Alejandro Mayorga

Planck, Einstein y el nacimiento de la teoría cuántica (1900-1905)

Tu vuelo solo puede llevarme al infierno:
yo soy el infierno.

John Milton (1608-1674)
El Paraíso Perdido

Abstract. *This paper deals with the ways by which Max Planck (1858-1947) and Albert Einstein (1879-1955) set up the foundations of quantum theory in the 1900-1905 period. Basically, the connection with the lines of thought opened by Ludwig Boltzmann (1844-1906) in 1877 is established as the disruptive element of their discoveries.*

Resumen. *Este artículo intenta exponer los caminos que condujeron a Max Planck (1858-1947) y a Albert Einstein (1879-1955) a sentar las bases de la teoría cuántica en el período comprendido entre 1900 y 1905. En lo fundamental, se establece la conexión con la línea de pensamiento abierta en 1877 por Ludwig Boltzmann (1844-1906) acerca de la relación entre entropía y probabilidad como elemento desencadenador de sus descubrimientos.*

I
Introducción

La teoría cuántica nació como un intento desesperado por resolver el problema planteado por la radiación del cuerpo negro.

Inicialmente propuesto por Gustav Kirchhoff en 1859, los científicos de finales del siglo XIX abordaron este problema desde la perspectiva de la teoría electromagnética (Maxwell) y de la termodinámica (Clausius-Kelvin) y hacia 1897 creyeron tener la respuesta correcta. Solo dos años después, hacia octubre de 1900, la investigación experimental desplomaría esa esperanza.

En octubre de 1900, al intentar hallar una salida al problema, Planck propuso una fórmula de interpolación que concordaba con los datos experimentales, pero que según él carecía de sentido físico. En diciembre de 1900, en su intento de fundamentar la fórmula de octubre, Planck introdujo un nuevo elemento en el análisis del problema: la aplicación del *principio de Boltzmann* a la interacción entre energía y materia. Como resultado de esta incursión Planck derivó una fórmula en la que aparecía una nueva constante (h), la cual expresaba el carácter discontinuo de esa interacción. El significado físico de esta constante quedaba en suspenso al no poder ser incorporada al entramado de la física clásica, por lo que la consideró el resultado de un truco matemático. Hasta 1907 Planck mantuvo una posición bastante hostil hacia la idea de aceptar una discontinuidad real tanto en la interacción radiación-materia como en la radiación electromagnética libre.

Einstein fue el primero en tomar en serio las implicaciones físicas del trabajo de Planck[1] y en 1905, en su intento de hallar nuevos caminos para llegar a la constante h, rechazó el uso que este dio en diciembre de 1900 al *principio de Boltzmann*. A partir de sus estudios anteriores a 1905 sobre termodinámica estadística (en especial de su derivación del *principio de Boltzmann*, la dependencia respecto del volumen de las cantidades termodinámicas y la derivación de la fórmula de las fluctuaciones energéticas), la teoría cinética de los gases, la ley de Wien y de la termodinámica, Einstein articuló un argumento mediante el cual logró proponer el carácter corpuscular de la radiación electromagnética libre.

Para establecer la ruta que conduce a la configuración del período fundacional de la teoría cuántica y esclarecer los sentidos en que Planck y Einstein utilizaron el *principio de Boltzmann*, nos ocuparemos en primer lugar del artículo publicado por Planck en diciembre de 1900 y por último del artículo de Einstein de junio de 1905.

II
Planck: diciembre de 1900. Un salto desesperado

El 7 de octubre de 1900, el mismo día en que Heinrich Rubens (1865-1922) comunicó a Planck los resultados experimentales que establecían la incorrección de la fórmula de distribución de energía radiante del cuerpo negro que Wilhelm Wien (1864-1928) había propuesto en 1896[2], Planck se dedica a buscar una salida al problema.

El 19 de octubre de 1900 Planck presentó a los miembros de la Academia Prusiana de Ciencias su artículo *Acerca de una mejora de la ecuación de Wien para el espectro*. En este artículo, Planck supuso que la entropía (S) de un resonador lineal que interactuaba con la radiación era una función de su energía vibracional (U) y evaluó el aumento infinitesimal de entropía de un sistema compuesto por n resonadores idénticos situados en un campo de radiación estacionario [3].

