presentado el 8 de abril de 1908. Reimpreso con revisiones en *Nuovo Cimento*, 16 (1908), 5-34, y *Revue général des Sciences*, 20 (1909), 14-26.

- 1910a «Die Hypothese der Lichtquanten», *Phys. ZS.*, 11 (1910), 349-354, presentado el 17 de abril de 1909.
- 1910b «Alte und neue Fragen der Physik», *Phys. ZS.*, 11 (1910), 1234-1257, recibido el 2 de noviembre de 1910 (condensación, por Born, de lecciones dictadas del 24 al 29 de octubre de 1910).
- 1912a «Sur l'application au rayonnement du théorème de l'équipartition de l'énergie», *La Théorie du rayonnement et les quanta* (Vide supra, Compendios, 1912), pp. 12-39.
- 1912b «Sur la théorie des éléments d'énergie», *Arch. Néerland.*, 2 (1912), 176-191.
- 1913 [«Discussion»], *Report of the British Association*, 1913, p. 385.
- 1916 *Les Théories statistiques en thermodynamique*, ed. L. Dunoyer (Leipzig and Berlin: Teubner, 1916). Conferencias presentadas en noviembre de 1912, revisadas en 1913.
- Loschmidt, Josef (1821-1895)
- 1876 «Über den Zustand des Wärmegleichgewichtes eines Systems von Körpern mit Rücksicht auf die Schwerkraft. I», *Wiener Ber.* II, 73 (1876), 128-142, presentado el 20 de enero de 1876.
- Lammer, Otto (1860-1925)
- 1899a «Die Vertheilung der Energie im Spectrum des schwarzen Körpers», *Verh. d. D. Phys. Ges.*, 1 (1899), 23-41, presentado el 3 de febrero de 1899. Con Ernst Pringsheim.
- 1899b «Die Vertheilung der Energie im Epectrum des schwarzen Körpers und des blanken Platins», *Verh. d. D. Phys. Ges.*, 1 (1899), 215-235, presentado el 3 de noviembre de 1899. Con Ernst Pringsheim.
- 1900a «Über die Strahlung des schwarzen Körpers für lange Wellen», *Verh. d. D. Phys. Ges.*, 2 (1900), 163-180; acerca de la fecha de envío, véase cap. 4, n. 10. Con E. Pringsheim.
- 1900b «Über die Spectralgleichung des schwarzen Körpers und des blanken Platins», *Ann. d. Phys.*, 3 (1900), 283-297, recibido el 30 de julio de 1900. Con P. R. E. Jahnke.
- 1900c «Le rayonnement des corps noirs», *Rapports présentés au Congrès international de physique réuni à Paris en 1900* (Vide supra, Compendios, 1900), Vol. 2, pp. 41-99. Congreso celebrado en agosto de 1900.
- 1908 «Über die Jeans-Lorentzsche Strahlungsformel», *Phys. ZS.*, 9 (1908), 449-450, fechado en mayo de 1908. Con Ernst Pringsheim.
- Maxwell, J. C. (1831-1879)
- Scientific Papers of James Clack Maxwell*, ed. W. D. Niven, 2 vols (Cambridge, England: Cambridge University Press, 1890). Reimpr. (New York: Dover, 1952).
- 1860 «Illustrations of the Dynamical Theory of Gases», *Phil. Mag.*, 19 (1860), 19-32; 20 (1860), 21-37. Números de enero y julio de 1860. Reimpresión parcial en (Brush, 1965), I, 148-171.
- 1866 «On the Dynamical Theory of Gases», *Phil. Mag.*, 32 (1866), 390-393, leído el 31 de mayo de 1866; 35 (1868), 129-145, 185-217; *Phil. Trans.*, 157 (1867), 49-88. Reimpreso en (Brush, 1965), II, 23-87.

- 1871 *Theory of Heat* (London and New York: Longmans, Green, 1871). 2.^a y 3.^a eds. (1872). 4.^a ed. (1875). 9.^a ed. (1888). La decimotercera edición (1899) no fue reimpressa hasta 1916.
- 1873 *A Treatise on Electricity and Magnetism*, 2 vols. (Oxford: Clarendon Press, 1873). 2.^a ed. (1881). 3.^a ed. (1892). Reimpresión de la 3.^a ed. (New York: Dover, 1954).
- 1878 «Tait's Thermodynamics», *Nature*, 17 (1877-78), 257-259, 278-280. Números del 31 de enero y del 7 de febrero de 1878.
- 1879 «On Boltzmann's Theorem on the Average Distribution of Energy in a System of Material Points», *Trans. Cambridge Phil. Soc.*, 12 (1871-79), 547-570, presentado el 6 de mayo de 1878.
- Meyer, O. E. (1834-1909)
- 1877 *Die kinetische Theorie der Gase* (Breslau: Maruschke, 1877); 2.^a ed. rev. (1899); trad. de R. E. Baynes (London, New York, and Bombay: Longmans, Green, 1899).
- Michelson, W. A. (1860-1927)
- 1887 «Essai théorique sur la distribution de l'énergie dans les spectres des solides», *Journ. de Phys. et le Radium*, 6 (1887), 467-479.
- Millikan, R. A. (1868-1953)
- 1914 «A Direct Determination of "h"», *Phys. Rev.*, 4 (1914), 73-75, fechado el 24 de abril de 1914.
- 1915 «New Tests of Einstein's Photo-Electric Equation», *Phys. Rev.*, 6 (1915), 55, presentado el 24 de abril de 1915.
- 1916 «A Direct Photoelectric Determination of Planck's "h"», *Phys. Rev.*, 7 (1916), 355-388, fechado en marzo de 1916.
- Nernst, Walther (1864-1914)
- 1900 *Theoretische Chemie vom Standpunkte der Avogadroschen Regel und der Thermodynamik*, 3.^a ed. (Stuttgart: Encke, 1900). 1.^a ed. (1893), 2.^a ed. (1898).
- 1903 *Theoretische Chemie vom Standpunkte der Avogadroschen Regel und der Thermodynamik*, 4.^a ed. (Stuttgart: Encke, 1903).
- 1906a «Über die Berechnung chemischer Gleichgewichte aus thermischen Messungen», *Göttinger Nachr.*, 1906, pp. 1-40, presentado el 23 de diciembre de 1905.
- 1906b *Theoretische Chemie vom Standpunkte der Avogadroschen Regel und der Thermodynamik*, 5.^a ed. (Stuttgart: Encke, 1906). Existe también una impresión de 1907 de esta edición.
- 1907 *Experimental and Theoretical Applications of Thermodynamics to Chemistry* (New York: Scribner's, 1907).
- 1909 *Theoretische Chemie vom Standpunkte der Avogadroschen Regel und der Thermodynamik*, 6.^a ed. (Stuttgart: Encke, 1909). Existen muchas ediciones posteriores hasta 1926.
- 1910a «Untersuchungen über die spezifische Wärme bei tiefen Temperaturen II», *Berl. Ber.*, 1910/I, pp. 262-282, presentado el 17 de febrero de 1910.
- 1910b «Revue sur la détermination de l'affinité chimique à partir des données thermiques», *Journal chim. phys.*, 8 (1910), 228-267, fechado en marzo de 1910.

- 1911a «Über neuere Probleme der Wärmetheorie», *Berl. Ber.*, 1911/I, pp. 65-90, presentado el 26 de enero de 1911.
- 1911b «Zur Theorie der spezifischen Wärme und über die Anwendung der Lehre von den Energiequanten auf physikalisch-chemische Fragen überhaupt», *ZS. f. Elektrochem.*, 17 (1911), 265-275, recibido el 21 de febrero de 1911.
- 1911c «Der Energieinhalt fester Stoffe», *Ann. d. Phys.*, 36 (1911), 395-439, recibido el 17 de agosto de 1911.
- 1911d «Über ein allgemeines Gesetz, das Verhalten fester Stoffe bei sehr tiefen Temperaturen betreffend», *Phys. ZS.*, 12 (1911), 976-978, presentado el 27 de septiembre de 1911.
- 1912 «Application de la théorie des quanta à divers problèmes physico-chimiques», *La Théorie du rayonnement et les quanta* (Vide supra, Compendios, 1912), pp. 254-290.
- 1918 *Die theoretischen und experimentellen Grundlagen des neuen Wärmesatzes* (Halle: Knapp, 1918). 2.^a ed. (1924). Traducción al inglés, de la 2.^a ed. alemana, por Guy Barr: *The New Heat Theorem* (London: Methuen, 1926; New York: Dutton, 1926). Reimpresión (New York: Dover, 1969).
- Netto, E. (1846-1919)
- 1898 «Kombinatorik», *Encyklopädie der mathematischen Wissenschaften*, Vol. I, *Arithmetik und Algebra*, ed. W. F. Meyer, Pt. 1, Heft 1 (Leipzig: Teubner, 1898).
- Nicholson, J. W. (1881-1955)
- 1912a «The Constitution of the Solar Corona. II», *Month. Not.*, 72 (1912), 677-692, fechado el 28 de abril de 1912.
- 1912b «The Constitution of the Solar Corona. III», *Month. Not.*, 72 (1912), 729-739.
- Paschen, Friedrich (1865-1947)
- 1885 «Über Gesetzmässigkeiten in Spectren fester Körper und über eine neue Bestimmung der Sonnentemperatur», *Göttinger Nachr.*, 1885, pp. 294-305.
- 1896 «Über Gesetzmässigkeiten in den Spectren fester Körper, erste Mittheilung», *Ann. d. Phys.*, 58 (1896), 455-492, fechado en mayo de 1896.
- Peierls, R. E. (n. 1907)
- 1929 «Zur kinetischen Theorie der Wärmeleitung in Kristallen», *Ann. d. Phys.*, 3 (1929), 1055-1101, recibido el 24 de octubre de 1929.
- Planck, Max (1858-1947)
- Physikalische Abhandlungen und Vorträge*, 3 vols. (Braunschweig: Vieweg, 1958).
- 1879 *Über den zweiten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie* (Munich: Ackerman, 1879). Incluido en las obras reunidas.
- 1880 *Gleichgewichtszustände isotroper Körper in verschiedenen Temperaturen* (Munich: Ackerman, 1880). Incluido en las obras reunidas.
- 1882 «Verdampfen, Schmelzen und Sublimieren», *Ann. d. Phys.*, 15 (1882), 446-475, fechado en diciembre de 1881.

