UNIVERSITAT DE BARCELONA

La hipótesis adiabática de Paul Ehrenfest: historia de una transformación

Enric Pérez Canals

Universitat de Barcelona

Departament de Física Fonamental

La hipótesis adiabática de Paul Ehrenfest. Historia de una transformación

Enric Pérez Canals

Tesi doctoral dirigida pel Dr. Luis Navarro Veguillas

Barcelona, gener de 2007

Programa de doctorat de *Física Avançada*, bienni 1998-2000

Prólogo

La hipótesis adiabática de Ehrenfest puede enunciarse como sigue:

Tras una influencia adiabática, los movimientos cuánticamente permitidos de un sistema se habrán convertido en (otros) movimientos también cuánticamente permitidos.

En el contexto que corresponde a este enunciado, una 'influencia adiabática' consiste en una variación infinitamente lenta de ciertos parámetros —no de las coordenadas mismas del movimiento— que figuran en la expresión de la energía de un sistema mecánico. En este tipo de transformaciones, el trabajo empleado queda íntegramente convertido en energía del sistema. El uso de esta acepción de la palabra 'adiabático' data de la segunda mitad del siglo XIX, y surgió de los primeros intentos de buscar una explicación mecánica de la termodinámica, disciplina en la que esta palabra se utilizaba —y se utiliza— habitualmente para aludir, bien a procesos en los que no hay trasferencias de calor, bien a paredes que no dejan pasar ese tipo desordenado de energía. La palabra 'adiabático' es uno de los muchos tecnicismos inspirados en el griego: la raíz *baí-*, junto a la *a-* y al prefijo *dia-* significa 'que no pasa a través'.

Podrían darse otros enunciados de la hipótesis, unos que discreparían sólo en algunos matices del que he presentado, otros de aspecto bastante diferente y otros tan distintos que incluso ya podrían responder mejor a otros nombres como el de, por ejemplo, 'principio de transformabilidad mecánica' o 'principio adiabático'. Y es que el significado preciso de la hipótesis adiabática requiere ser estudiado con detenimiento. Ésta y otras cuestiones íntimamente relacionadas con ella —su nacimiento, sus antecedentes, su función, sus consecuencias, su vigencia…— constituyen el tema de esta tesis.

Para los iniciados en la historia de la teoría cuántica, la hipótesis adiabática no es, ni mucho menos, una desconocida. Suelen asociarla a las reglas de cuantización de Sommerfeld y a la teoría atómica de Bohr presentada por el danés en su renombrada memoria *On the quantum theory of line spectra*. A Paul Ehrenfest se le atribuye la autoría de la idea.

Pero, a diferencia, por ejemplo, del principio de correspondencia —otra pieza clave de la teoría de Bohr—, la hipótesis adiabática apenas ha sido objeto de estudio específico para los historiadores de la física y, aparte de las obras generales dedicadas a la génesis cuántica —que sí acostumbran a mencionarla—, prácticamente no existen trabajos dedicados a ella. El norteamericano Martin J. Klein, autor de la biografía más completa de Ehrenfest, cuyo primer volumen —único publicado— sólo alcanza hasta la Primera Guerra Mundial —Ehrenfest murió en 1933—, ha analizado con distinto nivel de detalle algunos de los trabajos que directamente atañen a la cuestión adiabática[1]. Otra biografía, obra del ruso Víctor Ia. Frenkel, más reducida en extensión pero que abarca hasta 1933, tampoco ahonda demasiado en las investigaciones de Ehrenfest y sus secuelas[2]. El italiano D. Neri escribió, hace años, una breve nota acerca del origen estadístico de la hipótesis de Ehrenfest[3]. El celebérrimo Thomas S. Kuhn estudió con bastante detenimiento las primeras incursiones de Ehrenfest en terreno cuántico[4]. Y poca cosa más[5].

Por todo ello, y por el atractivo que encierra la figura de Ehrenfest, Luis Navarro me propuso hace algunos años empezar a tirar del hilo e irlo devanando poco a poco en forma de tesis. Este escrito es en lo que ha venido a dar aquella propuesta y, a pesar de que en el camino —fruto de algún que otro enredo— nos pareció conveniente cambiar el título e incluso el tema del trabajo, al final —mira tú por donde— ha sido lo que tenía que ser: un análisis histórico de la hipótesis adiabática de Ehrenfest, desde las primeras contribuciones a la teoría cuántica del físico vienés, hasta la práctica extinción de su idea bajo la sombra de la nueva mecánica, que dejó en la cuneta muchos de los resultados que habían ido conformando la teoría cuántica a lo largo de unos veinte años. Es la historia de una idea —o de un ramillete de ellas— en cuya elaboración hemos buscado, analizado, inventado, desestimado y justificado relaciones entre diversos conceptos pertenecientes, en su mayor parte, al ámbito de la física.

---

[1] KLEIN (1985).
[2] FRENKEL (1971).
[3] NERI (1986).
[4] KUHN (1980).
[5] Por ejemplo, un breve análisis de Léon Rosenfeld, incluido en ROSENFELD (1936). Versión inglesa en COHEN & STACHEL (1979), 229-230.

Se trata entonces de un trabajo que cae de lleno dentro de lo que se denomina 'historia internalista', pues trata sobre todo del contenido mismo de las publicaciones consideradas (y del material inédito con ellas relacionado), dejando en un segundo plano su relación con elementos externos —al menos aparentemente— al debate científico propiamente dicho. Este planteamiento no proviene de un previo convencimiento de la impertinencia de detenerse a rebuscar relaciones de esa índole, sino más bien de una elección basada en el interés que en nosotros suscitaban ambas perspectivas. Aún así, verá el lector que en no pocas ocasiones me habré de referir a factores atribuibles al campo historiográfico de lo 'externalista', como, por ejemplo, la situación profesional de Ehrenfest o los efectos que la Gran Guerra tuvo en las comunicaciones entre físicos. En todo caso, procurar entender la hipótesis adiabática de Ehrenfest, tanto en su origen, como en su formulación, como en su posterior desarrollo, ha sido lo que en general nos ha llevado a tomar en consideración unos u otros aspectos.

La tesis se ha dividido en tres partes. La primera, dedicada al periodo 1900-1912, versa sobre unos años ya estudiados por Klein. Ahora bien, tanto el análisis de los trabajos de Ehrenfest como de sus posibles antecedentes, influencias e impacto, están aquí tratados con una amplitud y profundidad bastante mayores que allí. Lo mismo ocurre con la segunda parte, centrada en el intervalo 1913-1918. En las *Conclusiones* resaltaré las numerosas novedades que esta investigación aporta en relación al libro más completo dedicado a la obra de Ehrenfest, y a lo largo del texto, cuando haya discrepancias serias, éstas serán señaladas. La tercera y última parte (1919-1926) es, en cierto modo, la más novedosa de la tesis, pues —que yo sepa— no hay ningún estudio del papel que jugó la hipótesis adiabática en la evolución de la teoría cuántica de los primeros años veinte. Pero hay que advertir que en esta tercera parte, donde se incluye el *Epílogo*, el rigor —tanto en los análisis hechos como en su exposición— es sensiblemente inferior al de las dos anteriores, que constituyen el nudo principal de la tesis. El citado *Epílogo*, que de hecho puede adscribirse como tal tanto a esta última parte como al conjunto todo, según se prefiera, y que ya no atiende especialmente a la cuestión adiabática, viene a ser un colofón fruto del necesario seguimiento que de la relación entre Ehrenfest y la teoría cuántica me he visto obligado a hacer. A partir de 1916, la historia de esta relación poco tiene que ver con la hipótesis que da título a esta tesis, pero, a falta del segundo volumen de la biografía de Klein, he querido añadir lo que vendría a ser una primera aproximación a las investigaciones cuánticas de Ehrenfest posteriores a 1916.

Cada una de las tres partes se abre con una introducción en la que se hace un repaso fugaz y selectivo de la historia de la física cuántica en el periodo correspondiente, destinada únicamente a situar un poco al lector no avezado en estos temas. Que ningún experto o aprendiz de experto busque en esas introducciones una presentación ni exhaustiva ni original. Con los mismos trazos está diseñada la *Cronología*, que constituye el *Apéndice II*, y que creo que será de utilidad para seguir el hilo de la tesis. Aunque este escrito está destinado a ser leído por un tribunal de especialistas, no he querido desestimar totalmente la posibilidad de que algún neófito quiera meter sus narices en él.

La consulta de los cuadernos personales de Ehrenfest ha sido un elemento de gran ayuda para rehacer los pasos que le llevaron hasta los resultados que pueden encontrarse en sus publicaciones. En el archivo *Paul Ehrenfest*, sito en el Museum Boerhaave de Leiden, hay cientos de cartas —inéditas en su mayor parte— cuidadosamente guardadas por Ehrenfest a lo largo de los años, así como manuscritos y diversas series de cuadernos de notas que, al parecer, constituían su principal herramienta de investigación junto a la pluma y el tintero. Una porción de este material se encuentra microfilmado, y está incluido en *Archive for history of quantum physics*. Varias docenas de veces he consultado los microfilms depositados en la *Biblioteca de Ciències* de la *Universitat Autònoma de Barcelona*, a cuyo personal no puedo dejar de agradecer su amabilidad y buena disposición.

Pero como hay material no microfilmado, y como los microfilms no siempre pueden leerse bien —de hecho, nunca—, hasta Leiden me he llegado un par de veces, y así, de paso, he caminado por las calles perpetuamente mojadas por las que paseó el que desde hace algunos años se ha convertido en mi compañero de viaje.

A la mala calidad de los microfilms debe añadirse la caligrafía que, aunque inteligible, es en muchas ocasiones descuidada, pues el destinatario de las anotaciones no era otro que su propio autor (nada se le puede recriminar a Ehrenfest). Y también, el idioma. Algo habrá que decir al respecto en esta introducción. La propuesta de Luis Navarro de realizar esta tesis venía totalmente condicionada por un requisito: tener unos conocimientos de alemán *aceptables*. Y a ello me puse. Como no es una lengua que pueda darse por mayoritariamente conocida por estos lares, presento traducidos al castellano todos los fragmentos citados de los que no existe otra versión que la alemana, y de los que sí existe, la transcribo. De hecho, además de en castellano, sólo hay citas en inglés, francés e italiano. Si no indico lo contrario, las traducciones son de mi responsabilidad. Las que provienen de un texto ruso son más bien resultado de un trabajo en equipo, formado por las pacientes, atentas y risueñas Olga Leontieva y Biélaya Javrova, y un servidor.

Respecto al criterio utilizado en las citas, conste que si he eliminado un fragmento intermedio, por superfluo o no pertinente en el contexto, añado los signos

(...). Si en una traducción hay una palabra cuyo sentido no acabo de captar, la escribo entre corchetes [] y en cursiva. Si no digo lo contrario, los énfasis (*cursivas*, <u>subrayados</u>) están en los originales. Por último, las referencias —siempre dentro de las citas— a fórmulas que yo ya he escrito anteriormente, están sustituidas por su referencia en esta tesis y aparecen también entre corchetes.