Planck nos dice que en esa búsqueda de alternativas "...finalmente he comenzado a construir expresiones completamente arbitrarias para la entropía las cuales, aunque son más complicadas que la expresión de Wien, parecen satisfacer todavía en una manera casi completa todos los requerimientos de la termodinámica y de la teoría electromagnética"[4]. Planck se sintió especialmente atraído por la expresión:

$$\frac{d^2S}{dU^2} = \frac{\alpha}{U(\beta + U)} \quad {}^5$$

la cual "es la más simple de todas las expresiones que conducen a S como una función logarítmica de U –la cual es sugerida por consideraciones probabilísticas[6]– y que para valores pequeños de U se reduce a la expresión de Wien..."[7]. El hecho de proponer una expresión para el cambio en el aumento de entropía ($\frac{d^2S}{dU^2}$) y no una para la entropía se debe a que, para Planck, solo el aumento de entropía posee sentido físico (como medida de la irreversibilidad de un proceso).

Planck utilizó esta ecuación para derivar una expresión para $\frac{dS}{dU}$, obteniendo:

$$\frac{dS}{dU} = \frac{\alpha}{\beta} \ln \frac{U}{\beta + U} \quad {}^8$$

Combinando esa expresión con $\frac{dS}{dU} = \frac{1}{T}$ se obtiene para la energía del resonador en equilibrio con la radiación (U):

$$U = \frac{\beta}{e^{\frac{\beta}{-\alpha T}} - 1}$$

De donde, con otros resultados obtenidos en 1899

$$\left(E_\lambda = \frac{2c}{\lambda^4} U,\ S = f\left(\frac{U}{\nu}\right), E = \frac{4\pi}{c} E_\lambda \right):$$

$$E = \frac{C\lambda^{-5}}{e^{\frac{c}{\lambda T}} - 1}$$

Esta fórmula, de acuerdo con Planck "...concuerda con los datos observacionales publicados hasta el momento... por lo que me permito llamar su atención hacia esta nueva fórmula la cual considero ser la más simple posible, aparte de la de Wien, desde el punto de vista de la teoría electromagnética de la radiación" [9].

Sin embargo, aunque esta fórmula concordaba con los datos experimentales disponibles, no era más que una intuición afortunada en una fórmula de interpolación, carente de sentido físico. En su lectura ante la Academia Prusiana de Ciencias del 19 de diciembre de 1900, *Acerca de la teoría de la ley de distribución de energía del espectro normal*, Planck intentó derivar dicha ley a partir de primeros principios.

Planck abre este trabajo diciendo que "La entropía significa desorden, y yo pienso que uno debe buscar este desorden en la irregularidad con la cual, aún en un campo de radiación completamente estacionario, las vibraciones del resonador cambian sus amplitudes y fases, tanto como uno considera intervalos largos de tiempo en comparación con el período de una vibración, pero cortos comparados con la duración de una medición. La energía constante del resonador (...) estacionario puede ser considerado como un promedio temporal, o, puesto en una manera diferente, como un promédio instantáneo de las energías de un gran número de resonadores idénticos situados en el mismo campo estacionario de radiación, pero lo suficiente lejos entre sí como para no influenciarse directamente"[10].

Más adelante, Planck nos dice que "Ya que la entropía de un resonador está determinada por la manera en que la energía se distribuye a la vez sobre muchos resonadores, yo tengo la sospecha de que uno debe evaluar esta cantidad introduciendo consideraciones probabilísticas en la teoría electromagnética de la radiación, cuya importancia para la segunda ley de la termodinámica fue originalmente descubierta por el señor L. Boltzmann"[11].