- 1887a «Über das Princip der Vermehrung der Entropie. Erste Abhandlung», *Ann. d. Phys.*, 30 (1887), 562-582, fechado en diciembre de 1886; «... Zweite Abhandlung», *ibid.*, 31 (1887), 189-203, fechado en febrero de 1887; «... Dritte Abhandlung», *ibid.*, 31 (1887), 462-503, fechado en julio de 1887.
- 1887b *Das Princip der Erhaltung der Energie* (Leipzig: Teubner, 1887).
- 1891 «Allgemeines zur neueren Entwicklung der Wärmetheorie», *Verhandlungen der Gesellschaft deutscher Naturforscher und Ärzte*, 1891, Pt. 2. pp. 56-61, presentado en la conferencia de Halle, 21-25 de septiembre de 1891; *ZS. f. phys. Chem.*, 8 (1891), 647-656.
- 1893 «Ein neues Harmonium in natürlicher Stimmung nach dem System von C. Eitz», *Verh. d. D. Phys. Ges.*, 12 (1893), 8-9.
- 1894 «Über den Beweis des Maxwell'schen Geschwindigkeitsverteilungsgesetzes unter Gasmolekülen», *Münchener Ber.*, 24 (1894), 391-394, presentado el 3 de noviembre de 1894; *Ann. d. Phys.*, 55 (1895), 220-222.
- 1895 «Absorption und Emission elektrischer Wellen durch Resonanz», *Berl. Ber.*, 1895, pp. 289-301, presentado el 21 de marzo de 1895; *Ann. d. Phys.*, 57 (1896), 1-14.
- 1896 «Über elektrische Schwingungen, welche durch Resonanz erregt und durch Strahlung gedämpft werden», *Berl. Ber.*, 1896, pp. 151-170, presentado el 20 de febrero de 1896; *Ann. d. Phys.*, 60 (1897), 577-599.
- 1897a «Über irreversible Strahlungsvorgänge. Erste Mitteilung», *Berl. Ber.*, 1897, pp. 57-68, presentado el 4 de febrero de 1897.
- 1897b «Über irreversible Strahlungsvorgänge. Zweite Mitteilung», *Berl. Ber.*, 1897, pp. 715-717, presentado el 8 de julio de 1897.
- 1897c «Notiz zur Theorie der Dämpfung elektrischer Schwingungen», *Ann. d. Phys.*, 63 (1897), 419-422, fechado en agosto de 1897.
- 1897d «Über irreversible Strahlungsvorgänge. Dritte Mitteilung», *Berl. Ber.*, 1897, pp. 1122-1145, presentado el 16 de diciembre de 1897.
- 1898 «Über irreversible Strahlungsvorgänge. Vierte Mitteilung», *Berl. Ber.*, 1898, pp. 449-476, presentado el 7 de julio de 1898.
- 1899 «Über irreversible Strahlungsvorgänge. Fünfte Mitteilung (Schluss)», *Berl. Ber.*, 1899, pp. 440-480, presentado el 18 de mayo de 1899.
- 1900a «Über irreversible Strahlungsvorgänge», *Ann. d. Phys.*, 1 (1900), 69-122, recibido el 7 de noviembre de 1899.
- 1900b «Deduktion der Strahlungs-Entropie aus dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik», *Verh. d. D. Phys. Ges.*, 2 (1900), 37, presentado el 2 de febrero de 1900.
- 1900c «Entropie und Temperatur strahlender Wärme», *Ann. d. Phys.*, 1 (1900), 719-737, recibido el 22 de marzo de 1900.
- 1900d «Über eine Verbesserung der Wien'schen Spektralgleichung», *Verh. d. D. Phys. Ges.*, 2 (1900), 202-204, presentado el 19 de octubre de 1900. Trad. inglesa en (ter Haar, 1967; Kangro, 1972).
- 1900e «Zur Theorie des Gesetzes der Energieverteilung im Normalspectrum», *Verh. d. D. Phys. Ges.*, 2 (1900), 237-245, presentado el 14

- de diciembre de 1900. Trad. inglesa en (ter Haar, 1967; Kangro, 1972).
- 1901a «Über das Gesetz der Energieverteilung im Normalspectrum», *Ann. d. Phys.*, 4 (1901), 553-563, recibido el 7 de enero de 1901.
- 1901b «Über die Elementarquanta der Materie und der Elektrizität», *Ann. d. Phys.*, 4 (1901), 564-566, recibido el 9 de enero de 1901.
- 1901c «Über irreversible Strahlungsvorgänge (Nachtrag)», *Ann. d. Phys.*, 6 (1901), 818-831, recibido el 16 de octubre de 1901.
- 1901d «Über die Verteilung der Energie zwischen Aether und Materie», *Arch. Néerland.*, 6 (1901), 55-66, para el aniversario de Bosscha, 18 de noviembre de 1901. Reimpr. en *Ann. d. Phys.*, 9 (1902), 629-641.
- 1906a *Vorlesungen über die Theorie der Wärmestrahlung*, 1.^a ed. (Leipzig: Barth, 1906).
- 1906b «Bemerkung über die Konstante des Wienschen Verschiebungsgesetzes», *Verh. d. D. Phys. Ges.*, 8 (1906), 695-696, presentado el 14 de diciembre de 1906.
- 1907 «Zur Dynamik bewegter Systeme», *Berl. Ber.*, 1907, pp. 542-570, presentado el 13 de junio de 1907; *Ann. d. Phys.*, 26 (1908), 1-34.
- 1910a «Zur Theorie der Wärmestrahlung», *Ann. d. Phys.*, 31 (1910), 758-768, recibido el 18 de enero de 1910.
- 1910b *Acht Vorlesungen über theoretische Physik* (Leipzig: Hirzel, 1910), pronunciadas originalmente en la Univ. Columbia, 1909. Trad. al inglés de A. P. Wills: *Eight Lectures on Theoretical Physics* (New York: Columbia University Press, 1915).
- 1911a «Eine neue Strahlungshypothese», *Verh. d. D. Phys. Ges.*, 13 (1911), 138-148, presentado el 3 de febrero de 1911.
- 1911b «Zur Hypothese der Quantenemission», *Berl. Ber.*, 1911, pp. 723-731, presentado el 13 de julio de 1911.
- 1912a «Über die Begründung des Gesetzes der schwarzen Strahlung», *Ann. d. Phys.*, 37 (1912), 642-656, recibido el 14 de enero de 1912.
- 1912b «La loi du rayonnement noir et l'hypothèse des quantités élémentaires d'action», *La Théorie du rayonnement et les quanta* (*Vide supra*, Compendios, 1912), pp. 93-114.
- 1913 *Vorlesungen über die Theorie der Wärmestrahlung*, 2.^a ed. revisada (Leipzig: Barth, 1913). Reimpr. como 3.^a ed. (1919). 4.^a ed. rev. (1921), 5.^a ed. rev. (1923). Reimpreso como 6.^a ed. (1966). Trad. al inglés de la 2.^a ed., por Morton Masius: *The Theory of Heat Radiation* (Philadelphia: Blakiston, 1914), reimpr. (New York: Dover, 1959).
- 1914 «Eine veränderte Formulierung der Quantenhypothese», *Berl. Ber.*, 1914, pp. 918-923, presentado el 23 de julio de 1914.
- 1915 «Die Quantenhypothese für Molekeln mit mehreren Freiheitsgraden (Erste Mitteilung)», *Verh. d. D. Phys. Ges.*, 17 (1915), 407-418, presentado el 5 de noviembre de 1915.
- 1916 «Die physikalische Struktur des Phasenraumes», *Ann. d. Phys.*, 50 (1916), 385-418, recibido el 13 de abril de 1916.
- 1922 «Die Entstehung und bisherige Entwicklung der Quantentheorie», *Les Prix Nobel en 1919-1920* (Stockholm: Norstedt, 1922), pp. 1-14,

- leído el 2 de junio de 1920. Trad. inglesa: «The Genesis and present state of development of the quantum theory», en *Nobel Lectures... Physics, 1901-1921* (Amsterdam: Elsevier, 1967), pp. 407-420.
- 1928 «Hendrik Antoon Lorentz», *Naturwissensch.*, 16 (1928), 549-555.
- 1943 «Zur Geschichte der Auffindung des physikalischen Wirkungsquantums», *Naturwissensch.*, 31 (1943), 153-159, número del 2 de abril de 1943.
- 1948 *Wissenschaftliche Selbstbiographie* (Leipzig: Barth, 1948). Trad. al inglés de F. Gaynor: *Scientific Autobiography and Other Papers* (New York: Philosophical Library, 1949), pp. 13-51.
- Poincaré, Henri (1854-1912)
Oeuvres de Henri Poincaré, ed. bajo el patrocinio de la Académie des Sciences, 11 vols. (Paris: Gauthier-Villars, 1916-54).
- 1911 «Sur la théorie des quanta», *C. R.*, 153 (1911), 1103-1108, congreso del 4 de diciembre de 1911.
- 1912 «Sur la théorie des quanta», *Journal de Physique Théorique et Appliquée*, 2 (1912), 5-34.
- Pringsheim, Ernst (1859-1917)
 1901 «Einfache Herleitung des Kirchhoff'schen Gesetzes», *Verh. d. D. Phys. Ges.*, 3 (1901), 81-84, presentado el 3 de mayo de 1901.
 Véase también (Lummer, 1899a, 1899b, 1900a, 1908).
- Lord Rayleigh [John William Strutt] (1842-1919)
Scientific Papers, 6 vols. (Cambridge, England: Cambridge University Press, 1899-1920). Reimpr. (New York: Dover, 1964).
- 1900a «The Law of Partition of Kinetic Energy», *Phil. Mag.*, 49 (1900), 98-118, número de enero de 1900.
- 1900b «Remarks upon the Law of Complete Radiation», *Phil. Mag.*, 49 (1900), 539-540, número de junio de 1900.
- 1905a «The Dynamical Theory of Gases», *Nature*, 71 (1904-05), 559, número del 13 de abril de 1905.
- 1905b «The Dynamical Theory of Gases and Radiation», *Nature*, 72 (1905), 54-55, fechado el 6 de mayo de 1905.
- 1905c «The Constant of Radiation as Calculated from Molecular Data», *Nature*, 72 (1905), 243-244, fechado el 7 de julio de 1905.
- Roscoe, H. E. (1833-1915)
Lehrbuch der anorganischen Chemie, 3.^a ed., 2 vols. (Braunschweig: Vieweg, 1895-97). Con Alexander Classen. Una refundición de materiales publicados previamente bajo otros títulos, de Roscoe y Schorlemmer.
- Rubens, Heinrich (1865-1922)
 1900 «Über die Emission langwelliger Wärmestrahlen durch den schwarzen Körper bei verschiedenen Temperaturen», *Berl. Ber.*, 1900, pp. 929-941, presentado el 25 de octubre de 1900. Con F. Kurlbaum.
- 1901 «Anwendung der Methode der Reststrahlen zur Prüfung des Strahlungsgesetzes», *Ann. d. Phys.*, 4 (1901), 649-666, recibido el 10 de febrero de 1901. Con F. Kurlbaum.
- Rutherford, Ernest (1871-1937)
 1929 «Note by Professor E. Rutherford», *Naturwissensch.*, 17 (1929), 483.

