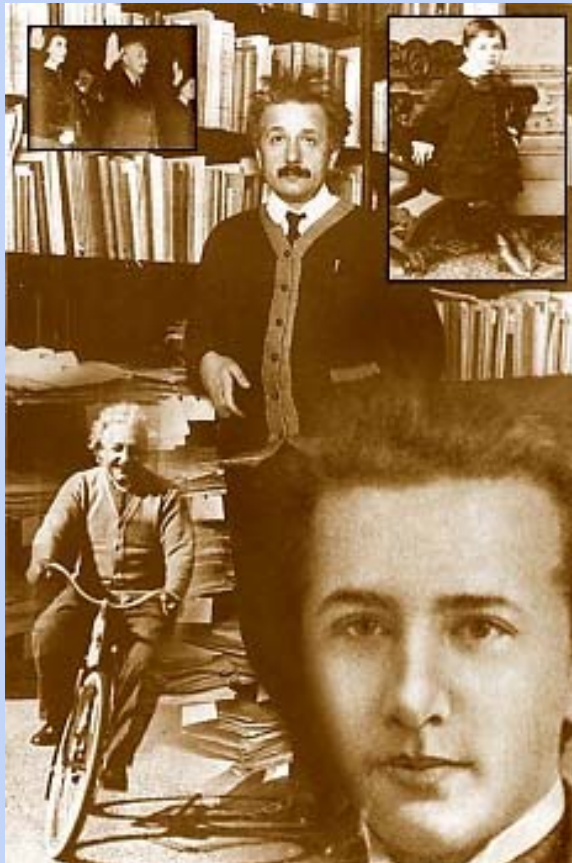


Del efecto fotoeléctrico (1905) a la condensación de Bose-Einstein (1925). Un curioso ejemplo de simbiosis en el desarrollo de teorías físicas



Jornada Einstein
FME, UPC
Barcelona, 9/2/2005

Luis Navarro Veguillas
(luis.navarro@ub.edu)

- **Donde se tratarán dos aspectos históricos escasamente considerados a pesar de su relevancia:**

- El papel crucial jugado por la física estadística (FE) en el nacimiento y desarrollo de las ideas cuánticas.

- El impulso que la propia física estadística recibió como consecuencia de su aventura cuántica.

Para ilustrar la curiosa simbiosis.

1. **Un *método combinatorio* (Boltzmann, 1877)**
2. **Elementos de energía (Planck, 1900)**
3. **Cuantos de energía (Einstein, 1905)**
4. **Un *Gedanken-Experiment* (Einstein, 1909)**
5. **Primer Congreso Solvay (1911)**
6. **Nacimiento del fotón (Einstein, 1916)**
7. **Teoría cuántica de la radiación (Bose, 1924)**
8. **Efecto Compton (1923) y teoría BKS (1924)**
9. **Teoría cuántica de los gases ideales (Einstein, 1924-1925)**
10. **Hacia la aparición de la mecánica ondulatoria (1925-1926)**
11. **Un final no demasiado feliz (Einstein, 1927)**
12. **Cuantos y Principio de Boltzmann (1900-1925)**
13. **Cuantos y calores específicos (1907-1925)**

1.- Un método combinatorio (Boltzmann, 1877)

- **SEGUNDO PRINCIPIO: UNA LEY PROBABILÍSTICA**
 - “**PROBABILIDAD**” de un estado (gas de moléculas, p. ej):
proporcional al número de “**complexiones**” (estados microscópicos) compatibles con las variables termodinámicas del estado.
 - “**ESTADO DE EQUILIBRIO**”: el más probable.
- **BOLTZMANN OPERA** con una unidad mínima de energía cinética ε . Cada una de las n moléculas de un gas sólo puede tener energía cinética: $0, 1 \varepsilon, 2 \varepsilon, 3 \varepsilon, \dots, p \varepsilon$,
donde ε es arbitrario y p un número natural.
Energía máxima de una molécula: $p\varepsilon$.
Energía de las n moléculas: $L = \lambda \varepsilon$
donde λ también es un número natural.

- **COMPLEXIÓN:** especificación de la energía de cada molécula. Una distribución de la energía total E entre ellas –o sea, cada estado del gas– se caracteriza por:

$$\omega_0, \omega_1, \omega_2, \omega_3, \dots, \omega_p.$$

(ω_k : número de moléculas con energía $k\varepsilon$).

- Ese estado es compatible con

$$W = \frac{n!}{(\omega_0)! (\omega_1)! \dots (\omega_p)!}$$

complexiones distintas.

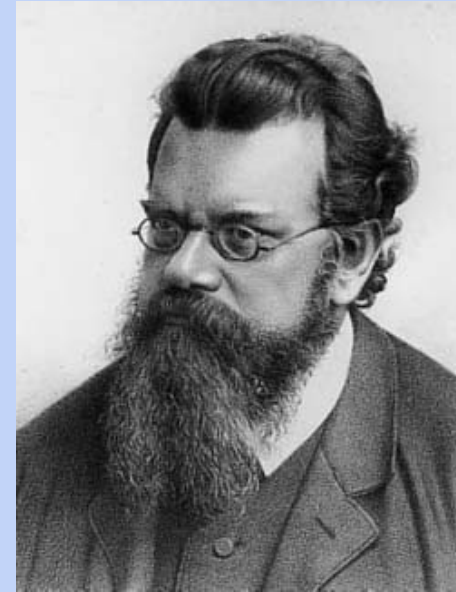
- **BOLTZMANN:** la distribución de equilibrio corresponde al máximo de W , compatible con los datos n, λ .