En el *Apéndice I* he incluido versiones completas en castellano de cuatro artículos de Ehrenfest *imprescindibles* de los que sólo hay publicada su versión original alemana. El resto —y aquéllos también— se encuentran reproducidos en su lengua original en *Collected scientific papers*, libro editado por Klein[6].

La notación de las traducciones es, si no digo lo contrario, la original. He intentado unificar en lo posible la mía, pero ya se entenderá que semejante tarea es poco menos que imposible. El tratar temas distintos y distintos autores, junto a la aspiración de mantener las notaciones originales, hace que seguir a rajatabla un criterio vaya en muchas ocasiones en menoscabo de la claridad.

En toda la tesis, cuando aparezca la abreviatura *cfr.* (así, en cursiva), téngase en cuenta que lo que le sigue —ya sea un número de nota al pie, de figura, de tabla, de capítulo o subapartado, de lo que sea— hay que buscarlo en esta misma tesis. Es decir, que las letras *cfr.* indican lo que podríamos llamar una referencia interna. Pero si bien *cfr.* siempre precede a etiquetas de elementos de esta tesis, no todas las referencias a elementos de esta tesis contienen *cfr.* La bibliografía se cita sin más por el apellido del autor o autores y el año de edición (aunque también en esto hay excepciones), ofreciéndose al final de la tesis una lista ordenada alfabéticamente de todas las fuentes que se han usado. Las ecuaciones también se citan, sin más, por su número. También las tablas y figuras, pero, al haberlas en poca cantidad, ello sólo se hará cuándo estén en el mismo subapartado en el que están citadas; en los demás casos se dará su número de página.

Respecto a códigos de otro tipo, creo que sólo hace falta decir que la cursiva la empleo, además de en el título de los libros, en el nombre de las revistas, en los énfasis de los fragmentos citados y cuando el significado de una palabra debe tomarse en un sentido laxo. Los signos 'comilla', lejos de significar literalidad —como sí indican las "comillas"—, pretenden sin más llamar la atención sobre el concepto que encierran. El aumento de espaciado es otra manera de enfatizar.

Y entremos, sin más preámbulos, en materia.

[6] KLEIN (1959a).

Índice

PARTE PRIMERA

1900 ~ 1912

PARTE SEGUNDA

1913 ~ 1918

PARTE PRIMERA

1900 ~1912

Pavel Sigmundovich Ehrenfest,
circa 1911.

Introducción

Cuando Ehrenfest leyó su tesis en la Universidad de Viena, en mayo de 1904, pocos podían pensar que una de sus contribuciones más celebradas pertenecería al ámbito de la teoría cuántica. Más que nada, porque a la sazón no había ninguna teoría con ese nombre. Aunque Planck había escrito los artículos hoy considerados fundacionales en 1900, no fue hasta 1905 cuando propiamente se inició el proceso que al cabo de los años vino a dar en la física cuántica primero, en la mecánica cuántica después.

También en 1905, Ehrenfest publicó su primer trabajo sobre la teoría de Planck de los procesos radiativos. En él, aludía a los 'elementos de energía' planckianos como a un artilugio de índole "formal". Debemos situar aquí el origen de una larga travesía que le condujo, a través de vías inexploradas que él mismo tuvo que abrir, a la hipótesis adiabática, que Einstein bautizaría en 1914, y que Ehrenfest enunciaría clara y completamente en 1916.

La primera etapa de este recorrido había culminado en 1911, en un soberbio artículo en el que Ehrenfest demostró, entre otros importantes resultados, la necesidad de introducir la discontinuidad en el tratamiento de la cavidad radiante, y distinguió nítidamente los 'elementos de energía' de Planck de los 'quanta de energía' de Einstein. Para ello echó mano de los invariantes adiabáticos de la cavidad. En esta monografía puede situarse algo así como el fin de la gestación de la hipótesis adiabática.

Antes de pasar ya a narrar los escarceos de Ehrenfest con la teoría de Planck describiré sumariamente el escenario en el que tuvieron lugar[1]. La aspiración de esta

[1] Dado el carácter sintético de las introducciones que prologan a cada una de las tres partes en que se ha dividido esta tesis, no aparecen en ellas referencias bibliográficas precisas. En su lugar, cito al principio algunos libros y artículos en los que se profundiza en los episodios aquí sólo esbozados. Para esta parte primera: GARBER (1976), HERMANN (1971), HUDSON (1989), JAMMER (1966), KANGRO (1976),

tesis es, al fin y al cabo, analizar la historia de la hipótesis adiabática de Ehrenfest. Por ello debe considerarse la breve exposición que sigue a continuación (y que igualmente antecede a las dos partes restantes de la tesis) siempre desde ese prisma. Toda historia es selección, y esa selección está supeditada siempre a unos intereses.

Huelga decir que el lector familiarizado con la historia de la teoría cuántica puede saltar directamente al *Capítulo 1*, pues nada nuevo va a encontrar aquí.

La radiación del cuerpo negro y los elementos de energía de Planck

El 19 de octubre de 1900, Max Planck presentó ante los miembros de la Sociedad Alemana de Física una nueva ley de radiación que recientes observaciones de Heinrich Rubens y Ferdinand Kurlbaum le habían llevado a conjeturar. Tras más de cinco años de investigación, Planck había elaborado una teoría de los procesos de emisión y absorción en la que los resonadores —partículas cargadas que efectuaban pequeños movimientos oscilatorios en torno a un punto de equilibrio— eran los responsables de la interacción entre la materia y la radiación, del intercambio energético entre ambos. Una de las aspiraciones iniciales de Planck era dar cuenta de la irreversibilidad de los procesos radiativos o, lo que es lo mismo, de la formación espontánea del estado de equilibrio. Por ello, tomó prestada alguna de las ideas que Boltzmann había introducido en el estudio de la irreversibilidad en los sistemas gaseosos.

Pero fue la justificación teórica de la nueva la ley —justificación que él mismo presentó en diciembre de 1900— lo que le obligó a echar mano de un método combinatorio de Boltzmann del que hasta entonces había prescindido. Para adaptar ese método, surgido en el contexto de los gases, a su modelo de la radiación térmica, Planck introdujo unos elementos energéticos de magnitud $h\nu$ que, a despecho de su intención original, se revelaron en lo sucesivo como elementos absolutamente insustituibles, resultando fallidas todas las intentonas que hubo de eliminarlos.

El hecho de que la discontinuidad apareciera por primera vez en el ámbito de la radiación térmica nos obliga a repasar someramente algunos de los resultados y conceptos con que se manejaban los primeros autores interesados en la teoría de complexiones de Planck (así se designa a veces la citada deducción combinatoria de 1900 en la que por primera vez aparecen los elementos de energía).

El estudio de la radiación térmica de un cuerpo, que es la debida a su calentamiento, venía siendo objeto de estudio desde la segunda mitad del siglo XIX.

KUHN (1980), MEHRA (1975), MEHRA & RECHENBERG (1982, vol. 1), NAVARRO (1990, 2002-2003) y SÁNCHEZ RON (2001).

Muchos de los primeros interesados querían analizar la radiación que llegaba desde el Sol. Gustav Kirchhoff, antecesor de Planck en la cátedra de física teórica de la Universidad de Berlín, formuló en 1859 una ley que postulaba la existencia del estado de equilibrio, lo que en cierto modo posibilitaba que pudiera considerarse la radiación térmica un sistema universal estudiable. Determinó la independencia del cociente entre el poder emisivo de un cuerpo $e_C(\lambda, T)$ (energía de la radiación emitida por unidad de tiempo y de superficie, de longitud de onda entre λ y $\lambda + d\lambda$; T es la temperatura) y su poder de absorción $a_C(\lambda, T)$ (razón entre la energía de la radiación absorbida y la de la incidente, de longitud de onda entre λ y $\lambda + d\lambda$) del tipo de material o de las características geométricas del cuerpo en cuestión

$$\frac{e_C(\lambda, T)}{a_C(\lambda, T)} = \phi(\lambda, T) \quad .$$

La ley de Kirchhoff, primera caracterización de la radiación térmica, establecía pues la universalidad de la función $\phi(\lambda, T)$. Kirchhoff también fue quien acuñó el término cuerpo negro, con el que se designa el caso límite en el cual

$$a_{CN}(\lambda, T) = 1 \quad ,$$

esto es, el caso en el que no se refleja radiación alguna y en el que por tanto se transforma toda la energía radiativa incidente en energía interna del material. Dicho en otras palabras, en un cuerpo negro toda la radiación saliente es radiación térmica. En virtud de la universalidad postulada por Kirchhoff, la radiación térmica se denomina radiación de cuerpo negro, pues la determinación de la forma del espectro de este último equivale a determinar la función $\phi(\lambda, T)$, común a todos los materiales. En algunas ocasiones este sistema también se conoce como cavidad radiante. Ello proviene en buena parte de la mejora introducida en el estudio experimental del cuerpo negro por Otto Lummer y Wilhelm Wien en 1895, basada en una proposición de Kirchhoff según la cual en toda cavidad térmicamente aislada con regiones absorbentes y emisoras arbitrarias se establece el mismo tipo de radiación que en un cuerpo negro. Esto puede entenderse mejor si se imagina una cavidad a la que se hace un pequeño agujero (*cfr. fig.* 1). La radiación observada a través de ese agujero se aproxima más a la de un cuerpo negro cuanto más diminuto sea aquél porque se puede considerar que si bien absorbe toda la radiación que le llega, la que por él sale no procede de ninguna reflexión interna, pues las paredes de la cavidad habrán absorbido los rayos incidentes en las sucesivas reflexiones. La radiación que salga por el orificio será debida exclusivamente a radiación emitida por las propias paredes, y dependerá entonces de λ y de T.

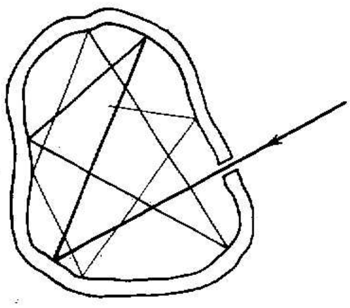


Fig. 1. Una cavidad radiante: independientemente del material de las paredes, puede considerarse que toda la radiación incidente en el orificio es absorbida, pues puede despreciarse el número de rayos que son reflejados en el interior y salen sin ser absorbidos en una de las múltiples reflexiones.