Sackur, Otto (1880-1914)

- 1914 «Die spezifische Wärme der Gase und die Nullpunktsenergie», *Verh. d. D. Phys. Ges.*, 16 (1914), 728-734, presentado el 10 de julio de 1914.

Schaefer, Clemens (1878-1968)

- 1907 [«Review of Planck's *Wärmestrahlung*»], *Phys. ZS.*, 8 (1907), 224, recibido el 27 de enero de 1907.

Schidlof, Arthur (1877-1934)

- 1911 «Zur Aufklärung der universellen elektrodynamischen Bedeutung der Planckschen Strahlungskonstanten h », *Ann. d. Phys.*, 35 (1911), 90-100, recibido el 13 de marzo de 1911.

Sommerfeld, Arnold (1868-1952)

Gesammelte Schriften, 4 vols. (Braunschweig: Vieweg, 1968).

- 1909 «Über die Verteilung der Intensität bei der Emission von Röntgenstrahlen», *Phys. ZS.*, 10 (1909), 969-976, recibido el 6 de diciembre de 1909.

- 1910 «Über die Verteilung der Intensität bei der Emission von Röntgenstrahlen», *Phys. ZS.*, 11 (1910), 99-101, recibido el 21 de enero de 1910.

- 1911a «Über die Struktur der γ -Strahlen», *Münchener Ber.*, 1911, pp. 1-60, presentado el 7 de enero de 1911.

- 1911b «Das Plancksche Wirkungsquantum und seine allgemeine Bedeutung für die Molekularphysik», *Phys. ZS.*, 12 (1911), 1057-1068, presentado el 25 de septiembre de 1911; *Verh. d. Ges. Deutscher Naturforscher und Ärzte*, Pt. 2 (1911), pp. 31-49.

- 1915 «Zur Theorie der Balmerschen Serie», *Münchener Ber.*, 1915, pp. 425-458, presentado el 6 de diciembre de 1915.

- 1919 *Atombau und Spektrallinien* (Braunschweig: Vieweg, 1919). Existen numerosas ediciones posteriores.

- 1948 «Gedächtnisfeier der Physikalischen Gesellschaft in Württemberg-Baden zu Heidenheim am 15. November 1947», *Ann. d. Phys.*, 3 (1948), 3-6.

Stark, Johannes (1874-1957)

- 1907a «Elementarquantum der Energie, Modell der negativen und der positiven Elektrizität», *Phys. ZS.*, 8 (1907), 881-884, recibido el 30 de octubre de 1907.

- 1907b «Über eine Berechnung der Wellenlänge der Röntgenstrahlen aus dem Planckschen Energie-Element», *Göttinger Nachr.*, 1907, pp. 598-601, presentado el 23 de noviembre de 1907.

- 1907c «Beziehung des Doppler-Effektes bei Kanalstrahlen zur Planckschen Strahlungstheorie», *Phys. ZS.*, 8 (1907), 913-919, recibido el 2 de diciembre de 1907.

- 1908a «Zur Energetik und Chemie der Bandenspektra», *Phys. ZS.*, 9 (1908), 85-94, recibido el 30 de diciembre de 1907.

- 1908b «Neue Beobachtungen an Kanalstrahlen in Beziehung zur Lichtquantenhypothese», *Phys. ZS.*, 9 (1908), 763-773, recibido el 7 de octubre de 1908.

- 1908c «Weitere Bemerkungen über die thermische und chemische Absorption im Bandespektrum», *Phys. ZS.*, 9 (1908), 889-894, recibido el 20 de octubre de 1908.
- 1909a «Über Röntgenstrahlen und die atomistische Konstitution der Strahlung, I. Röntgenstrahlen», *Phys. ZS.*, 10 (1909), 579-586, recibido el 23 de julio de 1909.
- 1909b «Zur experimentellen Entscheidung zwischen Ätherwellen- und Lichtquantenhypothese. I. Röntgenstrahlen», *Phys. ZS.*, 10 (1909), 902-913, recibido el 16 de noviembre de 1909.
- 1910 «Zur experimentellen Entscheidung zwischen der Lichtquantenhypothese und der Ätherimpulstheorie der Röntgenstrahlen», *Phys. ZS.*, 11 (1910), 24-31, recibido el 28 de diciembre de 1909.
- Stefan, Josef (1835-1893)
- 1879 «Über die Beziehung zwischen der Wärmestrahlung und der Temperatur», *Wiener Ber. II*, 79 (1879), 391-428, presentado el 23 de enero de 1879.
- Stern, Otto (1888-1969)
- 1913 Véase (Einstein, 1913).
- Tait, P. G. (1831-1901)
- 1877 *Sketch of Thermodynamics*, 2.^a ed. (Edinburgh: Douglas, 1877), 1.^a ed. (1866).
- Thiesen, M. F. (1849-1936)
- 1900 «Über das Gesetz der schwarzen Strahlung», *Verh. d. D. Phys. Ges.*, 2 (1900), 65-70, presentado el 2 de febrero de 1900.
- Thomson, J. J. (1856-1940)
- 1907 *The Corpuscular Theory of Matter* (London: Constable; New York: Scribner's, 1907).
- 1910 «On the Theory of Radiation», *Phil. Mag.*, 20 (1910), 238-247, fechado en julio de 1910.
- Thomson, William (1851-1923)
- Mathematical and Physical Papers*, 6 vols. (Cambridge, England: Cambridge University Press, 1882-1911).
- 1874 «The Kinetic Theory of the Dissipation of Energy», *Proc. Edinburgh*, 8 (1872-75), 325-334, presentado el 2 de febrero de 1874.
- Valentiner, Siegfried (1876-1958)
- 1919 *Die Grundlagen der Quantentheorie in elementarer Darstellung*, 2.^a ed. (Braunschweig: Vieweg, 1919). 1.^a ed. (1914).
- Voigt, Woldemar (1850-1919)
- 1903 *Thermodynamik*, 2 vols. (Leipzig: Göschensche, 1903-04).
- Watson, H. W. (1827-1903)
- 1876 *A Treatise on the Kinetic Theory of Gases* (Oxford: Clarendon, 1876). 2.^a ed. (1893).
- Weber, H. F. (1843-1912)
- 1888 «Untersuchungen über die Strahlung fester Körper», *Berl. Ber.*, 1888, pp. 933-957.
- Weinstein, [Max] Bernhard (1852-1918)
- 1903 *Thermodynamik und Kinetic der Körper*, 3 vols. (Braunschweig: Vieweg, 1903).

Weiss, J. (s. f.)

- 1909 «Über das Plancksche Strahlungsgesetz (vorläufige Mitteilung)», *Phys. ZS.*, 10 (1909), 193-195, recibido el 13 de febrero de 1909.

Weiss, Pierre (1865-1940)

- 1911 «Über die rationalen Verhältnisse der magnetischen Momente der Moleküle und das Magneton», *Phys. ZS.*, 12 (1911), 935-952, presentado el 25 de septiembre de 1911; *Verh. d. Ges. Deutscher Naturforscher und Ärzte*, Pt. 2 (1911), pp. 50-77.

Wertheimer, Eduard (s. f.)

- 1911 «Die Plancksche Konstant h und der Ausdruck $h\nu$ », *Phys. ZS.*, 12 (1911), 408-412, recibido el 13 de marzo de 1911.

Wien, Wilhelm (1864-1928)

- 1893 «Eine neue Beziehung der Strahlung schwarzer Körper zum zweiten Hauptsatz der Wärmetheorie», *Berl. Ber.*, 1893, pp. 55-62, recibido el 9 de febrero de 1893.

- 1896 «Über die Energievertheilung im Emissionsspectrum eines schwarzen Körpers», *Ann. d. Phys.*, 58 (1896), 662-669, fechado en junio de 1896.

- 1900 «Les lois théorique du rayonnement», *Rapports présentés au Congrès international de physique réuni à Paris en 1900 (Vide supra, Compendios, 1900)*, Vol. 2, pp. 23-40. Congreso celebrado en agosto de 1900.

- 1907a «Über die absolute, von positiven Ionen ausgestrahlte Energie und die Entropie der Spektrallinien», *Ann. d. Phys.*, 23 (1907), 415-438, recibido el 9 de mayo de 1907.

- 1907b «Über eine Berechnung der Wellenlänge der Röntgenstrahlen aus dem Planckschen Energie-Element», *Göttinger Nachr.*, 1907, pp. 598-601, presentado el 23 de noviembre de 1907.

- 1909 «Theorie der Strahlung», *Encyclopädie der mathematischen Wissenschaften*, Vol. V, *Physik*, ed. A. Sommerfeld, Pt. 3, Heft 4 (Leipzig: Teubner, 1909).

Wilson, William (1875-1965)

- 1915 «The Quantum-Theory of Radiation and Line Spectra», *Phil. Mag.*, 29 (1915), 795-802, fechado en marzo de 1915.

Zermelo, E. F. F. (1871-1923)

- 1896a «Über einen Satz der Dynamik und die mechanische Wärmetheorie», *Ann. d. Phys.*, 57 (1896), 485-494, fechado en diciembre de 1895. Trad. al inglés en (Brush, 1965), II, 208-217.

- 1896b «Über mechanische Erklärungen irreversibler Vorgänge», *Ann. d. Phys.*, 59 (1896), 793-801, fechado el 15 de septiembre de 1896. Trad. inglesa en (Brush, 1965), II, 229-237.