Luego, hace referencia al nuevo método utilizado *para la derivación de la ley de octubre:* "...*esta deducción, la cual se basa sobre la teoría electromagnética de la radiación, la termodiná*mica y el cálculo de probabilidades, (...) [consiste] en un tratamiento nuevo y completamente elemental mediante el cual uno puede evaluar (sin necesidad de conocer nada acerca de una fórmula espectral o de cualquier teoría) la distribución de una cantidad dada de energía entre los diferentes colores del espectro normal utilizando solo una constante de la naturaleza y (...) el valor de la temperatura de esta energía utilizando una segunda constante de la naturaleza."[12]

Planck propone considerar "...un gran número de resonadores lineales que vibran monocromáticamente: N de frecuencia ν, N´ frecuencia ν´, ...con todos los N grandes números, los cuales están apropiadamente separados y encerrados en un medio diatérmico con velocidad de la luz c y acotados por paredes reflejantes. Dejemos que el sistema contenga una cierta cantidad de energía, la energía total E_t, la cual está presente parcialmente en el medio como radiación libre y parcialmente en los resonadores como energía vibracional."[13]

El problema que Planck se plantea es: ¿cómo se distribuye la energía en un estado estacionario entre las vibraciones de los resonadores y sobre los diversos colores de la radiación presente en el medio y cuál será la temperatura del sistema total? Para abordarlo, considera las vibraciones de los resonadores y les asigna ciertas energías arbitrarias: (E,N), (E´,N´), ...(E^k,N^k), ...tales que $\sum_k E^k = E_o$ y $E_o < E_t$, de donde $\Delta E = E_t - E_o$ es la radiación libre presente en el medio.

Planck procede a derivar la distribución de energía entre los resonadores de cada grupo: "Si E se considera una cantidad continuamente divisible, esta distribución es posible en un número infinito de formas. Sin embargo, consideraremos (este es el punto esencial de todo el cálculo) que E se compone de un número bien definido de partes iguales y utilizaremos la constante de la naturaleza h=6.55 x 10^{-23} erg•s... [la cual] multiplicada por la frecuencia común ν de los resonadores suministra el elemento de energía e en ergios, y dividiendo E por ε obtenemos el número P de elementos de energía que deben estar distribuidos *entre los N resonadores"*[14] *($P=\frac{E}{\varepsilon}$, con ε=hν).*

En esta etapa, Planck procede a calcular el número de maneras posibles de distribuir P elementos de energía entre los N resonadores:

$$R = \binom{P+N-1}{N-1} = \frac{(P+N-1)!}{P!(N-1)!} \approx \frac{(P+N)^{P+N}}{P^P N^N}$$

Si para el valor estacionario de la energía de un resonador asignamos el valor $U=\frac{E}{N}$, la densidad espacial de la energía de radiación correspondiente en un medio diatérmico es:

$$\rho_\nu = \frac{8\pi\nu^2}{c^3}U \qquad (1)$$

donde $U = \frac{P\varepsilon}{N} \Rightarrow \frac{U}{\varepsilon} = \frac{P}{N}$.

Así, tomando S_N como la entropía total del sistema de N resonadores y S como la entropía de un resonador y evaluando $S_N=k\ln R$, se obtiene:

$$S = \frac{S_N}{N} = k\left[\left(1+\frac{U}{\varepsilon}\right)\ln\left(1+\frac{U}{\varepsilon}\right) - \frac{U}{\varepsilon}\ln\left(\frac{U}{\varepsilon}\right)\right] \qquad (2)$$

$$\frac{dS}{dU} = \frac{1}{T} = \frac{k}{\varepsilon}\ln\left(1+\frac{\varepsilon}{U}\right) = \frac{k}{h\nu}\ln\left(1+\frac{h\nu}{U}\right) \qquad (3)$$

Resolviendo para U:

$$U = \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}}-1} \qquad (4)$$

y sustituyendo (4) en (1), se obtiene la fórmula buscada:

$$\rho_\nu = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3}\frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}}-1}$$

Planck procede, por último, a hacer algunas observaciones finales en relación con la necesidad lógica de la deducción de la fórmula anterior que son de especial interés para nuestro propósito:

1. La proporcionalidad entre los elementos de energía (ε) y la frecuencia (ν) para un grupo dado de resonadores se sigue inmediatamente de la ley de desplazamiento de Wien, $S = f\left(\frac{U}{\nu}\right)$, y de la ecuación (2), que puede expresarse como $S = f\left(\frac{U}{\varepsilon}\right)$.
2. La ecuación para el equilibrio materia-radiación (1), constituye "...una de las ecuaciones básicas de la teoría electromagnética de la radiación"[15].
3. El teorema de que la entropía de un sistema de resonadores con una energía dada (S) es proporcional al logaritmo del número total de complexiones posibles para la energía dada (R): $S_N=\kappa\ln R$.