A DESTACAR:

- Al “recuperar” el continuo (tomando $\lim \varepsilon \rightarrow 0$), Boltzmann obtuvo dos resultados de gran calado:
 - La distribución de Maxwell (¡sin recurrir a las colisiones!) para la energía de las moléculas.
 - La expresión $\log W$ –evaluada con la distribución anterior– coincidía con la entropía termodinámica.

ATENCIÓN: todo dentro del marco clásico. La “cuantización” es sólo una forma de tratar el continuo mediante el discreto (“método combinatorio de Boltzmann”).

Ludwig Boltzmann (1844-1906)



2.- Elementos de energía (Planck, 1900)

- **Carácter absoluto del segundo principio.**

Sistema idóneo para entenderlo: la radiación.

1899: $\rho(\nu, T) = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} E(\nu, T)$	1900: $\rho(\nu, T) = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \frac{h\nu}{e^{kT} - 1}$
--	--

- **Modelo de resonadores** y cálculos para obtener

$$E(\nu, T) \text{ a partir de } S(\nu, E) \text{ y de } \frac{1}{T} = \frac{\partial S(\nu, E)}{\partial E(\nu, T)}$$

El “acto de desesperación” de Planck:

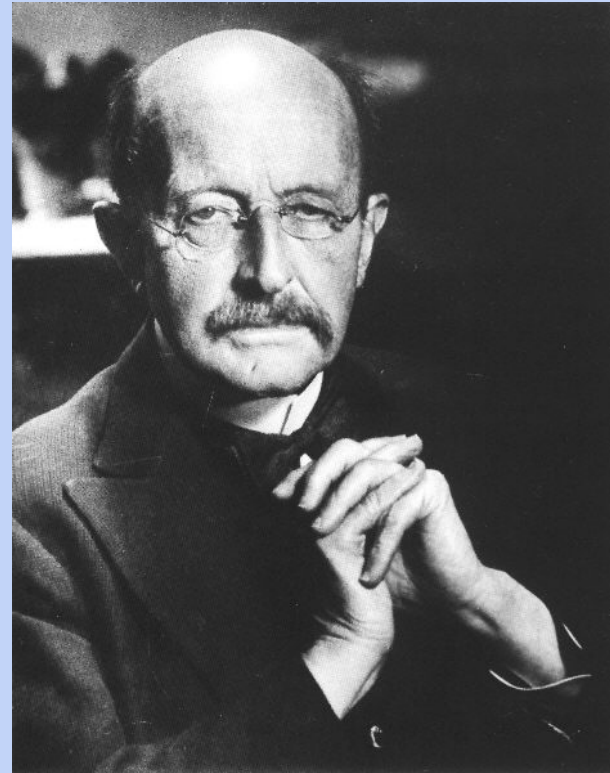
Apelar a ciertas ideas estadísticas de Boltzmann. En particular a su genuina expresión: $S_N = k \ln W$, más tarde conocida como **Principio de Boltzmann**.

- Así Planck aplicó el “método combinatorio de Boltzmann”. Sólo que las moléculas de Boltzmann eran ahora los resonadores *planckianos*.
- Planck empleó la luego famosa expresión: $\frac{(P + Q - 1)!}{P!(Q - 1)!}$, para obtener todas las formas de repartir P elementos de energía (hoy diríamos *indistinguibles*) entre Q resonadores (*distinguibles*).

¡Sorpresa doble para Planck!

- Si tomaba $\lim \varepsilon \rightarrow 0$ –como procedía según el método combinatorio de Boltzmann– no obtenía la fórmula buscada para la radiación (la ley de Planck).
- Por el contrario, para obtener aquella fórmula los elementos de energía –lejos de resultar arbitrarios e irrelevantes– habían de tener un valor preciso: $\varepsilon = h\nu$, donde h representaba una nueva constante universal.
- De acuerdo a los datos del momento, Planck le asignó el valor $6,55 \times 10^{-27}$ erg. seg. (Actual 6,63).

¡Así nació el cuanto de energía!



Max Karl Ernst Ludwig Planck (1858-1947)
[Premio Nobel de 1918 “en reconocimiento a los servicios prestados al avance de la física por su descubrimiento de los cuantos de energía”].

3.- Cuantos de energía (Einstein, 1905)

- **EINSTEIN (1902-1903-1904)**: formulación de la mecánica estadística (independiente de Gibbs, 1902).
- Sistema idóneo para contrastar cálculos sobre fluctuaciones de energía: ¡La radiación del cuerpo negro!
- **EINSTEIN (1905)**: Detecta una perfecta analogía entre el gas ideal de moléculas y la radiación térmica en equilibrio. Comparando entropías –la de la radiación en base a la ley de Wien, ¡no Planck! – y recurriendo al principio de Boltzmann, deduce las probabilidades de que las moléculas primero, y la radiación monocromática después, estén contenidas en un cierto volumen. Ello le permite **sugerir una hipótesis:**

- *“La radiación monocromática de baja densidad (dentro del rango de validez de la fórmula de Wien para la radiación) se comporta termodinámicamente como si estuviera constituida por quanta de energía, mutuamente independientes, de valor $h\nu$ ”.*