Fuentes manuscritas

El informe *Sources for History of Quantum Physics* (Kuhn, 1967), aunque siempre incompleto y hoy ya anticuado, sigue siendo

el inventario indispensable de manuscritos de interés para los historiadores de la teoría cuántica. Es el informe final de un proyecto de archivo que se ocupó de entrevistar a personas que habían participado en la evolución de los conceptos cuánticos, de microfilmear sus artículos (cuando se conservaban) y de preparar un catálogo preliminar de los manuscritos de interés que se hallaban ya en depósito. Algunos de los manuscritos a los que remite el informe se conservan en los microfilmes del proyecto en los diversos Archives for the History of Quantum Physics; en otros casos, la identificación, a menudo muy sumaria, remite a algún otro depósito concreto. Todos los depósitos y muchos de los manuscritos que han sido de interés para este libro pueden localizarse a través de dicho informe, de manera que no hay razón para resumir aquí su contenido. Esta parte de la bibliografía se limitará, por tanto, a algunas observaciones discursivas sobre fuentes que hoy son de interés y que se han descubierto o publicado en los diez años transcurridos desde que se preparó el informe. Toda esa información, junto con mucha otra, quedará incluida en la revisión general de documentos inéditos de la física del siglo xx que está preparando la Office for History of Science and Technology en la Universidad de California, Berkeley, con la ayuda del Center for History of Physics del American Institute of Physics en Nueva York.

Poco después de enviar a la imprenta el informe se descubrió un nuevo conjunto de importantes manuscritos pertenecientes a Arnold Sommerfeld y que se hallaban en casa de su hijo. Se microfilmó una selección de ellos, que se conserva en los microfilmes # 83 y # 84 de los Archives for the History of Quantum Physics. Posteriormente se microfilmaron otras dos importantes colecciones para los Archives, ambas depositadas previamente en centros europeos. Una es la colección de Ehrenfest, cuyo contenido lo ha detallado recientemente el *Catalogue of the Paul Ehrenfest Archive at the Museum Boerhaave, Leiden*, comunicación 151 del Museo Nacional para la Historia de la Ciencia y de la Medicina (Leiden, 1977). La otra son los papeles de H. A. Lorentz, depositados en el Algemeen Rijksarchief en La Haya. Desde que se preparó ese microfilme, los papeles de Lorentz han sido reordenados y catalogados, alteraciones que darán a la colección un carácter mucho más accesible. Es de esperar que se prepare en breve un nuevo juego de microfilmes.

Finalmente diremos que, estando ya este libro en pruebas, la Staatsbibliothek Preussischer Kulturbesitz (antes Preussische Staatsbibliothek) de Berlín adquirió una colección de cartas de Planck a Wien, muy importante y hasta entonces desconocida. Contiene 147 cartas y dos tarjetas postales escritas entre 1900 y 1928. La mayoría

de ellas versan sobre asuntos editoriales relacionados con los *Annalen der Physik*, de los que ambos fueron coeditores desde 1907 hasta la muerte de Wien en 1928; el material es una rica fuente para la evolución de la física alemana. Con todo, el uso que se ha hecho de ellas en este libro es exiguo. Como ya dijimos en el cap. 5, nota 42†, no hacen referencia a la teoría de Planck antes de 1908, y las copiosas referencias posteriores no parece que alteren las ideas sugeridas por las fuentes utilizadas en la redacción del manuscrito antes de disponer de ese material.

INDICE ANALÍTICO

- Academia de Ciencias de Viena, 181, 183, 263
Adams, E. P., 293
Agassi, Joseph, 320
Amortiguamiento por la radiación, 54, 147, 276, 308
Arrhenius, Svante, 36
Atomo de Bohr, 257, 286-87, 290, 292, 297
Avogadro, ley de, 62, 138
Avogadro, número de, 208, 246
- Bavink, Bernard, 327
Behn, U., 354
Bernouilli, Daniel, 302
Bjerrum, Niels, 255-56
Blackmore, J. T., 321
Bohr, Niels, 138, 217, 263, 286, 292; sobre la segunda teoría de Planck, 286-288
Bolómetro, 26, 28
Boltzmann, Ludwig, 23, 37, 52, 176, 181
Boltzmann sobre: la definición combinatoria de la entropía, 58, 67, 82, 136, 156, 162-63, 319, 321, 324-25; la definición de la entropía de Clausius, 310; irreversibilidad, 58-89, 96, 100; números de permutaciones, 69-75, 127, 137, 324; el segundo principio, 40, 44, 73-75, 310; el teorema de *H*, 58-67, 83, 151, 310, 313. (Véase también Desorden molar; Desorden molecular.)
Boltzmann y: Burbury, 86-7, 89; Ehrenfest, 181; Kirchhoff, 85, 88, 314-15; Loschmidt, 68, 73, 79, 314-315; Maxwell, 39-40, 61-2, 65; O. E. Meyer, 68-9, 314. Véase también Einstein y Boltzmann; Planck y Boltzmann.
Born, Max, 239
Bosscha, Johannes, 136
Brillouin, Marcel, 291
British Association, congresos de la: Belfast (1902), 165; Birmingham (1913), 168, 268
Brush, S. G., 302, 310
Bryan, G. H., 82, 93, 168, 304, 314, 316
Burbury, S. H., 82-3, 86, 90-1, 93, 165, 167, 188, 314-15; y Boltzmann, 86-8; sobre la Condición A, 83, 86, 89-91, 314; y Culverwell, 82; y Ehrenfest, 338-39; y Jeans, 91
Byk, A., 364
- Calores específicos: Behn sobre, 354; y el cuanto, 242, 245-57, 285; Einstein sobre, 246-49, 285; de los ga-

- ses, 176-80, 239, 251; Hasenöhl sobre, 252; Nernst sobre, 249-52; Planck sobre, 285; Sommerfeld sobre, 252
- Carga electrónica, 138, 327; *véase también* Cuanto de electricidad
- Carnot, Sadi, 31-4
- Catástrofe del ultravioleta, 180-81, 228
- Cavidades negras experimentales, 30, 119
- Classen, Alexander, 353
- Clausius, Rudolph, 32-5, 38-41, 44-6, 60, 109, 300; y Planck, 32-6, 41, 301; sobre el segundo principio de la termodinámica, 32-5, 43-6, 301, 310; *Teoría mecánica del calor*, 32, 46
- Club ∇^2 de la Universidad de Cambridge, 361
- Combinatoria, su utilización por: Boltzmann, 59, 82, 136, 156, 162-63; 182; Ehrenfest, 197; Einstein, 162, 168, 213; Planck, 123-36, 142-48, 152, 156-58, 162, 185, 221, 281-82, 321, 324-25
- Complejones: Einstein sobre, 219; su utilización por Boltzmann, 156-158; ídem por Ehrenfest, 183, 185, 188, 197-200; ídem por Lorentz, 135-36; ídem por Planck, 131, 148-149, 156-57, 217
- Condiciones cuánticas, 254-56.
- Conferencia Solvay (*véase* Solvay)
- Congreso Internacional de Física, París (1900), 124
- Congreso Internacional de Matemáticas, 4.ª asamblea, Roma (1908), 224, 227; *véase también* Lorentz, conferencia de Roma
- Congresos (*véase* Congreso Internacional de Matemáticas; Congreso Internacional de Física; Conferencia Solvay)
- Conjuntos estadísticos, 204-08, 224, 303-04, 342
- Constante de los gases, R., 138, 208, 212
- Constantes universales: Larmor sobre, 165; Planck sobre, 115, 130-32, 137-39, 144, 282, 320; Thiesen sobre, 137. *Véase también* Einstein, teoría de: la constante universal χ ; Planck, teoría de: la constante h , y la constante k
- Crova, A. P. P., 26
- Cuantificación, 153-55, 167, 172, 200, 216, 254-56; *véase también* Discontinuidad de la energía.
- Cuanto de electricidad, e , 161, 235
- «Cuanto de energía», utilización del término, 235
- Cuerpo negro, problema del, 21-9
- Cuerpo negro, teoría del (*véase* Cavidades negras experimentales; Ehrenfest, su ruta hacia la; Ley del desplazamiento de Wien; Leyes de distribución; Lorentz, camino hacia la; Teoría de Planck; Verificación experimental de leyes de distribución de la radiación)
- Culverwell, E. P., 82, 314
- Davy, Humphrey, 302
- Day, A. L., 333
- Debye, Peter, 245, 352
- Definición combinatoria de la entropía, 67-5, 89-4, 131-35, 143
- Desorden molar vs. molecular, 79-2, 86-9
- Desorden molecular, 59, 63-6, 69, 79, 82-94, 149; y aleatoriedad, 89, 281; Burbury sobre el, 90-1; Jeans sobre el, 91; Planck sobre el, 89-90, 152; y radiación natural, 63, 363
- Discontinuidad: aceptación de la, 221-240; evolución de la, 172; orígenes de la, 153-58. *Véase también* Cuantización; Discontinuidad de la energía; Planck, segunda teoría; Planck sobre.
- Discontinuidad de la energía, 153, 166-68, 172, 217, 219-22, 227, 230; aceptación por Planck, 274-276; pruebas de la, 245. *Véase también* Cuantización.
- Distribución de la radiación, mecanismo de: Ehrenfest sobre, 182-, 186-197, 230, 346; Einstein sobre, 201, 212, 218, 347; Jeans sobre, 176-78, 195, 218; Planck sobre, 180, 192, 230; Rayleigh sobre, 173-76, 195-96, 217-18.
- Doran, B. G., 307
- Drude, Paul, 164, 246
- Ecuación de Boltzmann, 62, 64, 67, 92, 316, 324-25