Este último teorema puede ser dividido en dos:

(3.1) La entropía del sistema en un estado dado es proporcional al logaritmo de la probabilidad de ese estado: $S_N=\kappa\ln W$.
De acuerdo con Planck esta es "...solo una definición de la probabilidad de un estado, pues no se dispone de ningún otro medio a priori para definir la probabilidad de los fenómenos de la radiación que no sea mediante la determinación de su entropía"[16].

(3.2) La probabilidad de cualquier estado es proporcional al número de complexiones correspondientes: W α R; la cual constituye "... el núcleo de la teoría presentada aquí "[17].

En relación con la primera observación, debemos decir que la proporcionalidad entre la frecuencia (ν) y los elementos de energía (ε), que conduce a ε=hn, depende de la validez de la aplicación de (3.1) y (3.2) a la interacción materia-radiación.

En relación con la segunda observación, en el siguiente apartado veremos cómo en 1905, al combinar la ecuación (1) con otros resultados mecánico-estadísticos, Einstein demostró que conducía a serias contradicciones con la experiencia.

Por último, en lo que se refiere a la relación entre entropía y probabilidad, debe señalarse que en el programa cinético elaborado por Boltzmann la cuestión consistió en determinar la manera más probable en que un número fijo (N) de moléculas *distinguibles* de gas, con energía total fija ($E=\lambda\varepsilon$), estaba distribuido entre las celdas del espacio fase[18]. Por su parte, al aplicar dicha línea de pensamiento a la interacción radiación-materia (3.2), Planck realizó un conteo de las maneras en que un número P de elementos *indistinguibles* de energía (ε) se distribuían entre N resonadores. Esta manera de contar no podía justificarse mediante ningún recurso a la imaginación clásica. Como una conveniencia puramente formal, Boltzmann consideró la energía como discontinua, pero al término de sus derivaciones siempre requirió que los elementos de energía fuesen de tamaño nulo. Planck omitió este paso, por lo que su aplicación del principio (3.1) fue incorrecta. La única justificación para la introducción de los elementos de energía por Planck fue que estos suministraban lo que él estaba buscando: la fórmula propuesta en octubre de 1900.

A finales del siglo XIX los seguidores del programa de Boltzmann se hallaban divididos en cuanto a la naturaleza de las probabilidades en la mecánica estadística y si estas se debían interpretar como un simple artificio de cálculo o como una realidad subyacente. Estas diferencias de opinión colocarían a Planck y a Einstein en polos opuestos en relación con la naturaleza de la hipótesis cuántica.

III
Einstein: marzo de 1905. Los constituyentes elementales de la radiación

Einstein consideró las justificaciones de las complexiones dadas por Boltzmann insuficientes y entre 1902-1904 se dedicó a investigar la manera en que se podía precisar el estatus de las probabilidades en la termodinámica estadística[19]. Boltzmann llegó a la relación entre entropía y probabilidad sobre la base de la teoría cinética de los gases; Einstein, por su lado, elaboró una teoría molecular del calor divorciada de la mecánica clásica. A diferencia de Boltzmann, quien había rechazado explícitamente la radiación del cuerpo negro como candidato para aplicar los métodos mecánico-estadísticos, en 1904 Einstein lo escogió para su análisis de las fluctuaciones energéticas[20]. Como producto de esta investigación Einstein definió la probabilidad de un estado macroscópico de un sistema como la fracción de tiempo durante la cual la configuración microscópica del sistema se conforma a ese estado[21]. Esta definición permitió conferir a la probabilidad W de Boltzmann un sentido físico inmediato: como una medida de las fluctuaciones de energía cerca de su valor de equilibrio[22]. Esta interpretación representaría una guía para su trabajo posterior sobre teoría cuántica[23].