La revelación de algunas características generales de la función $\phi(\lambda, T)$ guió su determinación más precisa. Una de ellas fue inducida de observaciones experimentales por el físico austriaco Josef Stefan en 1879. Atañía a la intensidad de energía total E emitida por un cuerpo negro, y fue deducida teóricamente por Ludwig Boltzmann, en 1884, básicamente mediante la imposición del segundo principio de la termodinámica y la utilización del concepto de presión de radiación. Hoy en día esta ley se conoce como ley de Stefan-Boltzmann:

$$E = \sigma T^4$$

(σ es una constante universal). Boltzmann, había logrado antes relacionar la densidad espectral de energía radiante de una cavidad $\tilde{\rho}(\lambda,T)$ con la radiancia espectral del cuerpo negro $\phi(\lambda, T)$:

$$\tilde{\rho}(\lambda,T) = \frac{4\pi}{c}\phi(\lambda,T)$$

(c es, de aquí en adelante, la velocidad de la luz en el vacío). Wien propuso en 1893 una nueva restricción a la forma del espectro: cada longitud de onda *debía desplazarse* con la temperatura de manera que el producto entre una y otra permaneciera constante. Pocos años después empezó a utilizarse la expresión 'ley del desplazamiento' para este resultado, pero su aplicación se limitó al valor de λ correspondiente al máximo de la intensidad emitida:

$$\lambda_{\text{máx}} T = const.$$

Planck fue el primero que, en 1901, escribió la ley del desplazamiento de Wien en la forma:

$$\rho(\nu, T) = const. \nu^3 f\left(\frac{T}{\nu}\right)$$

(repárese en que las funciones $\tilde{\rho}(\lambda, T)$ y $\rho(\nu, T)$ no son la misma; al tratarse de densidades espectrales, lo que sí debe ser igual es $\tilde{\rho}(\lambda, T)d\lambda$ y $\rho(\nu, T)d\nu$). De esta ley aparecieron también deducciones teóricas (alguna, obra del mismo Wien), donde se usaban argumentos de diferentes disciplinas, como la termodinámica, la electrodinámica, etc.

Wien, de nuevo, fue quien propuso en 1896 una de las primeras leyes espectrales de radiación (con esta expresión me referiré a las leyes que describen la densidad de radiación en función, no sólo de la temperatura, sino también de la frecuencia) que gozó de éxito:

$$\rho(\nu, T) = const.\ \nu^3\, \mathrm{e}^{-\beta \frac{\nu}{T}}$$

(β es una constante). Esta ley de radiación tuvo un papel muy relevante en algunas de las contribuciones en las que los elementos de energía asomaron por primera vez. Pero si bien es cierto que fue generalmente aceptada como la descripción más precisa de las observaciones de que se disponía, la deducción teórica del propio Wien suscitó algunos recelos, como por ejemplo en Planck, quien cuestionó alguna de las suposiciones que contenía, presentando en 1899 una nueva deducción.

Pero una de las contribuciones más importantes de Planck al campo de la radiación térmica en aquellos últimos años del siglo XIX fue hallar la relación entre la distribución espectral $\rho(\nu, T)$ y la energía media de un resonador $U(\nu, T)$, como ya hemos dicho, elemento esencial en su teoría:

$$\rho(\nu, T) = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} U(\nu, T) \quad .$$

Este factor se escapó inicialmente de las garras cuánticas y, con el paso de los años, pasó a simbolizar la contradicción inherente a la nueva teoría (no será hasta 1924 cuando la intervención de Satyendranath Bose dé cuenta por fin de una manera unitaria —y exclusivamente cuántica— de este factor y de la energía media por oscilador). Lord Rayleigh, en los albores del siglo XX experto mundial en fenómenos ondulatorios, también lo dedujo, en 1900, pero considerando la densidad de modos propios de vibración de una cavidad en el intervalo $(\nu, \nu + d\nu)$:

$$N(\nu)d\nu = \frac{8\pi\nu^2}{c^3}d\nu \quad .$$

Lo presentó añadiéndole un factor exponencial para, de paso, proponer otra ley de radiación que a frecuencias altas (y/o bajas temperaturas; esto es, cuando $h\nu/\kappa T >> 1$) reproducía, en su opinión, lo medido en los laboratorios:

$$\rho(\nu, T) = A\nu^2 e^{-\frac{h\nu}{\kappa T}}$$

(A es una constante). En el otro límite, la ley correspondiente se obtenía a partir del teorema de equipartición de la energía entre los grados de libertad del sistema (κT para cada modo propio de la cavidad, donde κ es la constante universal de Boltzmann),

$$\rho(\nu, T) = \frac{8\pi\nu^2}{c^3}\kappa T \quad ,$$

ley que se conoce como ley de Rayleigh-Jeans, porque James H. Jeans corrigió la versión original de Rayleigh con el factor 8 en 1905. Además, Jeans la defendió a capa y espada como la única correcta, hasta 1910. La grave discrepancia de ésta con las observaciones le llevó incluso a cuestionar (y negar) que se diera de hecho el estado de equilibrio en los laboratorios, tratando de aportar una explicación. En 1913 anunció públicamente su retractación, pasando a defender la ley de Planck como la única que describía, efectivamente, el estado de equilibrio.

Sea como fuere, a finales de 1900, todo parecía indicar que la fórmula de Rayleigh-Jeans reproducía bien las observaciones a frecuencias bajas (y/o temperaturas altas) y la fórmula de Wien a frecuencias altas (y/o temperaturas bajas); también hay que tener en cuenta que por aquel entonces las técnicas experimentales se refinaban día tras día. Planck, en las averiguaciones a que antes me refería, iniciadas en 1895, partió, como la mayoría de los físicos del momento, de la ley de Stefan y de la ley del desplazamiento. A principios de 1900, dio cuenta de la ley de radiación de Wien en la que había de ser la entrega final de su serie de trabajos sobre radiación térmica. Pero en los meses siguientes los resultados de Rubens y Kurlbaum le obligaron a cambiar tanto la ley como su deducción. Data de 1900 la que todavía hoy se conoce como ley de radiación de Planck:

$$\rho(\nu,T)=\frac{8\pi\nu^2}{c^3}\frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{\kappa T}}-1} \quad .$$

En 1901 publicó en la prestigiosa revista *Annalen der Physik* una nueva entrega de la serie “Sobre los procesos de radiación irreversibles”, en la que presentaba la nueva demostración donde —remedando en cierto sentido los métodos ideados por Boltzmann— calculaba una expresión para la entropía de la radiación de la cavidad que le conducía a la distribución de frecuencias deseada, mediante la distribución de unos ‘elementos de energía’ entre los resonadores.

Fue de esta manera cómo, sin tener en absoluto la intención de presentar una propuesta revolucionaria, Planck introdujo la discretización, en paquetes de magnitud $h\nu$, de la energía de los resonadores. Será entonces en ese ámbito donde se producirán las primeras discusiones sobre lo cuántico, y no será hasta casi diez años después cuando el uso de la hipótesis cuántica se empiece a extender sistemáticamente al estudio de otros campos de la física.

Acogida de la hipótesis de Planck. Los quanta de energía de Einstein.

En 1905, Albert Einstein publicó el conmemoradísimo artículo en el que proponía considerar que la luz monocromática de baja densidad estuviera constituida por quanta de energía mutuamente independientes de valor $h\nu$. Justificó su propuesta estableciendo una analogía entre gases ideales materiales y radiación, a partir de las respectivas expresiones de la entropía. Para la radiación se sirvió de la ley de Wien, no de la de Planck (de ahí la baja densidad de la radiación; *cfr. fig.* 2.4/*pág.* 113). Logró explicar así ciertos fenómenos lumínicos como el efecto fotoeléctrico, la fotoluminiscencia y la ionización de gases por luz ultravioleta, de manera aparentemente sencilla.

Al parecer, en Einstein, el interés por la radiación de cuerpo negro surgió en el transcurso de sus propias investigaciones sobre mecánica estadística, y en particular sobre las fluctuaciones de la energía en el equilibrio térmico. No debe entenderse entonces este artículo de 1905 como una reacción a los trabajos de Planck.

En 1906, Einstein publicó otro artículo en el que confesaba que hasta entonces pensaba que sus quanta y la teoría de Planck eran incompatibles, pero que se había percatado recientemente de que la energía de los resonadores planckianos también estaba discretizada. Esta publicación de Einstein es la primera en la que se afirma que una distribución de pesos energéticos uniforme (sin discontinuidad alguna) conduce de manera inexorable a la ley de radiación de Rayleigh-Jeans. Y es que paulatinamente esta ley fue reconociéndose como la única compatible con las teorías vigentes. Pero además de no corresponderse con las observaciones, adolecía de otro grave problema: la energía total que implicaba (la suma de la energía de todas y cada una de las frecuencias) era ilimitada. Ehrenfest bautizaría —en 1911— esta nefasta consecuencia como catástrofe ultravioleta.

Einstein, en 1906, puso de manifiesto también por primera vez que era precisamente la hipótesis cuántica lo que posibilitaba esquivar la ley de Rayleigh-Jeans. Lorentz, en 1903, y Ehrenfest, en 1905, se habían limitado a señalar la peculiaridad del tratamiento probabilístico y combinatorio empleado por Planck, sin atribuirle la carga significativa que posteriormente adquiriría. Pero, ya en 1906, Ehrenfest advirtió que era precisamente la teoría de las complexiones presentada en la última versión de la teoría de Planck la que había permitido al catedrático de Berlín evitar la —aún por bautizar— catástrofe ultravioleta. También se encargó de denunciar la absoluta independencia de esta parte de la teoría con el resto, así como el fracaso del proyecto planckiano de dar cuenta de la irreversibilidad de los procesos radiativos, puesto que en última instancia los resonadores eran absolutamente incapaces de variar la distribución de frecuencias de la cavidad radiante.

Poco a poco la deducción cuántica de Planck fue captando la atención de otros físicos de más renombre que los jóvenes Einstein y Ehrenfest, en buena parte debido seguramente al afianzamiento de la ley de radiación. Johannes Stark, eminente experimental, fue uno de los poquísimos científicos de prestigio que aplicó las ideas de Planck a las explicaciones de sus descubrimientos, pero lo hizo sin distinguirlas de las de Einstein. En 1909 incluso trató de confeccionar una nueva teoría que hiciera compatible las ideas clásicas y la hipótesis de los quanta. Esta tentativa fue duramente criticada por sus colegas, y fue seguida de un posterior aislamiento de Stark, quien se apartó de las investigaciones cuánticas alrededor de 1912. Su nombre es recordado en el contexto de la física cuántica principalmente por su descubrimiento, en 1913, del desdoblamiento de las líneas espectrales provocado por un campo eléctrico.

Uno de los opositores más enconados a las teorías de Stark fue Arnold Sommerfeld, físico que hasta entonces se había mantenido al margen de la cuestión cuántica. Su entrada en los debates se considera de capital importancia, no sólo por la cantidad inmensa de aportaciones que a partir de entonces realizó, sino porque en torno suyo se fue creando uno de los grupos más productivos implicado en los episodios sucesivos: la escuela de Munich. Bajo su tutela trabajaron, por ejemplo, Peter

Debye, Max von Laue, Alfred Landé o Paul S. Epstein, primero, y Wolfgang Pauli o Werner Heisenberg, después. El primer gran hallazgo del grupo de Munich —hallazgo que significó su impulso definitivo— provino del campo de los rayos X, y su principal artífice fue al parecer von Laue. Se trata de lo que hoy se conoce como el descubrimiento de la difracción de los rayos X, esto es, como el descubrimiento del comportamiento ondulatorio de una radiación por entonces poco conocida.

Hendrik A. Lorentz, quizá el más reputado entre los físicos teóricos del momento, pronunció una conferencia en Roma en 1908 en la que demostraba una vez más, aunque ahora de manera contundente, la necesaria implicación que había entre las teorías hasta entonces vigentes y la ley de Rayleigh-Jeans. Sin embargo, Lorentz no pretendía con ello abdicar ante la fatalidad de asumir la hipótesis de la discontinuidad, sino que se posicionaba más bien del lado de Jeans, apelando al argumento que negaba el establecimiento de un verdadero estado de equilibrio. Rápidamente —a instancias de Wien, entre otros— rectificó, e hizo cambios drásticos en sus apreciaciones. Su entonces público posicionamiento y la claridad de la demostración de Roma contribuyeron, no sólo a llamar la atención de físicos hasta el momento ajenos a la cuestión cuántica, sino a dar más empaque y profundidad a los interrogantes formulados por los que, antes que él, ya habían reparado en el estatuto privilegiado de los elementos energéticos de Planck.