- **A DESTACAR:**

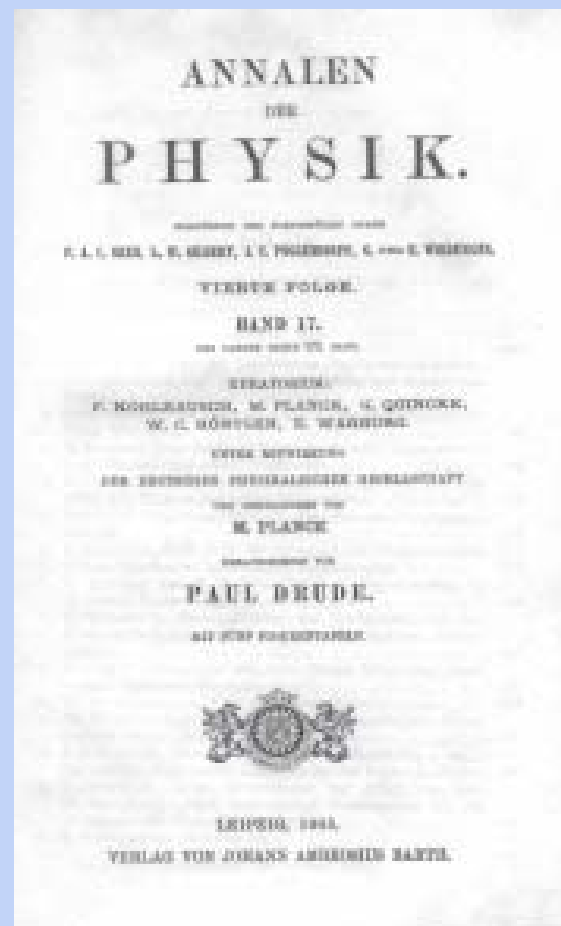
- El efecto fotoeléctrico: tan sólo uno entre tres.
- Fuertes limitaciones (analogía y aproximación).
- Diferencia entre “cuantizaciones”:
Planck (cuanto “suficiente”, 1900), contra
Einstein (cuanto “necesario”, 1905).
- Razones adicionales para un escasísimo impacto.

¿Impacto? Para muestra, un botón

- **PLANCK (1913), en el discurso de presentación de EINSTEIN como nuevo miembro de la Academia de Ciencias de Prusia:**
- *“En suma, puede afirmarse que entre los problemas importantes, tan abundantes en la física moderna, difícilmente exista uno ante el que Einstein no adoptara una posición de forma notable. Que, a veces, errara en sus especulaciones, como por ejemplo en su hipótesis acerca del quantum de luz, no puede esgrimirse realmente demasiado en su contra. Porque sin correr un riesgo de vez en cuando es imposible, incluso en la ciencia natural de mayor exactitud, introducir verdaderas innovaciones”.*

Albert Einstein (1879-1955)

[Premio Nobel de 1921 “por sus servicios a la física teórica, y especialmente por su descubrimiento de la ley del efecto fotoeléctrico”].



4.- *Un Gedanken-Experiment* (Einstein, 1909)

- **La ocasión:** Reunión anual de físicos alemanes (21 de setiembre de 1909, en Salzburgo).
- **El procedimiento:** análisis de las fluctuaciones de la energía y de la cantidad de movimiento de un espejo que, en un experimento mental, se mueve con movimiento uniforme en el interior de una cavidad con radiación, estando el sistema completo en equilibrio.
- **La calificación de Pauli:**

“uno de los hitos en el desarrollo de la física teórica”.

El *hito* fue “sólo” una profecía.

- **EINSTEIN (1909):** “*Resulta innegable que existe un amplio conjunto de hechos, referentes a la radiación, que muestran que la luz tiene ciertas propiedades fundamentales que pueden ser entendidas mucho más apropiadamente a partir del punto de vista newtoniano de la teoría de la emisión, que desde el punto de vista de la teoría ondulatoria. Es mi opinión, por ello, que la próxima fase del desarrollo de la física teórica nos aportará una teoría de la luz que pueda ser interpretada como una especie de fusión de las teorías ondulatoria y de emisión.*”

5.- El primer congreso Solvay (Bruselas, noviembre, 1911)

- **Idea y organización de Walther H. Nernst.** (Tercer principio en 1906 y Premio Nobel de Química en 1920, “en reconocimiento a su trabajo en termoquímica”).
Interesado en las ideas cuánticas por la posible relación con sus propias investigaciones sobre las “anomalías” de los calores específicos a bajas temperaturas.
- **Sufragado por el adinerado químico Ernest Solvay,** que había patentado (1861) el “procedimiento Solvay” para la producción industrial de la sosa.
- **Presidido por Hendrik A. Lorentz,** Premio Nobel de 1902 y máxima autoridad de la física del momento.

- **Participantes** (sólo por invitación):

Alemania: W. Nernst, M. Planck, H. Rubens,
A. Sommerfeld, E. Warburg y W. Wien.

Inglaterra: J. H. Jeans y E. Rutherford.
(Se excusó Lord Rayleigh).

Francia: M. Brillouin, M. Curie, P. Langevin,
J. Perrin y H. Poincaré.

Austria: A. Einstein y F. Hasenöhrl.

Holanda: H. Kammerlingh Onnes.