En la primera sección de su seminal trabajo *Acerca de un punto de vista heurístico sobre la emisión y la transformación de la luz*, publicado en junio de 1905, Einstein trazó los límites de cualquier acercamiento clásico al problema del cuerpo negro, al demostrar que la conjunción de teoría electromagnética y mecánica estadística conducían a contradicciones con la experiencia: al combinar la ecuación para el equilibrio materia-radiación, $\rho(\nu,T)=\frac{8\pi\nu^2}{c^3}U(\nu,T)$ (derivada por Planck a partir de la teoría electromagnética) con $U(\nu,T)=\frac{R}{N}T$ (derivada por Einstein a partir de la mecánica estadística), se obtiene $\rho(\nu,T)=\frac{8\pi\nu^2}{c^3}\left(\frac{R}{N}\right)T$[24], la cual conduce al catastrófico resultado de que la constante de Stefan-Boltzmann es infinita.

Pero si todo acercamiento clásico al problema del cuerpo negro estaba sancionado, ¿cómo comprender el acuerdo de la fórmula de Planck con los datos experimentales? Esto no podía ser algo fortuito. Einstein propone "...considerar los hechos experimentales relativos a la radiación del cuerpo negro sin recurrir a ningún modelo para la emisión y la propagación de la radiación misma"[25]. Es decir, Einstein se propone hallar otro camino para investigar el problema que no utilice la teoría electromagnética.

Pero si no es posible visualizar el problema de la radiación del cuerpo negro en términos clásicos, ¿cómo se debía enfocar el problema? Como sabemos, Einstein recurrió al razonamiento por analogía: uno de los extremos del razonamiento estaba constituido por la fórmula de Wien (dado el apoyo empírico que esta tenía en su dominio de validez, pequeñas longitudes de onda y bajas densidades de radiación)[26], mientras que el extremo que debía constituir el sistema físicamente visualizable de comparación debía ser claramente identificado.

Para poder hacer posible el razonamiento por analogía era necesario plantear el problema en una forma que hiciera más fácil la búsqueda. Einstein halló la clave al investigar la dependencia respecto del volumen de la entropía de la radiación monocromática de baja densidad: "...la entropía de una radiación monocromática de densidad suficientemente baja varía respecto del volumen en la misma manera que la entropía de un gas ideal o una solución muy diluida"[27].

A partir de la ley de Wien y de la termodinámica, Einstein derivó para el cambio de entropía respecto del volumen:

$$\Delta S = \frac{E}{\beta v}\ln\left(\frac{\upsilon}{\upsilon_0}\right)$$

la cual al aplicar el principio de Boltzmann se transformaba en

$$\Delta S = \frac{R}{N}\ln\left(\frac{\upsilon}{\upsilon_0}\right)^{\frac{NE}{R\beta v}} \quad (1)$$

A partir de la teoría cinética de los gases y el principio de Boltzmann, Einstein presentó una nueva derivación del cambio de entropía para un gas ideal, compuesto por un número muy pequeño (n) de partículas, cuando este experimenta un cambio reversible de volumen a temperatura constante desde el volumen υ_0 hasta el volumen υ ($\upsilon<\upsilon_0$)[28]:

$$\Delta S = \frac{R}{N}\ln\left(\frac{\upsilon}{\upsilon_0}\right)^{n} \quad (2)$$

Nótese que $\left(\frac{\upsilon}{\upsilon_0}\right)^{\frac{NE}{R\beta v}}$ es la probabilidad de que en un momento dado toda la energía de radiación monocromática (E) de frecuencia ν, encerrada en el volumen υ_0, se halle en el volumen υ y $\left(\frac{\upsilon}{\upsilon_0}\right)^{n}$ es la probabilidad de que en un momento dado todas las partículas encerradas en el volumen υ_0, se hallen en el subvolumen υ. Ambas definiciones de la probabilidad poseían, según Einstein, un sentido físico directo, a diferencia de las definiciones propuestas por Boltzmann (1877) y por Planck (1900), las cuales calificó de artificiales.