Por su parte, Einstein, presentó, en la octogésimo novena reunión de científicos alemanes —*Naturforscherversammlung*— que tuvo lugar en Salzburgo en setiembre de 1909, una posible vía de tanteo, de razonamiento, en la que echaba mano de una construcción imaginaria que consistía en un espejo con movimiento rectilíneo uniforme en la dirección perpendicular a su plano, inmerso en una cavidad con radiación y un gas ideal, y que sólo podía reflejar radiación con frecuencia dentro del intervalo $(\nu, \nu + d\nu)$. Einstein dedujo que para que se pudiera establecer un estado de equilibrio en un sistema semejante, era necesario que las fluctuaciones de la energía de la radiación fueran de la forma:

$$\overline{\varepsilon^2} = \left[h\nu\rho + \frac{c^3}{8\pi\nu^2}\rho^2 \right] d\nu \cdot V$$

(V es el volumen de la cavidad). Señaló la dispar naturaleza de los dos términos: el primero de un marcado carácter corpuscular y el segundo, ondulatorio. En otras palabras, a ojos de Einstein, esta expresión sugería que debían atribuirse a la radiación propiedades provenientes de ambos ámbitos. Pero esta idea de Einstein —cuya influencia en el posterior surgimiento del concepto de dualidad onda-corpúsculo parece que fue decisiva— tuvo un impacto inmediato más bien discreto.

El calor específico de los sólidos

Muy distinta suerte corrió la utilización de la energía media por resonador en el cálculo del calor específico de los sólidos que el mismo Einstein había presentado dos años antes. Con el modelo de sólido más simple posible (construido exclusivamente con osciladores armónicos de la misma frecuencia) pudo recuperar la tendencia del calor específico a desaparecer a bajas temperaturas. Más adelante, en 1912, Debye refinó el tratamiento de Einstein, al considerar el sólido como un medio continuo y utilizando como energía media de cada modo propio (de frecuencia ν) la expresión propuesta por Planck para cada uno de sus resonadores (de frecuencia ν). Simultáneamente, Max Born y Theodor von Kármán plantearon otra estrategia de ataque donde, en lugar de tratar el sólido como un medio continuo, tuvieron en cuenta su estructura cristalina; con el paso del tiempo este tratamiento se fue mostrando más atinado que el de Debye.

Corrían los primeros años de la segunda década del siglo XX, y estos trabajos deben considerarse, no sólo a la luz de los avatares propiamente cuánticos, sino también como secuelas del espectacular descubrimiento experimental que había tenido lugar en Munich en abril de 1911. Y es que dos importantes consecuencias se derivaban del resultado de las investigaciones publicadas por Max von Laue, Paul Knipping y Walter Friedrich: la naturaleza ondulatoria de la misteriosa radiación descubierta por Röntgen en 1895 y la estructura de red de los cristales. Dos hechos que se mostraron indesligables de un tratamiento cuántico, aunque en aquellos años ello no quisiera decir nada muy definido.

Pero en 1911 ya habían pasado cuatro años desde la inauguración del primer desvío, abierto por Einstein, hacia la región de los sólidos. En ese lapso de tiempo tuvo lugar un evento, en cierto modo también provocado por el trabajo de Einstein, al que debo referirme.

El congreso Solvay

Efectivamente, la relevancia de esta primera extensión de la hipótesis de Planck a los sistemas cristalinos no sólo cabe medirla por el éxito de la aplicación en sí misma, sino también porque de golpe involucró en las discusiones a varios científicos que hasta el momento se habían mantenido al margen de la cosa cuántica. Especialmente sonora fue la aparición de Walther Nernst, un experimental interesado en el comportamiento del calor específico. En 1909 citó por primera vez un artículo de Einstein, y desde entonces dedicó numerosos esfuerzos en su prestigioso laboratorio de Berlín a aportar datos esclarecedores —y alguna que otra propuesta teórica también— a las investigaciones en curso. Pero que se considere relevante su papel en la escena cuántica viene justificado porque se erigió en promotor del primer congreso Solvay, convenciendo al empresario belga Ernst Solvay de que corriera con todos los gastos de la convención. Este congreso, con motivo del cual se reunieron en Bruselas buena parte de los principales especialistas sobre los quanta, entre el 30 de octubre y el 3 de noviembre de 1911, fue seguido de una admisión bastante generalizada entre los físicos de la necesidad de introducir discontinuidades del estilo de las empleadas por Planck, en la estructura misma de la física, si bien es cierto que en los días del certamen el número de investigadores implicados en asuntos cuánticos estaba ya en claro ascenso. En cualquier caso, se trata del primer encuentro consagrado exclusivamente a debatir la hipótesis cuántica.

Planck presentó lo que suele designarse como su segunda teoría (ya presentada anteriormente en otros foros), la primera en que explicitaba y conscientemente introducía la discontinuidad, aunque sólo —eso sí— en los procesos de emisión. Sommerfeld contribuyó al congreso con su hipótesis de los quanta de acción, hipótesis con la que construyó una explicación para algunos fenómenos lumínicos, como el efecto fotoeléctrico, la producción de rayos X o rayos γ, y tratando con ello de hacer compatibles los nuevos descubrimientos con la electrodinámica. Einstein expuso su teoría del calor específico de los sólidos, apuntando además nuevas líneas de investigación posibles, pues las mediciones del equipo de Nernst mostraban que a bajas temperaturas la fórmula de Einstein de 1907 no proporcionaba buenos resultados. El propio Nernst propuso una fórmula empírica para ajustar los datos (recordemos que no será hasta el año siguiente cuando Debye, Born y von Kármán precisen la teoría de Einstein).

El francés Paul Langevin expuso sus investigaciones sobre teoría cinética del magnetismo, en las que había incorporado la constante de Planck h. También acudieron al congreso experimentales de la talla de Emil Warburg y Heinrich Rubens, así como Heike Kamerlingh-Onnes, quien disertó acerca del fenómeno de la superconductividad, haciendo una leve alusión a la cuantización. El resto de ponentes fueron Jean Perrin (quien defendió las evidencias de la naturaleza corpuscular de la materia), Martin Knudsen (portavoz de la teoría cinética de los gases ordinaria), Lorentz y Jeans. Estos últimos se dedicaron a sacar todas las consecuencias e implicaciones posibles de las teorías establecidas hasta la fecha (teorías hoy denominadas clásicas). Si bien el primero hacía al menos dos años que había manifestado su intención de admitir los elementos de energía planckianos, Jeans aún no se había decidido totalmente a ello; no obstante, ya no defendía la ley de radiación de Rayleigh-Jeans como la única aceptable.

Tras prácticamente todas las ponencias, tuvieron lugar animados debates (los artículos habían sido repartidos con anterioridad a los asistentes), en los que participaron también físicos que no presentaron comunicación alguna, como Marie Curie, Fritz Hasenöhrl o Henri Poincaré.

La necesidad de la discontinuidad

Poincaré, ilustre invitado, se enteró en este encuentro de la vigencia de estas cuestiones, a las que según parece había permanecido hasta entonces ajeno. La invitación, pues, en su caso, no atendía a sus anteriores contribuciones en el campo de la teoría cuántica, sino más bien a que su gran fama como físico y matemático permitía augurar a los organizadores debates de nivel. Puede comprobarse en las actas que no se equivocaron. Pero más decisiva aún fue la tarea que emprendió inmediatamente después, y que dio frutos en el cambio de año: en enero de 1912 publicó en *Journal de Physique* una demostración de la inevitabilidad de la discontinuidad, cerrando así para muchos la primera etapa del nacimiento de la teoría cuántica, ya que por fin había demostrado rigurosamente un resultado del que hacía más de un lustro muchos creían hallar manifestaciones por doquier, a saber, la ley de Planck no podía obtenerse sin introducir algún tipo de discontinuidad.

A partir del estudio de un sistema formado por un oscilador (átomo) y un resonador unidimensionales, Poincaré demostró que la ley de Planck sólo podía obtenerse haciendo una asignación discreta de pesos estadísticos a valores de la energía múltiplos de una cierta cantidad ε. Además, tuviera la forma que tuviera la ley de radiación, el cero de energías debía poseer un peso particular asociado si se quería evitar la catástrofe ultravioleta (Poincaré no la denominaba así). Y es que la finitud de la energía exigía —en el sistema de la cavidad radiante— la introducción de al menos una discontinuidad. En octubre de 1911, Ehrenfest había publicado un artículo que contenía esos y otros resultados (como por ejemplo la justificación del valor del quanta, $h\nu$). Pero aunque se publicó semanas antes del congreso Solvay y en la revista alemana tal vez de más prestigio, su trabajo no mereció atención alguna (*cfr*. 2.6).

La reputación de Poincaré logró diseminar la importancia de los nuevos descubrimientos más allá de los países de habla germana. Por ejemplo, en 1913, en un congreso celebrado en Birmingham, los físicos británicos también certificaron la necesidad perentoria de dejar entrar a los elementos de energía en el templo de la física. El propio Jeans, que originalmente defendía argumentos de otra índole (de corte más empírico), renegó de su postura poco después de la aparición del trabajo de Poincaré —a quien citará repetidamente como autor de la demostración de la necesidad de introducir la discontinuidad— en un tratado sobre teoría cuántica que escribirá poco después.

La teoría cuántica, tras Solvay, ya se había convertido en una de las preocupaciones principales de los físicos teóricos y experimentales, y el sistema de la cavidad radiante había dejado de ser el único terreno en el que tenían lugar los primeros ensayos con la discontinuidad. En 1911 el número de artículos relacionados con la teoría cuántica no dedicados al cuerpo negro ya superaba a los que sí lo estaban. La discontinuidad empezaba a enredarse gradualmente entre las diversas ramas de la física.

Ehrenfest, a su vez, había completado en 1911 un brillante análisis comparativo de la teoría de la radiación de Planck y la hipótesis de los quanta de Einstein, habiendo puesto así las bases que le permitirán levantar el andamiaje desde el que en 1916 desplegará su hipótesis adiabática. En el terreno académico, el límite temporal de esta primera parte de la tesis coincide prácticamente con un cambio radical en la vida profesional de Ehrenfest. Deja de estar sin empleo e instalado en San Petersburgo, muy lejos de las universidades más ilustres, para pasar a ocupar el puesto de Lorentz en la Universidad de Leiden. Allí se desplazará junto a Tatiana, sus dos hijas, Tanitschka y Galinka, la *baba* Sonya y una niñera, en octubre de 1912.

1

Crítica de la teoría de Planck *1905-1907*

Paul Ehrenfest, nacido en Viena en 1880, inició sus estudios universitarios en el Instituto de Tecnología de Viena en 1899, donde recibió principalmente lecciones de química y matemáticas[1]. Al parecer, unas lecciones sobre la teoría mecánica del calor que Boltzmann dictó en el curso 1900-1901 en la Universidad de Viena y a las que Ehrenfest asistió, le ganaron definitivamente para la física.