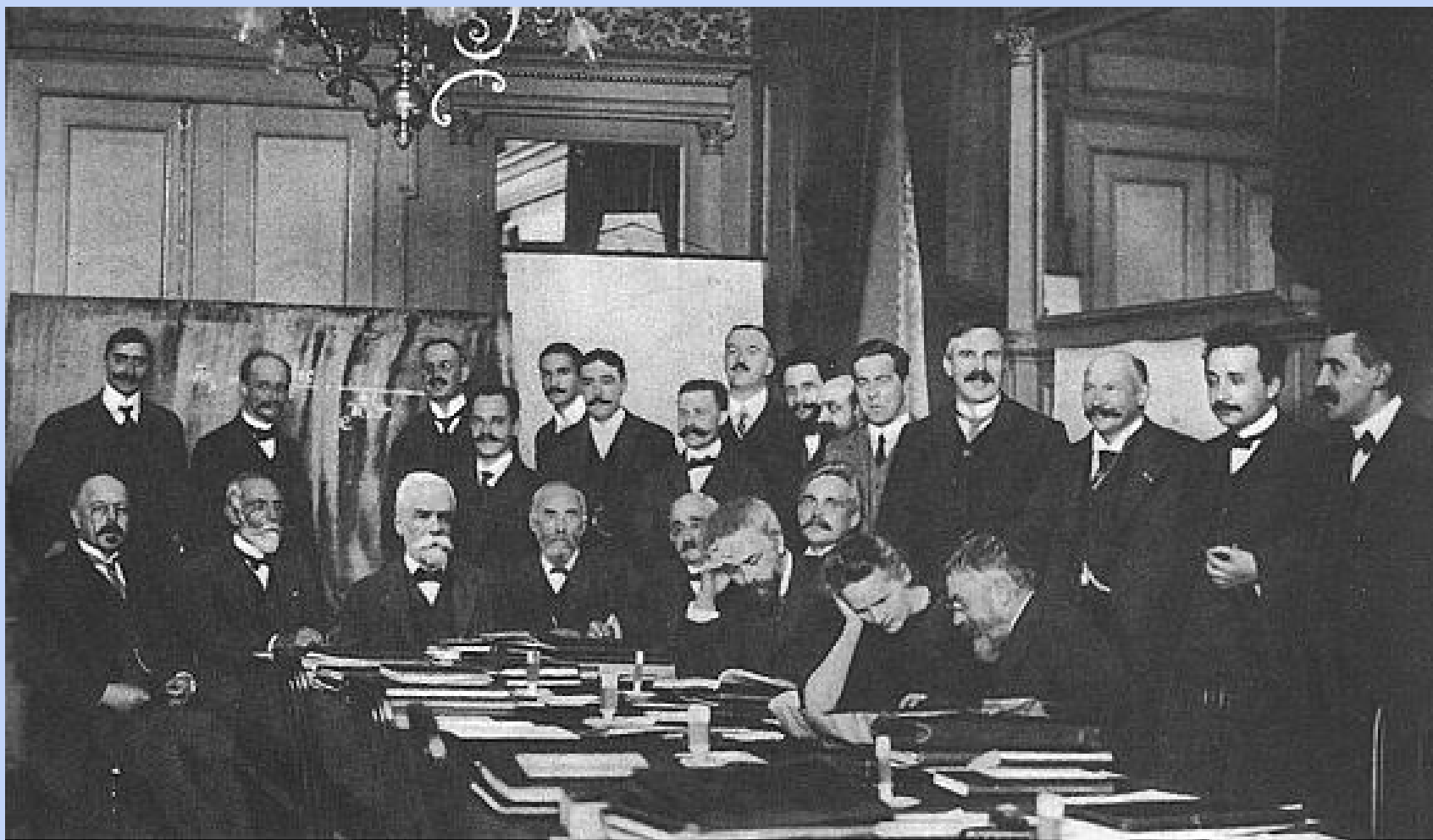
Dinamarca: M. Knudsen.

- **Actas del Congreso:** P. Langevin y M. de Broglie.

¿En qué quedamos, Herr Einstein?

- **A Solvay:** ... *Uno de mis más hermosos recuerdos.*
- **A Besso:** *No salió nada... Parecía una lamentación sobre las ruinas de Jerusalén... No lo encontré muy estimulante porque no oí nada que no supiera antes.*
- **A Zangger:** *En Bruselas fue interesante al máximo... Lorentz era el más inteligente entre los teóricos presentes. Poinkaré fue simplemente negativo en general y, a pesar de su agudeza, mostró poco entendimiento de la situación... Pero en cuanto a saber nadie sabía nada. La historia habría sido una delicia para los diabólicos padres jesuitas.*

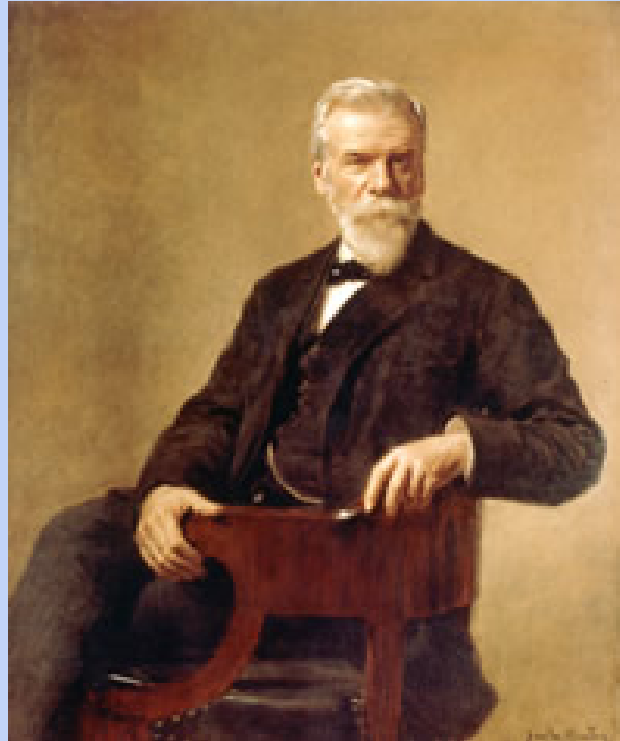
La teoría de la radiación y los cuantos (Bruselas 30 oct. - 3 de nov., 1911)