Al igualar las ecuaciones (1) y (2) se obtiene

$$\frac{E}{n} = \left(\frac{R\beta}{N}\right)$$

Así, Einstein no se queda solamente en sugerir que la radiación monocromática de baja densidad consta de paquetes de energía, como se esperaría del uso débil del razonamiento por analogía, sino que utiliza dicha analogía en un sentido fuerte para evidenciar la profunda relación física que él intuye entre ambos sistemas: "La radiación monocromática de baja densidad (dentro del rango de validez de la fórmula de radiación de Wien) se comporta termodinámicamente como si consistiera de un número de cuantos independientes de energía con magnitud $\frac{R\beta v}{N}$."[29] Y, haciendo un alarde de intuición física, "...el próximo paso obvio es investigar si las leyes de la emisión y la transformación de la luz son de tal naturaleza que puedan interpretarse o explicarse al considerar que la luz consiste de tales cuantos de energía".[30]

IV
Consideraciones finales

En diciembre de 1900, Planck introdujo el cuanto de energía con el fin de describir las propiedades espectrales de la radiación mediante un procedimiento de cuantización aplicado a la materia (resonadores materiales); Planck no estaba sugiriendo ninguna revisión de la teoría electromagnética, sino que proponía una modificación de la interacción entre la materia y la radiación (una *terra incognita* para la física de la época). En contraste, Einstein exigía modificar la teoría clásica del campo electromagnético.

Einstein derivó $U(v,T) = \frac{R}{N}T$ a partir del principio de equipartición de la energía. La omisión por Planck de este resultado puede considerarse como un producto de las diferencias metodológicas entre ambos científicos. Ya desde 1900 Einstein estaba firmemente convencido de la veracidad de los principios de la teoría cinético-molecular de Boltzmann, es decir, que los gases se componen de puntos masivos discretos de magnitud finita que se mueven de acuerdo con ciertas condiciones. Al abordar el problema de la radiación del cuerpo negro Einstein recurrió a un enfoque mecánico-estadístico. Hacia finales del siglo XIX, Planck sostenía la tesis de que la segunda ley de la termodinámica era incompatible con la suposición de la existencia de átomos finitos, por lo que se oponía al enfoque cinético-molecular. Planck defendía el punto de vista según el cual la termodinámica era una rama de la física que podía sostenerse por sí misma sin necesidad de recurrir a la mecánica. Al enfrentar el problema desde una perspectiva completamente termodinámica no se hacía necesario utilizar el principio de equipartición de la energía. El principio suministraba un método bien definido para determinar todas las cantidades termodinámicas en que Planck estaba interesado, pero esto no lo habría conducido al resultado buscado, pues si existiera equipartición la energía en un resonador de alta frecuencia sería la misma que en un resonador de baja frecuencia por lo que U debía ser igual a kT.

Una aproximación mecánico-estadística al problema de la interacción radiación-materia requería establecer los posibles constituyentes elementales de la radiación y sus procesos elementales. Lo verdaderamente revolucionario del trabajo de Einstein de junio de 1905 fue sugerir cuáles debían ser esos constituyentes elementales (aunque estos fueron establecidos en forma definitiva junto con los procesos elementales de emisión y absorción hasta 1916-1917). Por esta razón se puede decir que Einstein fue el iniciador de la teoría cuántica[31].

Durante los años siguientes a 1900 se realizó una serie de intentos de derivación de la ley de Planck. La mayoría de ellas utilizaban la relación entre la densidad de la radiación (ρ) y la energía media de un resonador u oscilador (U) (derivada a partir de la electrodinámica clásica) y hacían suposiciones referentes al número de grados de libertad del éter $\left(\frac{8\pi\nu^2}{c^3}d\nu\right)$, el cual, también, solo puede deducirse a partir de la teoría clásica. Ya hemos visto como en marzo de 1905 Einstein demostró la inviabilidad de esta ruta.