Aunque es innegable que —sobre todo en sus primeros años como investigador— sintió especial predilección por la disciplina en la que Boltzmann tanto había destacado, el interés de Ehrenfest nunca se restringió a unas pocas subdisciplinas. Por ejemplo, hasta 1912, publicó artículos sobre termodinámica, mecánica, mecánica estadística, análisis matemático, óptica, electromagnetismo, teoría cuántica y relatividad. Su tesis doctoral, leída en 1904, versaba sobre una generalización de la mecánica de Hertz que trataba de adaptarla al estudio del movimiento de un sólido rígido en un fluido[2]. En su libro de mecánica, publicado en 1894, Heinrich Hertz había presentado una nueva manera de estructurar los principios fundamentales prescindiendo, por ejemplo, del concepto de fuerza. Boltzmann, director de tesis de Ehrenfest, se había sentido fuertemente atraído por esta nueva formulación.

Martin J. Klein y Thomas S. Kuhn, los autores que más han profundizado en el estudio de la obra de Ehrenfest, han insistido mucho en el marcado carácter mecanicista de las primeras contribuciones del joven vienés a la naciente teoría cuántica[3]. Hay que recordar, sin embargo, que a principios del siglo XX la mecánica seguía siendo en general la disciplina reina, la abanderada de la física, y que al mismo tiempo el empleo de los métodos estadísticos —uno de cuyos pilares era la mecánica hamiltoniana— se iba extendiendo día tras día. No creo pues que la posición inicial de Ehrenfest represente en este sentido un caso peculiar, excepción hecha de su afinidad por los métodos estadísticos. Esto no significa que, debido a las enseñanzas de Boltzmann y a su propia habilidad, no dominara la mecánica con más destreza de lo que era habitual. Muchos años después de formulada la hipótesis adiabática, Epstein afirmaría que en los primeros episodios de la teoría cuántica, aparte de Hasenhörl y Ehrenfest, nadie más conocía las transformaciones adiabáticas, y que muchos físicos supieron de su existencia precisamente al ser introducidas por este último[4].

---

[1] La fuente principal de los datos biográficos que siguen es la obra de Klein: KLEIN (1985). También, pero en menos ocasiones, he acudido a la biografía escrita por Frenkel: FRENKEL (1971).

[2] La tesis puede consultarse en KLEIN (1959a), 1-76.

[3] KLEIN (1985), 217-263, y KUHN (1980), 181-200.

[4] Entrevista de Heilbron a Epstein, 26 de mayo, 1962. Trascripción en *AHQP*, microf. AHQP/OHI-2.

La primera contribución de Ehrenfest que incluiré entre los trabajos que jalonaron su camino hasta la formulación de la hipótesis adiabática data de 1905 —el mismo año en el que Einstein publicó su hoy célebre artículo sobre los quanta de energía— y consiste en una crítica de la teoría que Planck había publicado entre 1897 y 1900, en el seno de la cual surgió la hipótesis cuántica.

En 1906 publicó otro escrito crítico referido nuevamente a la teoría de Planck, y más en concreto al mecanismo con el que en ella se explicaba el origen del estado de equilibrio. Ehrenfest denunció el fracaso de las teorías vigentes en la obtención de la ley de radiación de Planck.

En la misma revista, y antecediendo a este artículo, Ehrenfest publicó una objeción dirigida a Jeans con motivo de un trabajo en que éste se proponía aportar argumentos en contra de la necesidad de admitir una nueva constante universal, como proponía Planck. La respuesta de Jeans provocó una nueva reacción de Ehrenfest, más airada que la primera, y que ya no obtuvo contestación.

Poco después, los Ehrenfest, casados desde diciembre de 1904, se trasladaron a Gotinga, desde donde se mudaron a San Petersburgo antes de que acabara el año 1907. Allí, Paul y Tatiana establecieron nuevas amistades, e iniciaron nuevas investigaciones.

1.1 Las primeras contribuciones de Ehrenfest a la teoría cuántica

Parece ser que Ehrenfest tuvo el primer contacto con la teoría de Planck en la primavera de 1903, en el transcurso de un viaje de estudios que realizó en compañía de su amigo Walther Ritz a Leiden, en el que asistieron a las clases de física teórica impartidas por Lorentz, uno de los físicos más admirados del momento. De esa época datan numerosas anotaciones de sus cuadernos de notas personales sobre la teoría del electrón, y de después del verano, algunas otras sobre “radiación negra”[5]. Pero todavía se trata de notas aisladas, y no será hasta la primavera de 1905 cuando la teoría de Planck pase a ocupar un puesto preeminente en las reflexiones que Ehrenfest plasmaba en sus cuadernos.

Sobre el condicionamiento que la personalidad de Lorentz pudo ocasionar en la primera percepción de Ehrenfest de la teoría de Planck, ya han escrito lo suficiente tanto Klein como Kuhn[6]. En su primera contribución, la reminiscencia de su preceptor cuántico es explícita.

---

[5] Por ejemplo: anotación 224 y ss., abril, 1903, ENB:1-1, anotación 295, 7 de mayo, 1903, ENB:1-1, y anotaciones 361 y 542, junio y 19 de octubre, 1903, ENB:1-2. En *EA*, microf. AHQP/EHR-1.

[6] KLEIN (1985), 217-240, y KUHN (1980), 163-200.

Según Klein, Lorentz fue el primer físico teórico que citó la fórmula de Planck[7]. Y lo hizo en un artículo en que consideraba el nuevo sistema de unidades naturales propuesto por Planck tras la aparición de la constante *h*. En ese trabajo y en otro posterior, Lorentz trató de fundamentar el origen de la radiación en el movimiento de los electrones[8]. Más adelante, en 1903, analizó la emisión y absorción a longitudes de onda largas en términos de su teoría del electrón, obteniendo una ley de radiación que coincidía con la de Rayleigh-Jeans[9]. En esos trabajos, el egregio físico holandés dictaminaba el fracaso de la empresa de Planck, pues según sus apreciaciones no daba cuenta del proceso físico mediante el que se redistribuía la energía de la cavidad radiante[10]:

> As to the partition of energy between the vibrations of the resonators and the molecular motions in the body, PLANCK has not endeavoured to give an idea of the processes by which it takes place. He has used other modes of reasoning, of which I shall only mention one, which is to be found in his later papers on the subject and which consists in the determination of that distribution of energy that is to be considered as the most probable. I shall not here discuss the way in which the notion of probability is introduced in PLANCK's theory and which is not the only one that may be chosen.

Lorentz se refiere a la deducción combinatoria en la que Planck introdujo la cuantización. Prosigue así:

> It will suffice to mention an assumption that is made about the quantities of energy that may be gained or lost by the resonators. These quantities are supposed to be made up of a certain number of *finite* portions, whose amount is fixed for every resonator; according to PLANCK, the energy that is stored up in a resonator cannot increase or diminish by gradual changes, but only by whole "units of energy", as we may call the portions we have just spoken of.

Así, vemos que Lorentz no consideraba que Planck hubiera aplicado el empaquetamiento energético a la radiación misma, sino sólo a los intercambios que tenían lugar entre ella y la materia.

---

[7] KLEIN (1985), 230.
[8] LORENTZ (1901a y 1901b).
[9] LORENTZ (1903).
[10] *Ibíd.*, 668.

1.1.1 De la irreversibilidad

En noviembre de 1905, Boltzmann presentó en la Academia de Ciencias de Viena el trabajo de Ehrenfest titulado "Sobre las suposiciones físicas de la teoría de Planck de los procesos radiativos irreversibles"[11]. En él, Ehrenfest denunciaba la inoperancia del mecanismo ideado por Planck para originar el estado de equilibrio en la cavidad radiante, pero se centraba en el hecho de que ese estado no viniera unívocamente determinado. En la argumentación, la ley de radiación de Planck no aparecía, y en este artículo Ehrenfest se refiere incluso a la antigua deducción de Planck de la ley de radiación de Wien. En la parte final, advierte que la demostración de la nueva ley, basada en la teoría de complexiones, es del todo ajena a la teoría anteriormente construida por Planck.

Planck había publicado su primer trabajo sobre resonadores en 1895, y en 1897 inició una serie de cinco dedicada a los "procesos radiativos irreversibles". En esta serie, y tras una polémica mantenida con Boltzmann, Planck fue adoptando —en las últimas entregas, de 1898 y 1899— un enfoque cada vez más estadístico. En 1900 publicó en *Annalen* lo que venía a ser un compendio de los resultados obtenidos, donde reconocía su deuda a Boltzmann y admitía que la ley de distribución de frecuencias (a la sazón la de Wien) o, más precisamente, la expresión de la entropía de la que ésta se deducía, no venía determinada, en su teoría, de manera unívoca[12].

En marzo del mismo año presentó una nueva demostración con la que pretendía llenar ese hueco[13]. Poco después, en verano, se publicó el resultado de unas recientes observaciones que cuestionaban seriamente la idoneidad de la ley de radiación de Wien para largas longitudes de onda y, en octubre, Planck hizo pública por primera vez su *propia* ley de radiación, ajustada a los nuevos datos[14]. La justificó teóricamente ante los miembros de la Sociedad Alemana de Física en diciembre, recurriendo a la relación que Boltzmann había establecido entre la entropía S y la probabilidad de un microestado W, pero siendo él el primero en escribir explícitamente la relación[15]:

$$S = \kappa \log W$$

(κ la constante de Boltzmann).

---

[11] EHRENFEST (1905).
[12] PLANCK (1900a).
[13] PLANCK (1900b).
[14] PLANCK (1900c).
[15] PLANCK (1900d).

Todo ello apareció recogido en un nuevo artículo en *Annalen*, en enero de 1901[16]. Finalmente, en octubre, Planck aún publicó otro trabajo, que presentó como un apéndice de la serie sobre los procesos radiativos irreversibles antes mencionada, en el que incluyó los nuevos resultados sin dar por refutados sus logros anteriores, y en el que reconoció nuevamente que su teoría no explicaba la necesaria univocidad de la función que caracterizaba el equilibrio[17].

Ehrenfest, en su artículo, no remitió a las ponencias leídas por Planck en la Sociedad Alemana, sino a los trabajos escritos para *Annalen*: los dos inmediatamente anteriores a la revelación de la nueva ley, y los dos inmediatamente posteriores[18]. De ellos reproduce largos fragmentos en los que, según él, están contenidos los fundamentos de la teoría de Planck.

En este su primer artículo sobre el cuerpo negro, Ehrenfest intenta sacar partido de un tratamiento dimensional con el que Lorentz había considerado generalizar las leyes termodinámicas a sistemas "imaginarios". Pretende con ello arrojar nueva luz sobre las presuposiciones que contiene la teoría de Planck.

Uno de los puntos más delicados de la investigación planckiana —si no el que más— era la determinación de la función entropía electromagnética, designada por Ehrenfest con la letra griega Σ. Una determinación unívoca de la energía total (o la temperatura) a partir de la distribución espectral, o viceversa, sólo puede garantizarse si la función Σ

1) aumenta o se mantiene constante en todos los estados de radiación negra posibles, y si
2) es constante para una energía total dada solamente cuando el estado estacionario alcanzado es uno cuya distribución espectral viene determinada unívocamente por la energía.