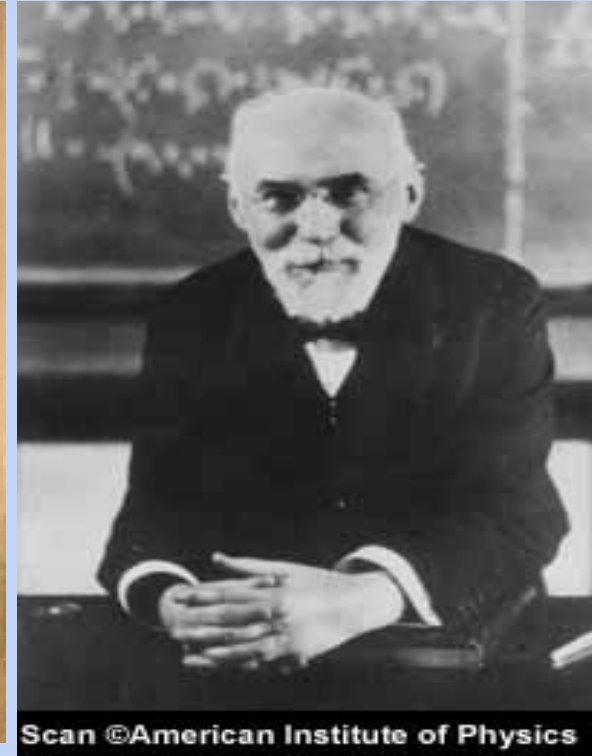
Ellos lo hicieron posible



**Walter H. Nernst
(1864-1941)**



**Ernest Solvay
(1838-1922)**



**Hendrik A. Lorentz
(1853-1928)**

6.- *El nacimiento del fotón, 1916*

• **Einstein a M. Besso** (11 de agosto de 1916):
He tenido un destello de lucidez... Una demostración completamente sorprendente de la fórmula de Planck, yo incluso diría la demostración.

• **“EL DESTELLO”:**

- **Sustituir los resonadores planckianos** por moléculas que experimentan transiciones dentro de un conjunto discreto de estados.
- **Partir de tres procesos elementales**, para describir la interacción materia-radiación: **uno espontáneo**, en el que las moléculas emiten sin estímulo exterior, y **dos inducidos** (emisión y absorción) por la radiación.
- **Introducir una descripción probabilística** para los procesos: nacen las “probabilidades de transición”.

A destacar:

- **La emisión inducida parecía imprescindible:**
con las habituales absorción y emisión espontánea se obtenía la ley de Wien, y no la de Planck.
- **Partiendo del carácter discreto** de la variación de la energía, se determina ahora el valor del cuanto: $h\nu$

• **Einstein a Besso** (6 de setiembre de 1916):
“Esto conduce a que, cuando existe intercambio de energía elemental entre la radiación y la materia, se transfiere el impulso $h\nu/c$ a la molécula. Se deduce que todo proceso elemental de esta naturaleza es un proceso enteramente orientado. Así queda establecida la existencia de los cuantos de luz”.



La “emisión estimulada” (Einstein, 1916), constituye el fundamento del láser. En la figura, el primer láser de rubí adquirido en España (UB, 1963), muy parecido al primer láser de rubí, construido por Theodore H. Maiman (1960).

7.- La teoría cuántica de la radiación (Bose, 1924)

- **Carta de S. Bose al Prof. Einstein (4 junio, 1924):**
“Respetado Señor: Me he atrevido a enviarle el artículo adjunto para que usted lo examine y me dé su opinión. Estoy deseando saber qué piensa sobre él. Verá que he intentado deducir el coeficiente $8\pi\nu^2/c^3$ de la ley de Planck independiente de la electrodinámica clásica, tan sólo suponiendo que las regiones elementales últimas en el espacio de las fases tienen un volumen h^3 . Yo no sé suficiente alemán como para traducir el trabajo. Si usted cree que vale la pena publicarlo, le quedaría sumamente agradecido si tomara las medidas necesarias para su aparición en Zeitschrift für Physik...”

Tan sólo una semana después

H. J. Poy. (4. Blatt Ms.) Konstante an Frau Prof. Dr. A. Einstein, Bern 4. 7. 1924. 5 3. Juli 1924 (1)

A 840.

Planck's Gesetz und Lichtquanten-Hypothese.

Von Bose (Calcutta) Dacca-University, Indien)

Planck's Formel für die Verteilung ^(Eigentlich 2. Juli 1924) der Energie in der Strahlung des schwarzen Körpers bildet den Ausgangspunkt für die Quantentheorie, welche in den letzten zwanzig Jahren entwickelt worden ist und in allen Gebieten der Physik reiche Früchte getragen hat. Seit der Publikation im Jahre 1901 sind viele Arten der Ableitung dieses Gesetzes vorgeschlagen worden. Es ist anerkannt, dass die fundamentalen Voraussetzungen der Quanten-Theorie vereinbar sind mit den Gesetzen

Una nota del traductor:



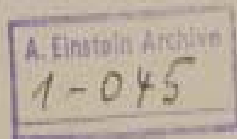
UNIVERSITAT DE BARCELONA

$$\rho = \sum_{\nu} \frac{8\pi\nu^3}{c^3} V \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} d\nu^3$$

welche Gleichung Planck's Formel äquivalent ist.

(Übersetzt von A. Einstein.)