- Ecuaciones diferenciales hamiltonianas, 234-239, 274
- Ecuaciones lagrangianas, 203
- Efecto Compton, 358
- Efecto Doppler, 25, 259
- Efecto fotoeléctrico, 242, 257, 263, 284
- Ehrenfest, «Begriffliche Grundlagen der statistischen Auffassung in der Mechanik» (1912), 329
- Ehrenfest, Paul, 160, 167, 171-72, 181-200, 221-22, 229, 327-38; su ruta a la teoría del cuerpo negro, 181-88, 337-39
- Ehrenfest sobre: cuanto de energía, 167, 199, 221, 236, 244, 257; «cuasi-teoremas de H », 187, 196; entropía, 197-98; hipótesis física de Planck, 183-84, 191; ley de distribución de Planck, 171, 183, 187-88, 199, 221, 245; modelo de Planck para la distribución de radiación, 188-90, 193, 196; prueba de unicidad de Planck, 184-85; teorema de H de Boltzmann, 182, 187; teorema de H electromagnético de Planck, 183; la «teoría abstracta de la entropía», 197; teoría de los electrones, 182, 190, 198-99
- Ehrenfest y: Boltzmann, 182, 197-200; Burbury, 338; Lorentz, 168, 181, 199; Planck, 189, 193, 196, 198, 337
- Eidgenössische Technische Hochschule, 250
- Einstein, Albert, 41, 162, 168, 171-72, 178, 180; su ruta hacia la teoría del cuerpo negro, 201-210
- Einstein, hipótesis de las partículas luminosas, 172, 214, 258, 343; efecto Compton y, 258; recepción general de la, 258; Laue sobre la, 222; Lorentz sobre la, 229, 239-40; Planck sobre la, 231, 233, 285; Sommerfeld sobre la, 261; Stark sobre la, 259-60; J. J. Thomson sobre la, 264
- Einstein sobre: el cuanto de energía, 201-02, 216-18, 219-20; 234-36, 246, 255-58, 266, 320; la definición de Boltzmann de la entropía, 213; entropía, 203-10, 213-16, 342; fluctuación de energía, 210; ley de distribución de Planck, 172, 202, 212, 216, 218, 222, 236, 365-66; ley de distribución de Wien, 213, 257; modelo de Planck para la distribución de radiación, 201, 217; segunda teoría de Planck, 285, 291, 366; teorema de H de Boltzmann, 341; teoría de los electrones, 214, 246; termodinámica, 202
- Einstein, teoría de: calores específicos, 246-52, 285; conjuntos estadísticos, 203, 209, 303, 343; la constante universal χ , 207-10; movimiento browniano, 203, 306, 343; relatividad, 139, 219 (Planck sobre ídem, 230; Sommerfeld sobre ídem, 262); termodinámica estadística, 202, 208, 303
- Einstein y: Boltzmann, 202, 303; Hopf, 346; Laub, 250; Laue, 222; Lorentz, 229; Planck, 201, 211-12, 214-20, 230-32
- Energetistas, 36, 44-6
- Energía del punto cero, 285-87, 332, 364
- Entropía (véase Definición combinatoria de la; Ehrenfest sobre; Einstein sobre; Planck sobre)
- Espacio fásico, formulaciones en el, 157, 276, 288-90, 340
- Espectros (véase Teoría cuántica de los espectros)
- Eucken, Arnold, 286
- Experimentadores, 26-30, 175, 179-81, 227
- Experimentos (véase Fizeau, Michelson-Morley, Stern-Gerlach)
- Fitzgerald, G. F., 314
- Fizeau, experimento de, 139
- Fluctuación de la energía, 208-11, 217, 219, 342
- Fokker, A. D., 366
- Forman, P. L., 16
- Fórmula de Balmer, 286, 361
- Fotón (véase Einstein, hipótesis de las partículas luminosas)
- Fotoquímica, 259, 268
- Fox, Robert, 302
- Frank, James, 258, 357
- Gans, Richard, 356
- Garber, Elizabeth, 332

- Geiger, H., 295, 327
 Gibbs, J. W., 41, 202-04, 208, 224, 303, 311, 341; *Mecánica estadística*, 202, 208, 303, 316
 Goldberg, Stanley, 300
 Graetz, Leo, 47, 74-75, 311
- Haas, A. E., 263-64, 359, 360
 Haber, Fritz, 268
 Hamilton-Jacobi, teoría de, 291
 Hasenöhr, Fritz, 252
 Heilbron, J. L., 16
 Helmholtz, Hermann von, 33, 50-1
 Hermann, Armin, 320, 327, 344, 360
 Herschel, William, 26
 Hertz, Gustav, 258, 357
 Hertz, Heinrich, 23, 52-5
 Herzfeld, K. F., 361
 Hevesy, George, 250
 Hiebert, E. N., 300
Hipótesis ergódica, 77, 203, 329, 340
 Hirose, T., 297, 365
 Hopf, Ludwig, 346
- Irreversibilidad (*véase* Boltzmann sobre; Planck sobre)
 Ishiwara, Jun, 290, 365
- Jahnke, E., 175
 Jammer, Max, 365
 Jeans: *Teoría dinámica de los gases*, 41, 176, 178, 316-17, 329; *Informe sobre la radiación y la teoría cuántica*, 269, 293
 Jeans, J. H., 91-4, 161, 166-68, 198, 212, 217, 221, 227; y Burbury, 91; y Lummer y Pringsheim, 238; sobre el desorden molecular, 91; sobre la ley de distribución de Planck, 171, 221, 238; sobre la teoría cuántica, 236, 239, 244, 268-69; su ruta hacia el problema del cuerpo negro, 176-179. *Véase también* Rayleigh-Jeans, ley de distribución de
 Joffé, A. F., 258
- Kamerlingh-Onnes, Heike, 364
 Kangro, Hans, 297, 300, 321, 330, 334
 Kayser, Heinrich, 163
- Keesom, W. H., 364
 Kim, Yung Sik, 301
 Kirchhoff, *Lecciones sobre la teoría del calor*, 41, 83, 126, 311
 Kirchhoff, ley de radiación de, 22-4, 28, 29, 49, 56-7, 85, 95, 144, 161-63, 179, 182, 224, 298
 Kirchhoff, Gustav, 22-23, 33, 37, 85, 89, 93; y Boltzmann, 84-5, 89, 314; y Planck, 33, 36-7
 Klein, M. J., 202, 296, 305, 320, 332, 334, 342
 Kopp, Hermann, 247
 Kries, J. von, 149, 286, 328
 Kurlbaum, Ferdinand, 30, 37, 175
- Ladenburg, Rudolph, 258
 Landé, Alfred, 355
 Lange, Víctor, 336
 Langevin, Paul, 245
 Langley, S. P., 26-7, 298
 Larmor, Joseph, 165, 267, 314, 316, 327
 Laub, Jakob, 250
 Laue, Max von, 172, 222, 236
Lecciones sobre la teoría de los gases de Boltzmann, 40, 59, 62-4, 75, 78, 87, 89-94, 123, 151, 310-11, 341-42
 Lenard, Philipp, 258
 Ley de Boyle, 38, 62, 113
 Ley de Charles, 38, 62, 113
 Ley de Dulong-Petit, 247-51, 354
 Leyes de distribución (*véase* Maxwell, ley de distribución de; Rayleigh; Rayleigh-Jeans; Thiesen, fórmula de distribución de; Wien; Verificación experimental de la radiación)
 Leyes de los gases (*véase* Avogadro, ley de; Boyle, ley de; Charles, ley de; Dulong-Petit, ley de; Constante de los gases, R; Teoría de los gases)
 Leyes de Newton, 51-2, 79
 Lindemann, F. A., 361
 Lorentz: *Les Théories statistiques en thermodynamique*, 303; «Viejas y nuevas cuestiones de la física» (1910), 239, 252; conferencia de Roma (1908), 224, 228-31, 252
 Lorentz sobre: el cuanto, 223-24, 236, 238-40, 244-45, 256, 266; hipótesis de las partículas luminosas de Einstein, 229, 239-40; teoría de los electrones y teoría del cuerpo negro,

- 52-3, 161, 163, 223, 277, 229, 284, 363
- Lorentz y: Ehrenfest, 167, 181; Planck (*véase* Planck y: Lorentz); Wien, 224-27, 238
- Lorentz, H. A., 52-3, 128, 139, 161, 163, 166-68, 172, 179, 181, 184, 199, 211, 325; prueba de la ley de distribución de Planck, 127-30; ruta a la teoría del cuerpo negro, 223-25
- Loschmidt, Josef, 67-8, 73, 79-80; y Boltzmann, 68, 73, 79, 273, 315; número de, 138; paradoja de la reversibilidad de, 65, 75, 80, 82, 93, 273, 314
- Lummer, Otto, 30, 37, 119-122, 124, 137, 175, 226, 238, 323
- Mach, Ernst, 297, 300
- Magnetón (*véase* Weiss, magnetón de)
- Maxwell, diablillo de, 44, 49, 51-2, 65, 305
- Maxwell, ecuaciones de, 23, 26, 31, 49, 51, 54-5, 100, 161, 238; Boltzmann y, 168; Ehrenfest y, 181, 184; Einstein y, 168, 212-17, 219; Lorentz y, 229; Planck y, 138, 143-45, 153, 168, 231; Wien y, 238
- Maxwell, ley de distribución de, 26, 29, 39, 58, 62-4, 72, 76, 85, 90, 93, 187; Einstein sobre la, 217; derivación de Kirchhoff-Planck de la, 84, 126; derivación de Meyer de la, 312-13
- Maxwell, obras de: *Teoría del calor*, 43, 65; *Tratado sobre la electricidad y el magnetismo*, 52
- Maxwell, J. C., 39-40, 42-6, 52-3, 58; y Boltzmann, 39, 61-62; 65; y Clausius, 39-40
- McCormach, Russell, 327, 353
- Meyer, O. E., 68-69, 93, 312-13
- Michelson, W. A., 28, 30
- Michelson - Morley, experimentos de, 139
- Millikan, R. A., 258
- Modelos atómicos, 242, 257, 263-67, 286, 292, 355, 360-61
- Müller, J. H. J., 26
- Naturforscherversammlung*, 42, 122, 219, 252, 255, 262, 264, 267-68, 323
- Needell, Allan, 325
- Nernst, *Theoretische Chemie*, 249
- Nernst, Walther, 162; y Bjerrum, 255; sobre el cálculo de e de Planck, 327; sobre los calores específicos, 249-51, 255-57, 268, 282, 353; y Planck, 267; sobre la teoría cuántica, 250-251, 267; sobre la teoría de los electrones, 251
- Netto, E., 325
- Nicholson, J. W., 259, 264, 360-61
- Nisio, S., 297, 359, 365
- Olesko, Kathryn, 342
- «Osciladores», uso del término por Planck, 234, 349; *véase también* Resonadores
- Par termoelectrico, 26
- Paradoja de recurrencia (*véase* Zermelo, paradoja de recurrencia de)
- Paradoja de la reversibilidad (*véase* Loschmidt, paradoja de)
- Paschen, Friedrich, 28-9
- Peierls, R. E., 316
- Pelseneer, Jean, 361
- Physikalisch - Technische Reichsanstalt, 118
- Planck y Boltzmann, 39-42, 57-9, 83-85, 89, 311-12, 319; Comparación de puntos de vista sobre: combinatoria, 116, 123-51, 136, 153, 156, 162, 168, 321, 326; complejiones, 158; desorden, 146; desorden molecular, 63, 101, 104, 106, 116, 149-153; electrodinámica, 145, 159; entropía, 127, 137, 277; probabilidad, 69-83; radiación natural, 149; técnicas generales, 57, 96, 101, 116, 127, 132, 153, 155; radiación y teoría de los gases, 40-6, 98, 102, 106, 113-14, 151
- Planck, *Lecciones sobre la teoría de la radiación térmica* (1906), 128, 137, 141-61, 164, 168, 171, 180, 192, 197, 229, 232, 293, 329; segunda edición (1913), 274, 279-82, 285; ediciones tercera a quinta, 293; Ehrenfest sobre, 196-97, 200; Einstein sobre, 339; recensiones de, 168
- Planck, segunda teoría de, 172, 234, 242, 274-94, 362; emisión multicuán-