Planck había logrado demostrar la primera condición utilizando un método análogo al teorema *H* para los gases, pero la segunda —que en el caso de Boltzmann implicaba la unicidad de la distribución de velocidades de Maxwell-Boltzmann— había quedado sin justificar, lo que —siempre según Ehrenfest— significaba que en la teoría del insigne catedrático de Berlín había infinitos estados radiativos

1) con la misma energía,

[16] PLANCK (1901a).
[17] PLANCK (1901b).
[18] PLANCK (1900a, 1900b, 1901a y 1901b).

2) que eran "naturales",
3) que eran estacionarios (Σ no aumentaba) y
4) que poseían distribuciones espectrales distintas.

Ehrenfest se encargó de poner en evidencia las diferencias manifiestas entre el comportamiento de lo que Planck denomina "entropía electromagnética del sistema" en su modelo, y la entropía termodinámica de un sistema aislado: esta última crece hasta que se llega a un estado en el que las magnitudes observables (por ejemplo, la presión, la temperatura y la distribución espectral de la radiación) vienen completamente determinadas por la energía total del sistema y son únicas. Ciertamente, la función Σ deja de crecer bajo unas determinadas condiciones, pero ello no obsta para que haya una infinidad de estados estacionarios finales compatibles con la misma energía total.

En este artículo encontramos una demostración, articulada sobre argumentos dimensionales, de la falta de univocidad del estado de equilibrio inherente a la teoría de Planck, defecto imputable tanto a la versión primitiva (que culmina en la ley de radiación de Wien) como a la postrera (que justifica la de Planck). Ehrenfest denomina Σ_I y Σ_{II} a las entropías correspondientes a las radiaciones de Wien y de Planck, y advierte que la expresión Σ_{II} también se encuentra deducida mediante métodos combinatorios en un trabajo posterior de Planck que de momento no se detendrá a comentar. Muestra que no es posible decidir cuál de las dos expresiones, Σ_I o Σ_{II}, es la auténtica entropía.

Sea un sistema de osciladores en una cavidad que se encuentra en un estado radiativo Z, de equilibrio, del que puede decirse que

• se compone de radiación natural,
• que en él tanto Σ_I como Σ_{II} no aumentan,
• que tiene energía total E_1 ,
• que tiene densidad de radiación Δ_1 y
• cuya distribución espectral es $s_1 = \varphi(\lambda)$.

Considérense ahora los procesos que determinan los cambios de los campos y las oscilaciones de los resonadores. Vienen regidos por

• las ecuaciones de Maxwell,
• las condiciones de contorno y
• las ecuaciones de oscilación de los resonadores.

Ehrenfest señala que los tres grupos de ecuaciones son linealmente homogéneas con el campo eléctrico ($\mathfrak{E}$), el campo magnético ($\mathfrak{H}$), el vector de oscilación de un resonador (f) —esto es, su momento dipolar—, así como con sus respectivas derivadas espaciales y temporales. En virtud de ello, si una serie de procesos se rige efectivamente por estas ecuaciones, se pueden obtener inmediatamente infinitas series que también lo hagan, con solo variar las tres magnitudes en la misma proporción, $1:m^2$, donde m es constante respecto del espacio y del tiempo (y no puede ser demasiado grande porque entonces habría que demostrar nuevamente la vigencia de ciertas estimaciones de la teoría de Planck). En definitiva, los nuevos valores vendrían dados por los originales a través de la relación:

$$\mathfrak{E}'(x,y,z,t)=m^2\ \mathfrak{E}(x',y',z',t)$$
$$\mathfrak{H}'(x,y,z,t)=m^2\mathfrak{H}(x',y',z',t)$$
$$f_i'(t)=m^2\ f_i(t)\quad .$$

Por otro lado, Ehrenfest define un nuevo estado Z_1' :

• compuesto de radiación natural,
• en el que tanto Σ_I como Σ_{II} no aumentan,
• que tiene energía total $E_1' = m^4 E_1$,
• que tiene densidad de radiación $\Delta_1' = m^4\Delta_1$ y que
• tiene una distribución espectral $s_1' = m^4\varphi(\lambda)$.

Define a continuación otro estado radiativo (un tercero), distinto de Z_1 y Z_1', que denomina Z_2. Tiene las siguientes propiedades:

• se compone de radiación natural,
• es estacionario (Σ_I y Σ_{II} son constantes en el tiempo),
• su densidad de radiación es $\Delta_2 = \Delta_1' = m^4\Delta_1$,
• su distribución espectral viene determinada por Δ_2, y es $s_2 = \psi(\lambda)$.

(Ehrenfest no incluye —seguramente por descuido— la energía total, que es $E_2 = E_1' = m^4 E_1$). Al comparar los estados Z_1' y Z_2 observamos que ambos tienen la misma densidad de radiación, ambos son naturales, y ambos son estacionarios. Pero en lo que respecta a las distribuciones espectrales, pueden ocurrir dos cosas:

1) $s_1' = s_2$ o, lo que es lo mismo, $m^4 \varphi(\lambda) = \psi(\lambda)$, puesto que la densidad de radiación determina totalmente los estados estacionarios. ¿Cuál es entonces el problema? Que esto contradeciría la ley del desplazamiento de Wien: la longitud de onda de máxima radiación ha de ser igual para densidades de radiación iguales. En estos dos casos no pueden coincidir, puesto que la $\lambda_{máx}$ para la que $\varphi(\lambda)$ es máxima corresponde a la de Z_1 (o sea, Δ_1), y $m^4 \varphi(\lambda)$ se hace máxima en el mismo sitio. Dado que $\Delta_2 \neq \Delta_1$, $\psi(\lambda)$ ha de tener forzosamente el máximo en un valor distinto.

2) Para una densidad de radiación dada, la distribución espectral que proporciona el modelo de Planck no es única si sólo exigimos que la radiación sea natural y el estado estacionario.

Hasta aquí el razonamiento de Ehrenfest, que pone al descubierto que la teoría de Planck no puede recuperar la ley de distribución de equilibrio y la ley del desplazamiento sin incurrir en contradicción.

El apartado que pone fin al artículo lleva la huella que dejó en Ehrenfest su cicerone en la teoría del cuerpo negro[19]:

> Nos parece que si se quiere conseguir una relación unívoca entre la temperatura y la cavidad radiante, es casi inevitable considerar una teoría como la de Lorentz, basada en la emisión y la absorción de radiación térmica de longitud de onda larga considerando la influencia de la cinética molecular.

En un apéndice añadido al trabajo ya concluido, Ehrenfest señaló que ya en 1902, el físico británico Samuel H. Burbury había advertido que la tercera condición —la primera era la de la radiación natural y la segunda la de que Σ no debía aumentar—, necesaria para determinar la entropía, era un "cuerpo extraño" en la teoría de Planck[20].

El estudio de Ehrenfest denuncia graves carencias en el modelo planckiano. Sólo con oscilaciones amortiguadas, éter y radiación natural es imposible obtener para la radiación un resultado análogo al teorema H de Boltzmann para los gases. Para solventar esto habría que introducir en la teoría nuevas variables o parámetros o ecuaciones. Esta salida es precisamente la que le propuso Planck a Ehrenfest en una carta fechada el 6 de julio de 1905 donde decía responder a una carta del día 1 (carta que no he localizado)[21]:

---

[19] EHRENFEST (1905). En KLEIN (1959a), 100.

[20] BURBURY (1902).

[21] Carta de Planck a Ehrenfest, 6 de julio, 1905. En KUHN (1980), 160.

> 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 $\mathrm{div}E$, 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 $E'=m^2E,\ H'=m^2H,\ f'=m^2f$ es imposible.
>
> Se me antoja posible que este supuesto (la existencia de un cuanto elemental de electricidad) 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.

Es de suponer que Ehrenfest le había enviado un amplio resumen del resultado que presentó en la academia vienesa unos meses después. En esa misma carta, Planck reconocía la desconexión existente entre las diferentes partes de su teoría:

> ... estoy completamente de acuerdo con su tesis principal. La teoría de los resonadores (incluida la hipótesis de la radiación natural) no basta para derivar [deducir] 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 dichos.

De la reacción de Ehrenfest no sabemos nada —dejando de lado el hecho de que publicó su trabajo en una forma que debió de ser muy similar a la de la carta que envió a Planck—, excepto lo que anotó seguramente durante ese mismo mes de julio[22]:

> [¿] Puede creer seriamente que la magnitud de la carga electrónica puede hacer por sí sola que un cuanto preestablecido de energía total sea sacudido de una manera determinada [?] —Tratar de probar lo contrario.

Así que Ehrenfest se propuso demostrar que la magnitud de la carga electrónica no podía ser la responsable de la cuantización. La argumentación de Planck no le había parecido muy convincente.

[22] *Ibíd*., 182-183.

1.1.1.1 De la hipótesis cuántica de Planck

En este trabajo, Ehrenfest apenas hizo mención a la por entonces aún por bautizar hipótesis cuántica. Dedicó sólo un apartado a la nueva formulación de Planck en la que éste había reproducido —o mejor dicho, adaptado— el tratamiento hecho por Boltzmann en 1877, donde éste suponía que todos los estados del sistema eran equiprobables, para hallar luego el estado de equilibrio con la ayuda de la magnitud *H* (la entropía con el signo cambiado), que tenía una propiedad maximal, esto es, que en el estado de equilibrio adoptaba un valor extremo[23]. Es así cómo Planck suplió la falta de una teoría que fijara de forma unívoca la distribución espectral. Ehrenfest, sin querer profundizar en esta cuestión, se limitó a precisar las hipótesis nuevas introducidas por Planck:

1) equiprobabilidad de las distribuciones de energía sobre los resonadores y
2) empaquetamiento de la energía radiante de diferentes colores en porciones de magnitud

$$E_{\nu} = \nu \cdot 6{,}55 \cdot 10^{-27}\ erg \cdot s \quad .$$

Destacó también la similitud de la primera hipótesis con la adoptada por Boltzmann, al tiempo que admitía no encontrar un equivalente para la segunda[24]:

> La hipótesis (1) tiene su análoga en la teoría de Boltzmann. La hipótesis (2), que en su forma actual es patente que sólo tiene una intención formal, requiere todavía una posterior reducción. Hasta donde yo soy capaz de ver, la teoría de Boltzmann carece de una análoga para ella.

Ehrenfest toma pues la cuantización de Planck como si de un artilugio matemático carente de significado físico se tratara. Cierra el artículo confiando volver a discutir en el futuro las nuevas hipótesis introducidas por Planck.

1.1.2 De la inoperancia de los resonadores

Aunque el interés de Ehrenfest por los trabajos y planteamientos de Lorentz no decayó (así puede deducirse, por ejemplo, de una carta en la que le adjuntaba una minuciosa serie de cuestiones acerca de su libro *Teoría de los fenómenos*

---

[23] Ehrenfest remite a PLANCK (1901a). Sin embargo, Planck publicó este cálculo por primera vez en las actas de la Sociedad Alemana de Física: PLANCK (1900d).