Anmerkung des Übersetzers. Boses Ableitung der Planck'schen Formel ^{nach meiner Meinung} bedeutet einen wichtigen Fortschritt. Die hier benutzte Methode liefert auch die Quantentheorie des idealen Gases, wie ich an anderer Stelle ausführen will.



A. Einstein

Una gran ironía

- **La clave:** ¿cuántas formas existen de distribuir p objetos iguales en q recipientes distintos?

Objetos *distinguibles*
(Boltzmann, moléculas) q^p

Objetos *indistinguibles*
(Boltzmann, elementos de energía; $\frac{(p + q - 1)!}{p!(q - 1)!}$
Planck, ídem.; Bose, fotones;
Einstein moléculas

- **La ironía:** ¡A Bose le “confundió” Boltzmann!

¡Un cometa fugaz!

- **Bose, en una entrevista cincuenta años después:**

“No tenía idea de que lo que había hecho era realmente nuevo... No era yo estadístico hasta el punto de saber que lo que hacía era algo verdaderamente distinto de lo que hubiera hecho Boltzmann, algo distinto de la estadística de Boltzmann... Esa era la misma pregunta que me hizo Einstein cuando nos encontramos [en el otoño de 1925]: ¿cómo había llegado yo a ese método de deducir la fórmula de Planck [es decir, de distribuir fotones en celdas]?”

La fórmula "culpable": p objetos en q recipientes

$$\frac{(p + q - 1)!}{p!(q - 1)!}$$

- **Boltzmann:** p paquetes de energía en q moléculas.
- **Planck:** p elementos de energía en q resonadores.
 [A lo Boltzmann: "Acto de desesperación"].
- **Bose:** p fotones en q estados (celdas)
 [Sin creer que se distanciaba de Boltzmann].
- **Einstein:** p moléculas en q estados (celdas).
 [Consciente de la nueva estadística]

- "Who discovered the Bose-Einstein statistics?" (S. Bergia).-

- "Was Bose-Einstein statistics arrived at by serendipity?" (M. Delbrück).

8.- El efecto Compton (1923) y la propuesta BKS (1924)

- **Una ingenuidad:** pensar que la explicación del efecto Compton supuso la aceptación generalizada de la teoría de la relatividad especial y del fotón.
- **Una extraña propuesta:** la de Bohr, Kramers y Slater para erradicar al fotón. “No importaba” renunciar a la causalidad clásica e introducir campos virtuales de radiación que violaban la conservación de la energía y del momento.
- **El dictamen experimental** de Bothe y Geiger por un lado, y de Compton y Simon por otro, fue conclusivo a favor del fotón y contra los supuestos de BKS.

9.- Teoría cuántica de los gases ideales (Einstein, 1924-1925)

- **Einstein se apercibió inmediatamente** de las implicaciones del tratamiento de Bose.
- Así, al transplantar las ideas de Bose sobre los fotones a las moléculas, completó las bases de la que luego sería bautizada como *estadística de Bose-Einstein*.
- **Entre otros resultados, Einstein obtuvo:**
 - La mecánica de Boltzmann era una aproximación de la nueva teoría. Y se proporcionaba el método para obtener las correcciones correspondientes.
 - Se resolvían problemas acerca de calores específicos.
 - Se predecía la “condensación de Bose-Einstein”.

Una sorpresa. Einstein (1925):

- *“Ha sido criticado por el Sr. Ehrenfest y otros colegas que en la teoría de Bose, y en la análoga mía para el gas ideal, los cuanta (y las moléculas, respectivamente) no son tratados como entidades estadísticamente independientes entre sí, sin que ello se haya indicado explícitamente en nuestros respectivos trabajos. Ello es completamente exacto. Si se trata a los cuantos como estadísticamente independientes ..., se obtiene la ley de Wien; si se trata a las moléculas de gas de forma análoga, se obtiene la ecuación de estado clásica de los gases perfectos, aunque en el resto se proceda exactamente como Bose y yo hemos hecho. Voy a comparar aquí los dos métodos... (así como) nuestros resultados y los de la teoría de las moléculas independientes.”*

Estos cálculos llevaron a Einstein a dos conclusiones esenciales:

- **Una confirmación:** La estadística de Boltzmann (la de las variaciones con repetición) no era simultáneamente compatible con la aditividad de la entropía y con el tercer principio de la termodinámica. Una cosa o la otra. En cambio, con la nueva estadística (la de las combinaciones con repetición) ambos resultados **SÍ** resultaban compatibles.

Así la elección no ofrecía dudas:

¡la nueva estadística era claramente “superior”!

- **Pero aún no se acabaron las sorpresas:**

10.- Hacia la aparición de la mecánica ondulatoria (1925-1926)

- **Einstein, 1925:** *“De las consideraciones anteriores parece que, con cada movimiento [de una molécula], hay un campo ondulatorio asociado, de la misma forma que el campo ondulatorio óptico se asocia al movimiento de los quanta de luz. Este campo ondulatorio, cuya naturaleza física es por el momento desconocida, debe en principio poder detectarse a través de los efectos de los correspondientes movimientos. Así, un haz de moléculas de gas que atraviesa una abertura deberá sufrir una difracción, análoga a la que experimenta un rayo luminoso. Para que un fenómeno de este tipo sea observable, la longitud de onda λ [=h/mv] debe ser en cierta forma comparable con las dimensiones de la abertura.”*

Tres fuentes de inspiración para Schrödinger, en 1926

1.- Dualidad onda-corpúsculo (L. de Broglie, tesis, 1924).