- tica, 286, 362; recepción de, 366, 387-90
- Planck sobre: constantes universales (*véase* Constantes); desorden molecular, 88, 96, 152; discontinuidad, 230-35, 274-75, 330, 348; distribución de Thiesen, 119-21; entropía, 109-15, 120, 125-26, 146, 165, 323 (formas combinatorias para la entropía, 131-35, 143); entropía del oscilador, 118-21, 277, 322-23; hipótesis de las partículas luminosas de Einstein, 231, 233, 285; irreversibilidad, 46-57, 95-6, 101, 106, 109-113, 115, 142, 159, 183-85, 191, 206, 308; ley de distribución de Wien, 112-15, 117, 121, 134; ley de Rayleigh-Jeans, 180, 228-32, 274, 282; teoría atómica, 41-2, 49-1; teoría cinética de los gases, 37-41; teoría de los electrones, 160-63, 232-233; teoría de la relatividad de Einstein, 230-32; termodinámica, 34-7, 44-6, 74, 93, 123, 152, 300, 304, 317
- Planck, teoría de: cálculo de e , 137-138, 326; cálculo del número de Loschmidt, 138; constante h , 131, 137-38, 142, 159, 164, 214, 232-36, 242-69, 320, 349; constante k , 131, 137, 140, 161, 180 (y la «medida de la permutabilidad» de Boltzmann, 137; y la χ de Einstein, 207); «ecuación fundamental», 107-08, 120; energía del resonador U , 103, 106-108, 111, 120, 124, 133-34, 333; ecuaciones del resonador, 197, 234-235, 276-77; elemento de energía $h\nu$, 133-35, 153-60, 168, 171, 232-34 (*Ehrenfest* sobre, 199, 221; *Einstein* sobre, 201, 215-18, 219-20, 246); leyes de distribución, 122, 125, 134-35, 142, 164, 180, 236, 239, 277-79, 285-86, 323 (*Ehrenfest* sobre, 171, 182-83, 187-88, 198, 221, 245; *Einstein* sobre, 171, 201, 212, 216-218, 221, 364; *Jeans* sobre, 171, 221, 239; *Lorentz* sobre, 128-30, 223-30; otros autores sobre, 171, 245, 255); resonadores, 56, 103, 146, 157, 190, 194, 200, 232-33, 254-256 (resonadores analizadores, 104, 188, 280, 318); teorema de \vec{H} electromagnético, 101-108, 144, 147-53, 280-82 (*Ehrenfest* sobre, 182-83); teorema de unicidad, 117-26, 142 (*Ehrenfest* sobre, 182-85)
- Planck y: Clausius, 32-5, 41, 299-300; *Ehrenfest*, 160, 184, 191-2, 196, 230-232, 292, 349; *Gibbs*, 311; *Graetz*, 47, 74, 75, 311; *Helmholtz*, 33, 50; *Kirchhoff*, 33, 37 (*Lecciones sobre la teoría del calor*, 41, 83, 126, 311); *Lorentz*, 128, 131, 228-236, 274, 332, 347-8, 363; *Mach*, 300; *Maxwell*, 42; *Nernst*, 267; *Sommerfeld*, 359; *Wien*, 285, 311, 332, 349; *Zermelo*, 46, 96, 311
- Planck, Erwin, 139, 320, 327
- Planck, Max, 32-7, 41-4, 50, 123, 139, 161, 234, 293, 307-8, 319-21
- Pohl, R. W., 327
- Poincaré, Henri, 46, 245, 268
- Principio de correspondencia, 279, 287, 365
- Pringsheim, Ernst, 30, 37, 118, 122, 137, 323; *véase también* Lummer
- Publicaciones cuánticas, crecimiento de, 241, 244, 252, 265-6, 352
- Química física, 249-52, 256, 292
- Radiación y, 262, 359
- Radiación, leyes de la (*véase* Cuerpo negro, teoría del); Ley del desplazamiento de Wien; Leyes de distribución
- Radiación natural, 101, 107-8, 148-53, 160, 183-84, 273, 318; y aleatoriedad, 281; y desorden molecular, 63-4, 263
- Radioactividad, 284; *véase también* Rayos α ; Rayos β
- Radiómetro, 23, 298
- Rayleigh-Jeans, ley de distribución de, 171, 173-80, 197-9; *Ehrenfest* sobre, 188, 197, 221; *Einstein* sobre, 201, 212, 216-8, 221; experimentadores sobre, 181, 225; *Lorentz* sobre, 222-8; *Planck* sobre, 180, 228-32, 274, 279, 282
- Rayleigh, Lord, 165, 171-81, 212, 221, 304; ley de distribución de, 173-6, 180-1, 334; y *Jeans*, 166, 172, 177; modelo de R. para la radiación de cavidad, 174, 175, 195-6, 217

- Rayos α , 284, 327
 Rayos β , 262
 Rayos canales, 259
 Rayos catódicos, 258, 260
 Rayos X, 242, 258-61, 284
 Recorrido libre medio, 39, 60, 285, 315
 Relatividad (*véase* Einstein, teoría de)
 Resonadores, 188-97, 227, 339-40; *véase* también Osciladores; Planck, teoría de
 Roscoe, H. E., 353
 Rosenfeld, León, 126
 Rubens, Heinrich, 30, 37, 175, 250, 324
 Rumford, conde, 302
 Rutherford, Ernest, 138, 286, 327
 Rydberg, constante de, 286
- Sackur, Otto, 364
 Schaefer, Clemens, 168
 Scheel, Karl, 295
 Schidlof, Arthur, 264
 Schuster, Arthur, 314
 Segundo principio: Boltzmann sobre, 40, 44, 72-7, 310; Carnot sobre, 31-32, 34; Clausius sobre, 32-4, 44, 32, 34; Clausius sobre, 32-4, 44-6, 310; Einstein sobre, 207-9; Maxwell sobre, 44; Planck sobre, 34-37, 44-7, 74, 93; Tait sobre, 44; W. Thomson sobre, 32, 44
 Siegel, Daniel, 297
 Sociedad Alemana de Física, 118-24, 128-30, 136, 146-8, 175, 274, 323-4
 Sociedad de Física de Londres, 269, 362
 Solvay, Conferencia (1911), 239, 252, 255, 263-4, 267, 284, 291-2
 Solvay, Ernest, 251
 Sommerfeld, Arnold, 172, 226, 237, 252, 327; sobre la hipótesis de las partículas luminosas de Einstein, 262; y Planck, 359; sobre el cuanto de acción de Planck, 262; sobre la segunda teoría de Planck, 290, 366; sobre la teoría cuántica, 262, 355; sobre la teoría de la relatividad, 262; y Stark, 261; y Wien, 225-6, 237
 Stark, Johannes, 259-63
 Stefan-Boltzmann, ley de, 24, 29, 144, 179, 182, 184, 211, 224
- Stern-Gerlach, experimento de, 293
 Stefan, Josef, 24
 Stewart, Balfour, 298
 Stirling, aproximación de, 70, 127, 132
 Stokes, regla de, 257-8
 Strutt, John William (*véase* Rayleigh, Lord)
- Tait, P. G., 45
 Teorema de equipartición, 174-81, 198, 225, 237, 252, 328, 340
 Teorema de H , 59-63; Ehrenfest sobre, 341. *Véase también* Boltzmann sobre el; Ehrenfest sobre los cuasiteoremas de H ; Planck, teoría de: teorema de H electromagnético.
 Teorema de Liouville, 77, 149, 182, 203, 329
 Teoría atómica, 41-64, 49-51; *véase también* Atomo de Bohr; Energetistas
 Teoría cinética de los gases (*véase* Teoría de los gases)
 Teoría cuántica: aceptación de (por Lorentz, 228-30, 252; por Planck, 231-5, 251-2; en general, 241-2, 266-9; carácter nacional de la, 245, 268-9; de los espectros, 252, 258-261, 269, 286, 292; nacimiento de la, 201-3, 214, 222, 320. *Véase también* Calores específicos; Efecto fotoeléctrico; Fotoquímica; Modelos atómicos; Radiactividad; Rayos α ; Rayos β ; Rayos canales; Rayos catódicos; Rayos X
 Teoría de la dispersión, 238
 Teoría de los electrones y teoría del cuerpo negro, 160-4, 228, 247, 284; Ehrenfest sobre, 181, 190, 199; Einstein sobre, 215, 246; Haas sobre, 263; Lorentz sobre, 161, 163, 223, 227, 229; Nernst sobre, 250-1; Planck sobre, 159-63, 232-3; J. J. Thomson sobre, 263; Wien sobre, 237
 Teoría de los gases, 37-48, 98-103, 106, 113-5, 151, 302; Ehrenfest sobre, 185-8; Einstein sobre, 202-5, 208, 341; Planck sobre, 45-8. *Véase también*: Calores específicos: de los gases; *Lecciones sobre la teoría de los gases* de Boltzmann; Leyes de