No fue sino hasta 1924, que Satyendra Nath Bose (1894-1974) propuso un nuevo método de conteo que liberó a la ley de distribución de Planck de todos aquellos elementos relacionados con la teoría electromagnética, el cual se basaba en la hipótesis de los cuantos de luz (Einstein) y en la mecánica estadística (en la forma ajustada por Planck a las necesidades de la teoría cuántica en 1900). Mediante esa nueva estadística se pudo derivar la ley de distribución de energía de Planck y comprender que la analogía intuida por Einstein en 1905 residía en que para $\frac{h\nu}{kT}$ >>1 (dominio de aplicación de la ley de Wien) las consecuencias físicas de la nueva estadística y la de Boltzmann coinciden.

Notas

1. Hacia 1904 Einstein ya había leído los trabajos publicados en 1901 por Planck acerca de la radiación del cuerpo negro.
2. En 1893 Wien demostró su ley de desplazamiento $\rho_\nu = \nu^3 f\left(\frac{\nu}{T}\right)$, la cual se consideraba como el punto más alto alcanzado por la termodinámica y la teoría electromagnética en la búsqueda de una solución para el problema de la radiación del cuerpo negro. En 1896 Wien propuso la ecuación $\varphi_\lambda = C\lambda^{-5}e^{-\frac{c}{\lambda T}}$ (o en una forma equivalente) $\rho(\nu,T) = \alpha\nu^3 e^{-\frac{\beta\nu}{T}}$. basada sobre el modelo de un gas caliente radiante y algunas suposiciones dudosas (que la intensidad de la radiación emitida era una función de la velocidad de las moléculas emisoras), por lo que requería ser probada a partir de primeros principios. En 1899 Planck había intentado demostrar que dicha fórmula era esencialmente válida y que representaba la respuesta definitiva al problema.
3. En 1899 Planck se había percatado que la ley del aumento de entropía no era suficiente para determinar completamente esa función y que se requería conocer el valor de U.
4. Planck, M. Octubre de 1900. *On an Improvement of Wien's Equation for the Spectrum.* En Haar, D. ter. 1967. *The Old Quantum Theory.* Pergamon Press. London. pp. 79-81. p. 80.
5. $\frac{d^2S}{dU^2}$:= Cambio en el aumento de entropía del sistema
   S := Entropía del resonador lineal que interactúa con la radiación
   U := Energía vibracional del resonador
6. Esto indica que ya para octubre de 1900 Planck había establecido la conexión con la definición probabilística de la entropía.
7. Planck, M. Octubre de 1900. *Op. cit.* p. 80. Si U<< $\beta \Rightarrow \frac{d^2U}{dU^2} = \frac{\alpha}{\beta}U^{-1}$.
8. Separando variables obtenemos que $dS = \alpha\ln\left(\frac{\frac{U}{\beta}}{\frac{U}{\beta}+1}\right)d\left(\frac{U}{\beta}\right) \Rightarrow S = \alpha f_1\left(\frac{U}{\beta}\right)$. Hacia 1899 Planck había deducido $S = f\left(\frac{U}{\nu}\right)$. De donde $\frac{U}{\beta} \approx \frac{U}{\nu} \Rightarrow \beta \approx \nu = \frac{c}{\lambda}$.
9. Planck, M. Octubre de 1900. *Op. cit.* p. 81.
10. Planck, M. Diciembre de 1900. *On the theory of the Energy Distribution Law of the Normal Spectrum.* En Haar, D. ter. 1967. *The Old Quantum Theory.* Pergamon Press. London. pp. 82-90. p. 82. Según Planck, solo estos valores temporales eran accesibles a medición.
11. Planck, M. Diciembre de 1900. *Op. cit.* pp. 82-83. Planck no aporta ninguna justificación de la

aplicación de consideraciones mecánico-estadísticas al problema en cuestión.