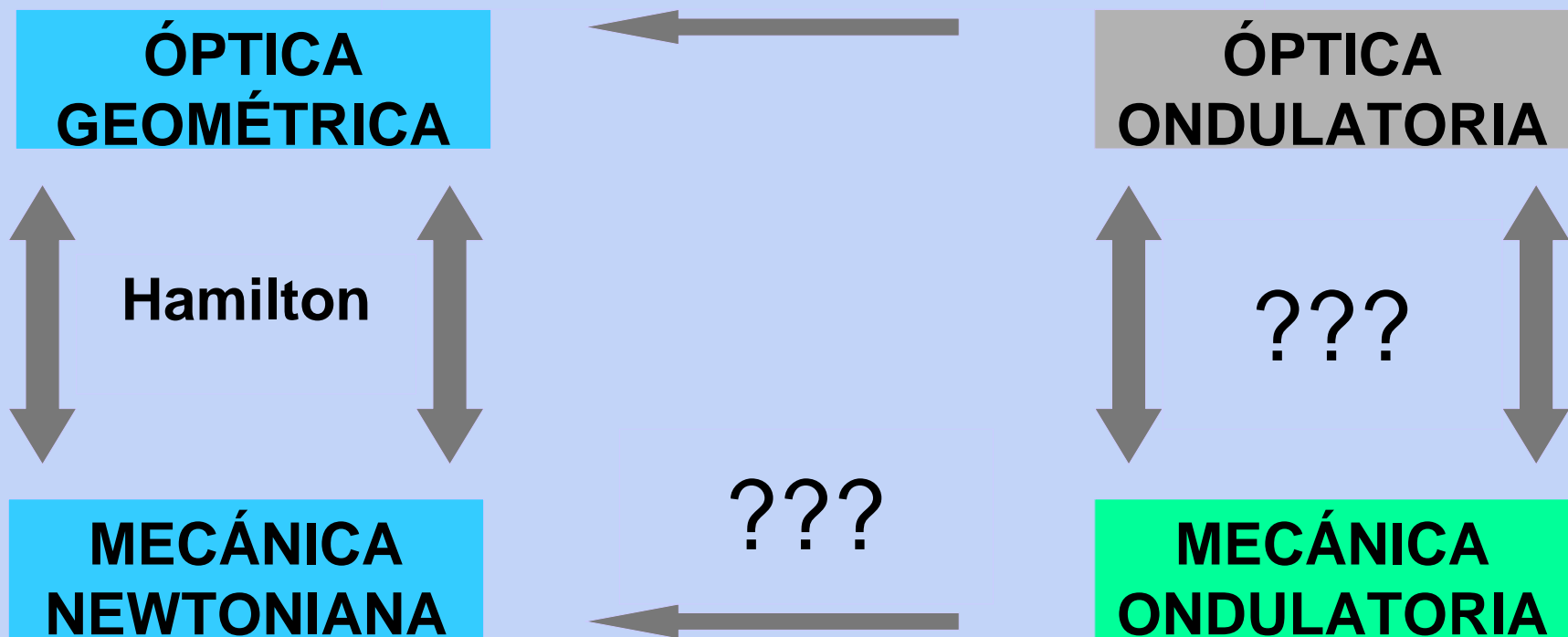
2.- Intuición personal basada en el siguiente esquema:

Ley de Planck	<ul style="list-style-type: none"> - Vía 1: Nueva Estadística de Bose-Einstein (no muy atractiva) aplicada a fotones (partículas). - Vía 2: Estadística tradicional de Boltzmann aplicada a los modos de vibración; una propiedad ondulatoria de la radiación.
Teoría cuántica de los gases ideales	<ul style="list-style-type: none"> - Vía 1: Nueva Estadística de Bose-Einstein aplicada a moléculas. - Vía 2: Estadística tradicional de Boltzmann aplicada a ... ¡alguna aún desconocida propiedad ondulatoria de las moléculas!

Y lo más decisivo:

3.- Una analogía destacada por Hamilton (1830's):

Aproximación eikonal:
pequeñas longitudes de onda



Reconocimiento de Schrödinger

“He demostrado recientemente que la teoría de Einstein sobre un gas puede fundamentarse sobre la idea de vibraciones propias estacionarias... Las consideraciones que hemos expuesto referentes al átomo [¡la nueva mecánica ondulatoria!] podrían haberse presentado como una generalización de este trabajo [teoría cuántica de los gases ideales, de Einstein] sobre el modelo para el gas.”

- **Carta de Schrödinger a Einstein (abril de 1926):**

“Todo ello [la formulación de la mecánica ondulatoria] no habría aparecido aún, y puede que jamás (al menos por lo que a mí respecta) si, en su segundo artículo sobre el gas degenerado, Vd. no me hubiera abierto los ojos acerca de la importancia de las ideas de De Broglie.”