[24] EHRENFEST (1905). En KLEIN (1959a), 100.

electromagnéticos en los cuerpos en movimiento, en mayo de 1906)[25], poco a poco la impronta del holandés fue desapareciendo de sus contribuciones.

En verano de 1906, publicó en *Physikalische Zeitschrift*, prestigiosa revista alemana, dos nuevos artículos sobre la teoría de la radiación. El primero, una objeción a un cálculo de Jeans, desencadenó un posterior intercambio de réplicas entre ambos autores, que analizaré en el apartado siguiente. El segundo, firmado el 28 de junio, llevaba por título "Sobre la teoría de la radiación de Planck"[26].

Según lo presenta Ehrenfest, se trata de un anticipo de un trabajo más largo en el que tiene previsto exponer un análisis más minucioso. En esta ocasión, básicamente considera dos cuestiones: la incapacidad del modelo de resonadores de modificar la distribución espectral, y la teoría de complexiones, gracias a la cual Planck había llegado a la expresión de la entropía correspondiente a la ley de radiación que lleva su nombre. Cumple así la promesa de dedicar un trabajo a comentar la novedad que Planck incluyó en su teoría y que significaba la existencia de un "cuerpo extraño" inserto en ella.

En el párrafo introductorio cita un fragmento de *Vorlesungen über die Theorie der Wärmestrahlung*, monografía de Planck de recientísima aparición[27]. En este libro —que se haría muy popular entre los físicos—, Planck había reunido prácticamente todos los resultados que había ido obteniendo en el campo de la radiación térmica. Así, aparte de la sistematicidad y alguna que otra cuestión no primordial, apenas contenía nada que no hubiera dicho su autor en anteriores publicaciones.

Ehrenfest se centra primero en la demostración teórica de la ley de Kirchhoff presentada por Planck. A pesar de que éste procede, en *Vorlesungen*, realizando complejos cálculos para estudiar si un sistema de resonadores puede o no variar la distribución espectral de la radiación de la cavidad, Ehrenfest anuncia que mostrará de una manera casi esquemática que tal sistema de resonadores no puede modificar dicha distribución (como de hecho reconocía el propio Planck en el párrafo final de su libro).

A partir de un planteamiento más cercano al uso de los modos propios seguido tanto por Rayleigh como por Jeans, Ehrenfest evidencia que en la teoría de Planck:

- la distribución inicial de frecuencias no se ve modificada por la presencia de los resonadores y que

[25] Carta de Ehrenfest a Lorentz, 2 de abril, 1906. En *AHQP*, microf. AHQP/LTZ-3.
[26] EHRENFEST (1906b).
[27] PLANCK (1906).

- la emisión y la absorción compensan sólo la magnitud y dirección de las intensidades y polarizaciones de cada uno de los colores por separado antes de que se alcance el estado estacionario.

Es decir, que la radiación abandonada a sí misma en una cavidad descrita por la teoría de Planck no se vuelve negra, sino totalmente desordenada. Y dicho en otras palabras: el efecto de los resonadores planckianos es el mismo que el de una cavidad vacía totalmente reflectante que contiene un único punto que refleja de forma difusa pero en la que no hay ni un solo resonador.

Un poco a la manera en que Josef Loschmidt y Ernst Zermelo habían formulado sendas paradojas a propósito de los intentos de deducir la irreversibilidad inherente a los procesos termodinámicos a partir de mecanismos reversibles, Ehrenfest argumenta, sin recurrir a cálculos, las afirmaciones precedentes. Se sirve de un resultado que el propio Planck ya había presentado en su libro: en una cavidad difusora o totalmente reflectante en la que sólo haya éter, cualquier proceso radiativo puede pensarse como una determinada superposición de las vibraciones propias de la cavidad, en la que permanecen constantes las fases y amplitudes mientras el sistema siga aislado. Según Ehrenfest, esta propiedad también es atribuible al modelo de Planck, pues los resonadores se rigen por ecuaciones homogéneas, comportándose así como varillas perfectamente conductoras o como dieléctricos (elegidos adecuadamente). O sea, que su efecto en el espectro de frecuencias es nulo.

Este resultado era tan significativo como a primera vista sorprendente, pues sería de esperar que los resonadores convirtieran, por ejemplo, radiación monocromática en radiación distribuida continuamente a lo largo de todo el espectro. Pero los resonadores de Planck sólo interaccionaban con radiación de frecuencia infinitamente próxima a la que les era propia, siendo con ello incapaces de alterar la distribución de frecuencias de la cavidad. No podía entonces alcanzarse la "estabilidad absoluta", o sea, el estado de equilibrio que proclamaba la ley de Kirchhoff. Ehrenfest ilustró esto mediante un sistema análogo a los resonadores planckianos, pero propio de teoría cinética: un gas ideal de moléculas que pueden chocar con ciertos centros difusores fijos (esferas elásticas de tamaño molecular distribuidas aleatoriamente por todo el volumen en que se mueve el gas), pero no entre sí. Si bien en un sistema semejante puede compensarse un desequilibrio inicial en la densidad y el sentido de las velocidades de las moléculas, el contenido energético de cada una de ellas siempre seguirá siendo el mismo, y por lo tanto la entropía no alcanzará de valor máximo compatible con una energía total dada, a menos que desde el principio el gas ya posea la distribución de velocidades de Maxwell.

A la crítica formulada en su trabajo de 1905 —¿cómo se reconoce el estado de equilibrio?, ¿cómo escoger entre las distintas candidatas a función entropía?— Ehrenfest añade ahora una nueva réplica no menos demoledora, surgida de la no por elemental menos peliaguda cuestión de mediante qué mecanismo se alcanza el estado estacionario final.

1.1.2.1 La teoría de complexiones de Planck

Pero, en 1900-1901, Planck había presentado un nuevo planteamiento, independiente de su teoría de los resonadores, con el que cortaba alguno de esos flecos y que proporcionaba además un inesperado resultado de capital importancia: una determinación más precisa de la constante de Boltzmann κ. Me refiero a lo que Ehrenfest denomina "teoría de complexiones".

Lejos de limitarse a describir el procedimiento seguido por Planck, Ehrenfest hace algunas reflexiones sobre la extensión de los métodos de Boltzmann a la radiación. Asimila el gran número de moléculas (cuyas velocidades son independientes) al gran número de oscilaciones propias de la cavidad, caracterizadas por sus respectivas frecuencias, y cuyas fases y amplitudes son físicamente independientes entre sí en el mismo sentido en el que lo son las velocidades de las moléculas en un gas ideal. La expresión para la entropía (que con lo dicho no queda dada sin más, por lo que Ehrenfest remite, para más detalles, a un trabajo de von Laue) resulta ser[28]:

$$S = const. - \kappa \int_0^\infty d\nu \cdot N(\nu) \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} d\xi d\chi \cdot F(\nu,\xi,\chi) \log F(\nu,\xi,\chi) \quad ,$$

donde ξ es la elongación de las oscilaciones y χ su momento conjugado, siendo entonces $N(\nu)\cdot F(\xi,\chi,\nu)d\xi d\chi d\nu$ el número de oscilaciones con frecuencia entre ν y $\nu + d\nu$ que en un instante dado tienen una elongación entre ξ y $\xi + d\xi$ y momento entre χ y $\chi + d\chi$. La energía total asociada a la frecuencia ν puede escribirse como

$$\varepsilon_\nu = \frac{\alpha_\nu}{2}\xi^2 + \frac{\beta_\nu}{2}\dot{\xi}^2 = \frac{\alpha_\nu}{2}\xi^2 + \frac{1}{2\beta_\nu}\chi^2 \quad .$$

Estamos ante una generalización de la definición probabilística de la entropía: Boltzmann usaba velocidades y Ehrenfest emplea momentos, frecuencias y elongaciones.

[28] Sustituyo las letras *f* y *g* que escribe Ehrenfest por una ξ y una χ, respectivamente.

Formula a continuación la hipótesis fundamental de la teoría de complexiones de Planck: tras empaquetar la energía total E en porciones de cierta magnitud, éstas se distribuyen entre los distintos modos propios de un sistema aislado, y se identifica el estado de equilibrio con la distribución $F(\nu,\xi,\chi)$ que hace la entropía máxima. Por descontado, la distribución debe satisfacer las relaciones

I. $$\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty} d\xi d\chi \cdot F(\nu,\xi,\chi) = 1 \qquad \text{(para todo } \nu) \quad ,$$

II. $$\int_{0}^{\infty} d\nu \cdot N(\nu) \int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty} d\xi d\chi \cdot \varepsilon_\nu F(\nu,\xi,\chi) = E \quad .$$

Este cálculo, que se realiza de la misma forma que en el caso de los gases, conduce inexorablemente a la expresión de Rayleigh-Jeans:

$$\rho(\nu,T) = \frac{8\pi\nu^2}{c^3}\kappa T \quad ,$$

que las observaciones han validado sólo para frecuencias bajas. Ehrenfest subraya que, sin embargo, esta ley de radiación cumple la ley del desplazamiento de Wien

$$\rho(\nu,T) = \nu^3 f\left(\frac{T}{\nu}\right) \quad ,$$

y que en su rango de aplicación proporciona un método de cálculo de la constante h tan preciso como la ley de Planck. El problema principal de esta ley —sigue Ehrenfest— reside en que implica intensidades ilimitadas para frecuencias ilimitadas, con lo que la energía total será forzosamente ilimitada.

¿Cómo esquiva esta dificultad la teoría de las complexiones de Planck? Aquí es donde entra en juego la tercera condición, la tercera ligadura, cuya justificación física se desconoce —según Ehrenfest—, dada la profunda ignorancia acerca de los procesos elementales involucrados. Sólo a título de ilustración, señala que los electrones podrían ser la pista conducente a una explicación tal; pero también añade que en ese caso, en caso de que los electrones fueran el origen de la radiación, tanto sus dimensiones como su estructura interna limitarían demasiado las posibles oscilaciones de la cavidad. En cualquier caso, la tercera condición puede escribirse, en general, como:

III. $$\int_0^{\infty} d\nu \cdot N(\nu) \int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty} d\xi d\chi \cdot \Phi(\nu,\xi,\chi) \cdot F(\nu,\xi,\chi) = A$$

($\Phi(\nu,\xi,\chi)$ es una función arbitraria y A una constante). Reproduciendo nuevamente el cálculo de la F que maximiza la entropía[29],

$$\delta S + \rho\delta \mathrm{I} + \sigma\delta \mathrm{II} + \tau\delta \mathrm{III} = 0$$

(I, II y III representan las tres ligaduras anteriores y ρ, σ y τ los respectivos multiplicadores de Lagrange), se obtiene ahora, como es lógico, una dependencia total en la elección de $\Phi(\nu,\xi,\chi)$:

$$F(\nu,\xi,\chi) = \exp-\left[1+\rho+\sigma\varepsilon_\nu(\xi,\chi)+\tau\Phi(\nu,\xi,\chi)\right] \quad . \tag{1.1}$$

Según Ehrenfest, una distribución espectral deseada puede obtenerse de infinitas formas diferentes, según se escoja la condición III. De esta forma alude —sin presentar más pruebas que la expresión (1.1)— a la no *necesidad* de la ligadura III de Planck (que aún no ha escrito en términos estadísticos), para evitar la ley de Rayleigh-Jeans. Hace falta entonces dar con una función discontinua que implemente rigurosamente el empaquetamiento planckiano, aunque también podría recorrerse el camino en sentido inverso: obtenerla a partir de la ley de Planck y la ecuación (1.1). Sin embargo, este último procedimiento sería —según Ehrenfest— puramente formal y adolecería de falta de significado físico. La ligadura que en particular utilizó Planck era la atomización de la energía de cada modo propio. Con arreglo a ello, la energía se compondría de paquetes energéticos de magnitud proporcional a ν. El mismo Planck ya había reconocido la carencia de fundamento físico de esta suposición, que Ehrenfest escribe como

$$\varepsilon_\nu = \frac{\alpha_\nu}{2}\xi^2 + \frac{1}{2\beta_\nu}\chi^2 = mh\nu \quad .$$

Es decir, que las fases de las oscilaciones propias no pueden estar en cualquier punto del espacio ξ-χ, sino que se han de situar sobre una de las elipses definidas por esa expresión (*cfr. fig.* 2.2/*pág.* 97).