- los gases; Recorrido libre medio; *Teoría dinámica de los gases* de Jeans; Termómetro
- Termodinámica estadística, 123, 202-209, 304, 316
- Termodinámica, evolución de la, 31-4, 202-8, 244; véase también Planck sobre; Segundo principio; Termodinámica estadística
- Termómetro, 203, 206-8, 342
- Thiesen, fórmula de distribución de, 118-21
- Thiesen, M. F., 118-9, 137, 160-1
- Thomson, J. J., 263, 360; sobre la hipótesis de las partículas luminosas de Einstein, 264; sobre la teoría de los electrones, 264
- Thomson, William, 32, 44-6, 93
- Tyndall, John, 26
- Valentiner, Siegfried, 293
- Van der Waals, ecuación de, 305
- Van der Waals, J. D., 311
- Van't Hoff, J. H., 36
- Verificación experimental de las ecuaciones de: calor específico de los sólidos, 247-52, 353-4; dispersión óptica, 246; efecto fotoeléctrico, 259; energía libre, 248-9; recorrido libre medio, 285-6
- Verificación experimental de las leyes de distribución de la radiación, 137, 141-2, 150, 155, 164, 175, 178-179, 180, 211, 225, 257, 293, 323, 335
- Voigt, Woldemar, 164
- Waterston, J. J., 302
- Watson, H. W., 77, 313; *Tratado sobre la teoría cinética de los gases*, 40, 77, 304
- Weber, H. F., 28
- Weinstein, Bernhard, 353
- Weiss, magnetón de, 264, 268; Einstein sobre, 356; Gans sobre, 356; Langevin sobre, 264
- Weiss, J., 352
- Weiss, Pierre, 256, 264
- Wertheimer, Eduard, 264
- Wheaton, Bruce, 342, 356-7
- Wien, ley de distribución de, 29-30, 112-4, 118, 120, 137, 142, 164, 173; alternativas a, 118-22, 173-81; Ehrenfest sobre, 183; Einstein sobre, 212, 257; Planck sobre, 118, 142, 173
- Wien, ley del desplazamiento de, 25-28, 29, 144, 161, 164, 179, 182, 225, 236
- Wien sobre: el cuanto, 236-8, 241, 245, 259, 261, 266; la hipótesis de las partículas luminosas de Einstein, 285; resonadores de Planck, 125, 146; teoría de los electrones, 238
- Wien y: Lorentz, 224, 225-6, 237; Lummer y Pringsheim, 226; Planck, 285, 311, 332, 349; Sommerfeld, 225-6, 237; Stark, 285
- Wien, Wilhelm, 23-30, 37, 124-25, 167, 173, 223, 311
- Wilson-Sommerfeld, condiciones cuánticas de, 255, 291
- Wilson, William, 290, 365
- Wise, Norton, 312
- Zermelo, paradoja de recurrencia de, 46, 75, 311; Boltzmann sobre, 311, 316
- Zermelo, E. F. F., 46, 96, 311

Alianza Universidad

Volúmenes publicados

- 273 Karl Jaspers: **Origen y meta de la historia**
- 274 Manuel García-Pelayo: **Los mitos políticos**
- 275 Nicolás Ramiro Rico: **El animal ladino y otros estudios políticos**
- 276 Leszek Kolakowski: **Las principales corrientes del marxismo. 1. Los fundadores**
- 277 Benjamín Ward: **¿Qué le ocurre a la teoría económica?**
- 278 Francisco J. Ayala: **Origen y evolución del hombre**
- 279 Bernhard Rensch: **Homo sapiens. De animal a semidiós**
- 280 J. Hintikka, A. Macintyre, P. Winch y otros: **Ensayos sobre explicación y comprensión**
- 281 **Antología de la literatura española de mediados del siglo XVII a mediados del XVIII.** Selección y notas de Germán Bleiberg
- 282 T. W. Moore: **Introducción a la teoría de la educación**
- 283 E. H. Carr, R. W. Davies: **Historia de la Rusia Soviética. Bases de una economía planificada (1926-1929).** Volumen I, 1.ª parte
- 284 E. H. Carr, R. W. Davies: **Historia de la Rusia Soviética. Bases de una economía planificada (1926-1929).** Volumen I, 2.ª parte
- 285 Alberto Recarte: **Cuba: economía y poder (1959-1980)**
- 286 Kurt Gödel: **Obras completas**
- 287 J. A. Hobson: **Estudio del imperialismo**
- 288 Francisco Rodríguez Adrados: **El mundo de la lírica griega antigua**
- 289 H. J. Eysenck: **La desigualdad del hombre**
- 290 Santiago Ramón y Cajal: **Recuerdos de mi vida: Historia de mi labor científica**
- 291 Mark Nathan Cohen: **La crisis alimentaria de la prehistoria**
- 292 Wolfgang Stegmüller: **La concepción estructuralista de las teorías**
- 293 Norman Cohn: **En pos del Milenio**
- 294 Imre Lakatos: **Matemáticas, ciencia y epistemología**
- 295 P. D. King: **Derecho y sociedad en el reino visigodo**
- 296 Gerd Brand: **Los textos fundamentales de Ludwig Wittgenstein**
- 297 Preston Cloud: **El cosmos, la Tierra y el hombre**
- 298 Emilio Lamo de Espinosa: **La teoría de la cosificación: de Marx a la Escuela de Francfort**
- 299 Elliot Aronson: **El animal social. Introducción a la psicología social**
- 300 José Ferrater Mora y Priscilla Cohn: **Ética aplicada. Del aborto a la violencia**
- 301 María Cruz Mina Apat: **Fueros y revolución liberal en Navarra**
- 302 Carlo M. Cipolla: **Historia económica de la Europa preindustrial**
- 303 Jesús Mosterín: **La ortografía fonémica del español**
- 304 J. Blondel, M. Duverger, S. E. Finer, S. M. Lipset y otros: **El Gobierno: estudios comparados**
- 305 Curt Paul Janz: **Friedrich Nietzsche. 1. Infancia y juventud**
- 306 Jonathan Bennett: **La «Crítica de la razón pura» de Kant. 2. La dialéctica**
- 307 Gilbert Harman, Jerrold J. Katz, W. V. Quine y otros: **Sobre Noam Chomsky: Ensayos críticos**
- 308 Henri Frankfort: **Reyes y Dioses**
- 309 Hannah Arendt: **Los orígenes del totalitarismo. 1. Antisemitismo**
- 310 William Berkson: **Las teorías de los campos de fuerza. Desde Faraday hasta Einstein**
- 311 y 312 Franco Venturi: **El populismo ruso**
- 313 Ramón Tamames: **El mercado común europeo**
- 314 Leszek Kolakowski: **Las principales corrientes del marxismo. II. La edad de oro**
- 315 Gerald Holton: **Ensayos sobre el pensamiento científico en la época de Einstein**
- 316 **Atlas de música**
- 317 Víctor Sánchez de Zavala: **Funcionalismo estructural y generativismo**
- 318 Jean Piaget: **Estudios sobre lógica y psicología**

- 319 A. J. Ayer: **Parte de mi vida**
- 320 Cristóbal Colón: **Textos y documentos completos**
- 321 Lloyd de Mause: **Historia de la infancia**
- 322 Sir Macfarlane Burnet y David O. White: **Historia natural de la enfermedad infecciosa**
- 323 Stuart Hampshire: **Spinoza**
- 324 Marvin Harris: **El materialismo cultural**
- 325 Ferrán Valls i Taberner, Ferrán Soldevila: **Historia de Cataluña**
- 326 Talcott Parsons: **El sistema social**
- 327 Kathleen Newland: **La mujer en el mundo moderno**
- 328 Anthony Kenny: **Wittgenstein**
- 329 José Lorite Mena: **El animal paradigmático**
- 330 Joseph D. Novak: **Teoría y práctica de la educación**
- 331, 332 Edmund Husserl: **Investigaciones lógicas**
- 333 Jean Piaget y otros: **Investigaciones sobre las correspondencias**
- 334 Antonio Gómez Mendoza: **Ferrocarriles y cambio económico en España (1855-1913)**
- 335 Hannah Arendt: **Los orígenes del totalitarismo. 3. Totalitarismo**
- 336 Svend Dahl: **Historia del libro**
- 337 Harald Fritzsch: **Los quarks, la materia prima de nuestro Universo**
- 338 Ramón Tamames: **Estructura económica internacional**
- 339 Frederick J. Newmeyer: **El primer cuarto de siglo de la gramática generativo-transformatoria (1955-1980)**
- 340 Pedro Laín Entralgo: **La medicina hipocrática**
- 341 Richard Sennett: **Autoridad**
- 342 Julián Zugasti: **El bandolerismo**
- 343 Curt Paul Janz: **Friedrich Nietzsche, 2**
- 344 Francisco Tomás y Valiente: **Gobierno e Instituciones en la España del Antiguo Régimen**
- 345 John Tyler Bonner: **La evolución de la cultura en los animales**
- 346 Roberto Centeno: **El petróleo y la crisis mundial**
- 347 Javier Arce: **El último siglo de la España romana (284-409)**
- 348 Guillermo Araya: **El pensamiento de Américo Castro**
- 349 Imre Lakatos: **La metodología de los programas de investigación científica**
- 350 Howard F. Taylor: **El juego del C.I.**
- 351 Bernard d'Espagnat: **En busca de lo real**
- 352 Pedro Laín Entralgo: **Teoría y realidad del otro**
- 353 K. S. Schrader-Frechette: **Energía nuclear y bienestar público**
- 354 Alvin W. Gouldner: **Los dos marxismos**
- 355 José Luis Martínez: **Pasajeros de Indias**
- 356 Julián Marías: **Antropología metafísica**
- 357 **Policia y sociedad democrática.** Compilado por José María Rico
- 358 Luis Díez del Corral: **El pensamiento político europeo y la monarquía de España**
- 359 **Crisis en Europa 1560-1660.** Compilación de Trevor Aston
- 360 I. Bernard Cohen: **La revolución newtoniana y las transformaciones de las ideas científicas**
- 361 Leszek Kolakowski: **Las principales corrientes del marxismo, III**
- 362 José Manuel Sánchez Ron: **El origen y desarrollo de la relatividad**
- 363 Gustav Henningsen: **El abogado de las brujas. Brujería vasca e Inquisición española**
- 364 Margaret S. Mahler, Otto F. Kernberg y otros: **Diez años de psicoanálisis en los Estados Unidos (1973-1982).** Compilación de Harold P. Blum
- 365 E. H. Carr: **Las bases de una economía planificada 1926-1929**
- 366 Agustín Albarracín Teulón: **La teoría celular**
- 367 Robin J. Wilson: **Introducción a la teoría de grafos**
- 368 I. Prigogine e I. Stengers: **La nueva alianza (Metamorfosis de la ciencia)**
- 369 Teodor Shanin: **La clase incómoda**