11.- Un final no demasiado feliz (Einstein, 1927)

- **Entre 1925 y 1926:** se completó el formalismo de la nueva mecánica cuántica en su doble versión: matricial y ondulatoria) y se desarrollaron os y aplicaciones de las nuevas concepciones cuánticas.
- **Creciente insatisfacción de Einstein** ante el papel que jugaba la probabilidad: ya no era la probabilidad de la mecánica estadística, ni la de la radiactividad. Parecía que la descripción probabilística estaba en la esencia de la nueva disciplina.
- **Esta posición de Einstein no era nueva:**
Veamos un par de ejemplos:

• **Einstein al matrimonio Born (29 abril, 1924):** *“Me resulta intolerable la idea de que un electrón expuesto a la radiación pueda escoger a su antojo el momento y la dirección del salto. Si así resultara finalmente preferiría haber sido zapatero remendón, o incluso empleado de un casino, antes que físico.”*

• **Carta a Max Born (finales de 1926):** *“La mecánica cuántica es en verdad impresionante. Pero una voz interior me dice que no es aún la última palabra. La teoría explica muchas cosas, pero realmente no nos acerca más a los secretos de “El Viejo” [sic]. Yo, en cualquier caso, estoy convencido de que El no juega a los dados.”*

Comienza la automarginación

• **Einstein a Lorentz (17 junio, 1927):** *“Recuerdo haberme comprometido con Vd. a hacer un informe sobre estadística cuántica en el Congreso Solvay. Después de mucha reflexión... Llegué al convencimiento de que no soy competente para hacer tal informe de una forma que realmente corresponda al estado de cosas... Esto se debe, en parte, a que tengo muy escaso talento receptivo para seguir por completo los tormentosos desarrollos modernos y, también, porque no apruebo la forma de pensar puramente estadística sobre la que están basadas las nuevas teorías ... Le ruego no se disguste; no lo tomé a la ligera, sino que probé con todas mis fuerzas... Quizás Fermi de Bolonia... o Langevin... podrían hacerlo bien.”*

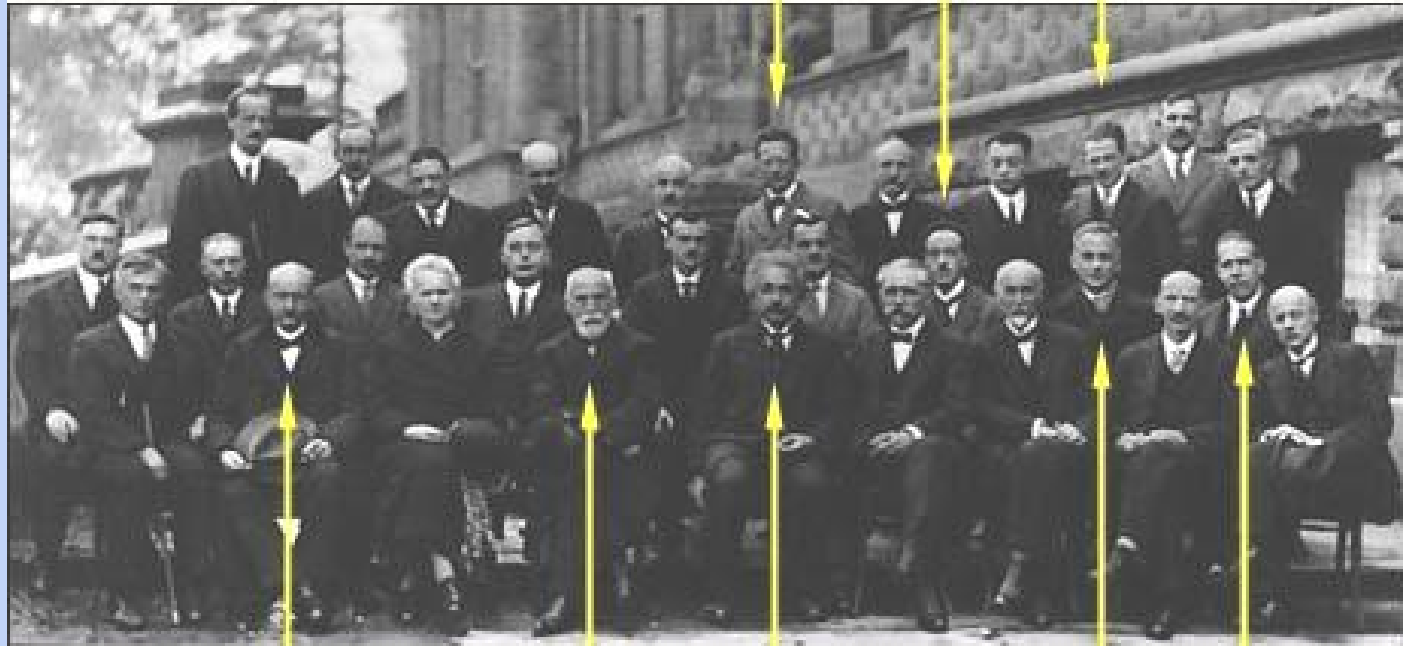
Quinto
Congreso
Solvay
"Electrones
y fotones"
(del 24 al 29
de octubre,
1927)

The Solvay Congress of 1927

Werner Heisenberg

Louis de Broglie

Erwin Schrödinger



H. A. Lorentz

Max Born

Max Planck

Einstein

Niels Bohr

El comienzo de un largo debate

- Einstein no presentó memoria alguna en el Quinto Congreso Solvay, pero sus discusiones (especialmente con Bohr) fueron abundantes y con resonancia.
- Allí comenzó el “debate Einstein-Bohr” acerca de la interpretación del formalismo de la mecánica cuántica. Un debate que no puede considerarse aún hoy como definitivamente zanjado.



A modo de resumen:

- **El papel de la FE en la prehistoria cuántica:**
 - Método combinatorio de Boltzmann.
 - Motivaciones de Planck y de Einstein.
 - Las fluctuaciones *einsteinianas*.
 - El tratamiento *boltzmaniano* de los fotones (Bose).

- **El impulso recibido por la FE en esta aventura:**
 - Ideas cuánticas como solución a problemas propios.
 - El nuevo concepto de partículas *indistinguibles*.
 - La teoría cuántica de los gases ideales.
 - La teoría clásica como aproximación de la cuántica.