12. Planck, M. Diciembre de 1900. pp. 82-83.
13. *Idem.*
14. Planck, M. Diciembre de 1900. pp. 84.
15. Planck, M. Diciembre de 1900. pp. 87.
16. *Idem.*
17. *Ibidem.*
18. Así, para Boltzmann (1877) existían $P = \frac{N!}{\omega_o! \ldots \omega_P!}$ complexiones para la distribución molecular {ω_0, ..., ω_P}, donde $N = \sum_{r=0}^{P} \omega_r$ y $E = \sum_{r=0}^{P} r\varepsilon\omega_r$ y $J = \sum_k P_k = \frac{(\lambda + N - 1)!}{(N-1)!\lambda!}$ formas distintas de distribuir los λ elementos de energía entre las N moléculas. Cada w_r es el número de partículas que poseen una energía $r\varepsilon$. La probabilidad de una distribución particular, P_k, venía dada por $W = \frac{P_k}{J}$. Boltzmann asumió $W \alpha \ln P$ y $S \alpha W \Rightarrow S \alpha \ln P$.
19. Sin embargo, su conocimiento de los escritos de Boltzmann era fragmentario, en particular los dos artículos de 1877.
20. Las fluctuaciones energéticas, $\langle \varepsilon^2 \rangle = kT^2 \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T}$, representan una medida de la estabilidad térmica de un sistema: cuanto mayor es la fluctuación, menor es el grado de estabilidad. Boltzmann y Gibbs conocían de su existencia pero las consideraron como algo vinculado a la descripción estadística y asociadas con propiedades un tanto indeseables.
21. Esta definición data de 1868 y fue propuesta por Boltzmann. Esta definición está ligada directamente a la observación.
22. Darrigol, O. 1990. *Einstein et la discontinuité quantique*. La Recherché. 21(220) Avril:446-452. p. 449.
23. En lo que se refiere a la versión einsteiniana de la mecánica estadística, el lector puede referirse a:
    Gearhart, C. 1990. *Einstein before 1905: the early papers on statistical mechanics*. American Journal of Physics. 44(10):912-921.
    Navarro, L. 1990. *Einstein, profeta y hereje*. Tusquets Editores. Barcelona. pp. 17-50.
    Pais, A. 1983. *Subtle is the Lord... The Science and the Life of Albert Einstein*. Oxford University Press. Oxford. pp. 55-78.
    En otros artículos se ha considerado el papel que jugaron estas ideas en el desarrollo de la teoría cuántica. El lector puede referirse a:
    Mayorga, A. 1995. "Albert Einstein: el valor heurístico de la mecánica estadística en el descubrimiento científico". En *Repertorio Científico* 3(1): 8-18. UNED.
    Mayorga, A. 1999. "Planck, Einstein, Bose (1900-1924). El nacimiento de la estadística cuántica." En *Tecnología en marcha*. 13(2): 127-142. ITCR.
    Mayorga, A. "Einstein, de Broglie, Schrödinger (1923-1925). La dualidad onda-partícula y el nacimiento de la mecánica ondulatoria". En *Tecnología en marcha.* (En prensa). ITCR.
24. Una forma similar de esta ecuación fue propuesta por Lord Rayleigh (1842-1919) en junio de 1900.
25. Einstein. 1905. "Concerning an heuristic point of view toward the emission and transformation of light". Traducción de Arons & Peppard. *American Journal of Physics* 33(5):367-374. p. 369
26. Es posible que en esta elección primaran más las inconsistencias lógicas presentes en la derivación de la ley de Planck que su amplio apoyo experimental. Einstein pudo considerar que la derivación realizada por Planck estaba basada sobre suposiciones *ad hoc* simplemente para hacer que las deducciones se correspondieran mejor con los datos experimentales.
27. Einstein. 1905. *Op. cit.* p. 371.
28. Este era un resultado ampliamente conocido de la segunda ley de la termodinámica para procesos reversibles $\left(TdS = c_v dT + \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right) + \frac{p}{dV} \right)$ y de la ley del gas ideal (PV=nRT).
29. Einstein. 1905. *Op. cit.* p. 372.
30. Idem. Einstein demostró que esta hipótesis podía explicar el efecto fotoeléctrico y el fenómeno de que los cátodos expuestos a rayos ultravioleta emiten electrones, en una manera que la teoría ondulatoria de la luz fracasaba en predecir.
31. Darrigol, O. 1990. *Op. cit.* p. 446.