- 370 Pedro Laín Entralgo: **La relación médico-enfermo**
- 371 Enrique Ballester: **Teoría económica de las cooperativas**
- 372 Michael Ruse: **La revolución darwinista**
- 373 Julián Marías: **Ortega. 1. Circunstancia y vocación**
- 374 Julián Marías: **Ortega. 2. Las trayectorias**
- 375 **Paro e inflación. Perspectivas institucionales y estructurales.** Compilación de Michael J. Piore
- 376 Carlos Pereyra: **El sujeto de la Historia**
- 377 Howard Newby y Eduardo Sevilla-Guzmán: **Introducción a la sociología rural**
- 378 Manuel Ballbé: **Orden público y militarismo en la España constitucional (1812-1983)**
- 379 Anthony A. Long: **La filosofía helenística**
- 380 Dennis C. Mueller: **Elección pública**
- 381 M.ª Carmen Iglesias: **El pensamiento de Montesquieu**
- 382 Rita Vuyk: **Panorámica y crítica de la epistemología de Piaget, 1 (1965-1980)**
- 383 Juan Marichal: **Teoría e historia del ensayismo hispánico**
- 384 G. W. F. Hegel: **Lecciones sobre filosofía de la religión. 1. Introducción y concepto de la religión**
- 385 B. J. McCormick: **Los salarios**
- 386 Enrique Anderson Imbert: **La crítica literaria: sus métodos y problemas**
- 387 **Del cálculo a la teoría de conjuntos, 1630-1910. Una introducción histórica.** Compilación de I. Gattán-Guinness
- 388 Earl J. Hamilton: **El florecimiento del capitalismo**
- 389 Harlan Lane: **El niño salvaje de Aveyron**
- 390 Howard E. Gruber: **Darwin sobre el hombre**
- 391 Gwyn Harries-Jenkins & Charles C. Moskos Jr.: **Las fuerzas armadas y la sociedad**
- 392 Pedro Laín Entralgo: **La espera y la esperanza**
- 393 Carlos Moya: **Señas de Leviatán**
- 394 Jesús Mosterín: **Conceptos y teorías en la ciencia**
- 395 Arno J. Mayer: **La persistencia del Antiguo Régimen**
- 396 E. Roy Weintraub: **Microfundamentos**
- 397 Antonio Tovar: **Vida de Sócrates**
- 398 **Cartas de particulares a Colón y relaciones coetáneas.** Recopilación y edición de Juan Gil Fernández y Consuelo Varela
- 399 Jeremy Chérfas: **Introducción a la ingeniería genética**
- 400 Adam Ferguson: **Cuando muere el dinero**
- 401 E. H. Carr: **Historia de la Rusia soviética. Bases de una economía planificada 1926-1929. Volumen III, parte I**
- 402 E. H. Carr: **Historia de la Rusia soviética. Bases de una economía planificada 1926-1929. Volumen III, parte II**
- 403 E. H. Carr: **Historia de la Rusia soviética. Bases de una economía planificada 1926-1929. Volumen III, parte III**
- 404 Paul Veyne: **Cómo se escribe la historia**
- 405 Paul Forman: **Cultura en Weimar, causalidad y teoría cuántica 1918-1927**
- 406 Daniel Bell: **Las ciencias sociales desde la Segunda Guerra Mundial**
- 407 **La nueva historia económica. Lecturas seleccionadas.** Compilación de P. Temin
- 408 Robert K. Merton: **Ciencia, tecnología y sociedad en la Inglaterra del siglo XVII**
- 409 Marc Ferro: **La Gran Guerra (1914-1918)**
- 410 Carlos Castilla del Pino: **Teoría de la alucinación**
- 411 Douglas C. North: **Estructura y cambio en la historia económica**
- 412 José Ferrater Mora: **Fundamentos de filosofía**
- 413 Javier Tusell: **Franco y los católicos**
- 414 Curt Paul Janz: **Friedrich Nietzsche. 3. Los diez años del filósofo errante**
- 415 Antonio Domínguez Ortiz y Bernard Vincent: **Historia de los moriscos**

- 416 Luls Angel Rojo: **Keynes: su tiempo y el nuestro**
- 417 Jean-Paul Sartre: **El ser y la nada**
- 418 Juan Pablo Fusi: **El País Vasco. Pluralismo y nacionalidad**
- 419 Antonlo Rodríguez Huéscar: **Perspectiva y verdad**
- 420 José María López Piñero: **Orígenes históricos del concepto de neurosis**
- 421 Hermann Heller: **Escritos políticos**
- 422 Camilo J. Cela Conde: **De genes, dioses y tiranos. La determinación biológica de la moral**
- 423 Walter Ullman: **Principios de gobierno y política en la Edad Media**
- 424 Mark Blaug: **La metodología de la economía**
- 425 Carl Schmitt: **La dictadura**
- 426 Rita Vuyk: **Panorámica y crítica de la epistemología genética de Piaget, 1965-1980, II**
- 427 Fernando Vallespín Oña: **Nuevas teorías del Contrato Social**
- 428 J. M. Jauch: **Sobre la realidad de los cuantos**
- 429 Raúl Morodo: **Los orígenes ideológicos del franquismo: Acción Española**
- 430 Eugene Linden: **Monos, hombres y lenguaje**
- 431 Nicolás Sánchez-Albornoz (Compilación): **La modernización económica de España, 1830-1930**
- 432 Luis Gil: **Censura en el mundo antiguo**
- 433 Rafael Bañón y José Antonio Omeda (Compilación): **La institución militar en el Estado contemporáneo**
- 434 Paul Hazard: **El pensamiento europeo en el siglo XVIII**
- 435 Rafael Lapesa: **La trayectoria poética de Garcilaso**
- 436, 437 Raymond Aron: **Paz y guerra entre las naciones**
- 438 Geoffrey Parker: **El ejército de Flandes y el camino español, 1567-1659**
- 439 Oscar Fanjul y Fernando Maravall: **La eficiencia del sistema bancario español**
- 440 Mario Bunge: **Seudociencia e ideología**
- 441 Ernst H. Kantorowicz: **Los dos cuerpos del rey**
- 442 Julián Marías: **España inteligible**
- 443 David R. Ringrose: **Madrid y la economía española, 1560-1850**
- 444 Renate Mayntz: **Sociología de la Administración pública**
- 445 Mario Bunge: **Racionalidad y realismo**
- 446 José Ferrater Mora: **Unamuno. Bosquejo de una filosofía**
- 447 Lawrence Stone: **La crisis de la aristocracia, 1558-1641**
- 448 Robert Geroch: **La relatividad general: de la A a la B**
- 449 Steven M. Sheffrin: **Expectativas racionales**
- 450 Paulino Garagorri: **La filosofía española en el siglo XX**
- 451 Manuel Tuñón de Lara: **Tres claves de la Segunda República**
- 452 Curt Paul Janz: **Friedrich Nietzsche. 4. Los años de hundimiento**
- 453 Franço Selleri: **El debate de la teoría cuántica**
- 454 Enrique Ballester: **Los principios de la economía liberal**
- 455 E. H. Carr: **El ocaso de la Comintern, 1930-1935**
- 456 Pedro Laín Entralgo: **Ciencia, técnica y medicina**
- 457 Desmond M. Clarke: **La filosofía de la ciencia de Descartes**
- 458 José Antonio Maravall: **Antiguos y modernos**
- 459 Morton D. Davis: **Introducción a la teoría de juegos**
- 460 José Ramón Lasuen: **El Estado multirregional**
- 461 Bhikhu Parekh: **Pensadores políticos contemporáneos**
- 462 Wassily Leontief y Faye Duchin: **El gasto militar**
- 463 Francisco Rico: **El pequeño mundo del hombre**
- 464 Miguel Rivera Dorado: **La religión maya**
- 465 Miguel Artola: **La Hacienda del siglo XIX**
- 466 Thomas F. Glick: **Einstein y los españoles**

- 467 James Tobin: **Acumulación de activos y actividad económica**
- 468 Bruno S. Frey: **Para una política económica democrática**
- 469 Ludwik Fleck: **La génesis y el desarrollo de un hecho científico**
- 470 Harold Demsetz: **La competencia**
- 471 Teresa San Román (compilación) **Entre la marginación y el racismo**
- 472 Alan Baker: **Breve introducción a la teoría de números**
- 473 Jean-Paul Sartre: **Escritos políticos, 1**
- 474 Robert Axelrod: **La evolución de la cooperación**
- 475 Henry Kamen: **La sociedad europea, 1500-1700**
- 476 Otto Pöggeler: **El camino del pensar de Heidegger**
- 477 G. W. F. Hegel: **Lecciones sobre filosofía de la religión, 2**
- 478 H. A. John Green: **La teoría del consumidor**

La primera década del siglo xx fue el período de gestación de una idea revolucionaria que transformó radicalmente la física: la energía no se da en la naturaleza de una forma continua, sino que existe como una especie de unidad mínima de transacción, el cuanto de energía, que impone un sello de discontinuidad a todos los procesos físicos. Si hasta entonces había regido el lema aristotélico de «la naturaleza no da saltos», a partir de ese momento cabría afirmar que «la naturaleza no da más que saltos». Rompiendo con una larga tradición historiográfica, THOMAS S. KUHN defiende en LA TEORÍA DEL CUERPO NEGRO Y LA DISCONTINUIDAD CUANTICA la tesis de que este concepto revolucionario no nació de la obra de Max Planck, sino de la de otros físicos —Ehrenfest, Einstein y Lorentz— que trataron de explicar el éxito de la nueva teoría planckiana del cuerpo negro. En la primera parte de la obra el autor describe la génesis de esta teoría, esencialmente clásica, y dedica especial atención a la deuda contraída con la teoría estadística de la irreversibilidad de Boltzmann, muy poco estudiada hasta ahora. En la segunda sección examina cómo surgió el concepto de discontinuidad cuántica en la obra de Ehrenfest, Einstein y Lorentz, mientras que los dos capítulos finales se ocupan del estado de la teoría cuántica en 1911 y 1912, época en que la discontinuidad había quedado ya incorporada definitivamente a la física. Otras obras publicadas por Alianza Editorial y relacionadas con este campo temático: «Panorama de la física contemporánea», de O. R. Frisch y otros (AU 125); «Encuentros y conversaciones con Einstein y otros ensayos», de Werner Heisenberg (LB 719); «La nueva física», de John G. Taylor (AU 82); «Ciencia y conciencia en la era atómica», de Max y Hedwig Born (LE 313); «Biografía de la física», de G. Gamow (LB 743).



Alianza Editorial