Ehrenfest no ahonda más en este análisis y termina el artículo volviendo sobre la cuestión clave: ¿cómo evita la teoría de Planck que se disparen las intensidades de los modos de frecuencias altas? Aunque para él no existen razones convincentes, sí intuye

[29] Supongo que por descuido, en el original pone H en lugar de S.

por dónde anda la respuesta: el quantum de energía crece indefinidamente para ν crecientes de tal forma que para longitudes de onda visibles, ese quantum tiene ya una energía del mismo orden de magnitud que la energía media de una molécula con una temperatura de 10.000 grados[30]. Así, sencillamente, al depender el valor energético de un quantum de su frecuencia, la energía no puede acumularse en los modos con frecuencias muy altas porque se necesita muchísima energía para constituir uno sólo de ellos.

Ehrenfest concluye el artículo recomendando realizar una comparación de la teoría de Planck con los procedimientos de Rayleigh y Jeans, por un lado, y de Lorentz, por el otro, en claro contraste con el colofón de su artículo anterior, donde presentaba el planteamiento de Lorentz como "casi inevitable". Reparemos, además, visto el contenido del artículo todo, que Ehrenfest ya se está decantando descaradamente hacia un planteamiento de la cuestión de tipo estadístico, al más puro estilo de su maestro Boltzmann.

1.1.3 Controversia con Jeans

En una nota al pie del trabajo que acabamos de analizar encontramos un comentario al apartado §149 de *Vorlesungen*, apartado en el que Planck vindica la aparición en su teoría de la constante h, a la que augura en el futuro una significación electrodinámica. En dicha nota, Ehrenfest replica que la aparición de la nueva constante no debe asociarse de manera exclusiva con la teoría de Planck, puesto que en ella la hipótesis de la cuantización se introduce a través de la ley del desplazamiento de Wien, ley que por sí sola ya permite ver la necesidad de introducir una nueva constante que con la ayuda de la κ de Boltzmann y la velocidad de la luz haga adimensional el argumento λT. Que sobre esta cuestión Ehrenfest había reflexionado no cabe duda alguna, pues publicaba una nota en el mismo número de *Physikalische Zeitschrift* consagrada a desarticular una argumentación dimensional de Jeans, que giraba en torno a la constante h, y que estaba destinada a cuestionar la necesidad de introducir nuevas constantes universales en el estudio de la radiación.

En su artículo "On the laws of radiation", el físico británico había presentado una deducción de la ley del desplazamiento de Wien en la que, haciendo uso del principio de equipartición, se servía de unos argumentos dimensionales que le permitían escribir las constantes de radiación que aparecen en dicha ley (en la forma $\lambda_{máx}T = a$) y en la ley de Stefan —recordemos, hoy de Stefan-Boltzmann— en función de

[30] En el artículo pone 1000 º.

constantes universales ya conocidas[31]. Con ello trataba de aportar nuevos argumentos a favor de su tesis: tanto el problema de los calores específicos como el de la cavidad radiante estaban ocasionados por la imposibilidad de que se dé un verdadero estado de equilibrio. Según Jeans, por esa razón, no era aplicable el principio de equipartición de la energía en ninguno de esos dos sistemas. Además, pretendía abogar por la plausibilidad del origen electrónico de la radiación.

Para ello, tomó las trayectorias curvas de éstos como fuente radiativa (y causa de la universalidad del espectro), siguiendo un trabajo de Lorentz al que ya he aludido[32]. Según Jeans, la energía radiante por unidad de volumen y longitud de onda dependerá, además de λ y de la temperatura T, de las siguientes constantes[33]:

V	: velocidad de la luz
e	: carga del electrón
m	: masa del electrón.
R	: constante de la teoría de los gases (siendo la energía cinética media $3/2\ RT$)
K	: capacidad inductiva del éter (ley de Coulomb, $F = K^{-1} q_1 q_2 r^{-2}$)

Con arreglo a esto —continúa Jeans— la densidad espectral $\tilde{\rho}$ será función de[34]

$$\tilde{\rho}(\lambda, T, V, e, m, R, K)\, d\lambda\ .$$

Como base dimensional, toma la longitud L, la masa M, el tiempo t, la capacidad inductiva K, y la temperatura absoluta T[35]:

λ	: L
T	: T
V	: $L\, t^{-1}$
e	: $L^{3/2}\, M^{1/2}\, t^{-1}\, K^{1/2}$
m	: M

[31] JEANS (1905).
[32] LORENTZ (1903).
[33] Omito la dependencia en unas “constantes específicas” del cuerpo, que Jeans suprime de su razonamiento en un paso posterior.
[34] Jeans escribe Φ en lugar de $\tilde{\rho}$.
[35] Corrijo un error en las dimensiones de R. JEANS (1905), 548.

R : $L^2\ M\ t^{-2}\ T^{-1}$
K : K

Como se ve, Jeans dispone de siete cantidades $(\lambda, T, V, e, m, R, K)$ y cinco unidades (L, M, t, K, T), de manera que puede construir dos monomios adimensionales independientes (este resultado fue demostrado en general sólo años más tarde, y se conoce como el teorema *Π* de Buckingham, haciendo honor a su autor: con *n* magnitudes y *q* cantidades fundamentales pueden construirse *n-q* monomios adimensionales independientes)[36]. Jeans propone los siguientes:

$$c_1 = RT/mV^2 \qquad \text{y} \qquad c_2 = \lambda RTK/e^2 \quad .$$

Por otro lado, las dimensiones de $\tilde{\rho}$ son[37]

$$ML^{-2}t^{-2} \quad .$$

Aplicando sin más el teorema de equipartición, a una temperatura *T*, la energía por unidad de volumen de la radiación de longitud de onda entre λ y $\lambda + d\lambda$ es

$$8\pi RT\lambda^{-4}d\lambda \quad ,$$

que tiene las mismas dimensiones que $\tilde{\rho}$, salvo un factor L. Por lo tanto —y siempre según Jeans— puede afirmarse que la razón entre $\tilde{\rho}$ y el factor $8\pi RT\lambda^{-4}$ sólo puede ser una función de los monomios adimensionales, o sea:

$$\tilde{\rho} = RT/\lambda^4 \cdot \mathrm{f}(c_1, c_2) \quad .$$

Para dotar a su elección de monomios de significado físico aplica el teorema de equipartición a los grados de libertad traslacionales de un electrón. Designando con C^2 a la velocidad cuadrática media, escribe:

$$C^2 = 3RT/m \quad ,$$

de tal forma que

---

36 BUCKINGHAM (1914).

37 Corrigiendo nuevamente un error; JEANS (1905), 548. Advierto también que la demostración de Jeans está dedicada al "radiador de máxima eficiencia", que designa con ρ_m. Omito aquí y en lo sucesivo el subíndice.

$$3c_1 = C^2/V^2 \quad .$$

Para una temperatura de unos 100º, el valor de c_1 resulta ser

$$c_1 = 3{,}6\cdot 10^{-8} \quad ,$$

"a quantity sufficiently small to be neglected"[38]. Al hacer tender a cero el monomio c_1, no se puede asegurar que la función $\mathrm{f}(c_1, c_2)$ tienda a un límite bien definido $\mathrm{f}(0, c_2)$. Pero Jeans asume la existencia de ese límite como hipótesis para poder así expresar la ley de radiación, obviando las constantes universales, en la forma:

$$\tilde{\rho} = \frac{T}{\lambda^4}\mathrm{f}\left(\lambda T\right) \quad .$$

De este modo, llega a la ley del desplazamiento de Wien a través de un razonamiento casi exclusivamente dimensional en el que sólo ha echado mano de constantes universales conocidas.

La crítica de Ehrenfest fue severa: la elección de la pareja de monomios propuesta por Jeans es enteramente arbitraria[39]. El único requisito —aunque en esto Ehrenfest expresa sus dudas— que debe satisfacer la pareja de monomios para que se le pueda aplicar el método de Jeans, es su dispar orden de magnitud (uno es 8 órdenes de magnitud inferior al otro). Eso es lo que permite a Jeans despreciar en un punto determinado de su deducción la expresión de orden inferior. Manteniendo esta misma condición, y obviamente utilizando el mismo método, Ehrenfest muestra cómo se pueden obtener igualmente expresiones que contradicen la ley del desplazamiento. Propone, sin más, el siguiente par de expresiones adimensionales independientes (en el mismo sentido en que lo eran c_1 y c_2):

$$c_1' = c_1 \qquad \text{y} \qquad c_2' = c_2 \cdot c_1{}^{1/8} \quad ,$$

es decir:

$$c_1' = R\,T\,m^{-1}V^2 \qquad \text{y} \qquad c_2' = \lambda R^{9/8}\ T^{\,9/8}\ K\ m^{-1/8}\ V^{-1/4}\ e^{-2} \quad .$$

Dado que ha tomado c_2' del mismo orden de magnitud que c_2, puede proceder según los pasos propuestos por Jeans, llegando ahora a la expresión

---

[38] *Ibíd.*, 549.

[39] EHRENFEST (1906a).

$$\tilde{\rho} = \frac{T}{\lambda^4} \mathrm{f}'\left(\lambda T^{9/8}\right) \quad . \tag{1.2}$$

Sin más comentarios, Ehrenfest da por acabada la observación.

La contestación de Jeans se publicó en agosto en *Physikalische Zeitschift*, poco después que la nota de Ehrenfest[40]. El físico británico no aceptó la crítica. Según él, su intención original era utilizar expresamente el hecho de que la velocidad de los electrones era mucho menor que la velocidad de la luz. Para ello, era necesario que un monomio contuviera esa relación, quedando el otro totalmente al margen (c_1 la contenía y c_2 no). En su opinión, el contraejemplo de Ehrenfest no cumplía ese requisito. Además (y esto veremos que provocó la irritación de Ehrenfest) justificó su método arguyendo que conducía a un resultado ampliamente aceptado.

Ilustra el error en que cree sustentado el falaz razonamiento de Ehrenfest mediante un ejemplo. Considera la función:

$$\rho\ (c_1,\ c_2)\ =\ c_1^2\ +\ c_2^2 \quad ,$$

y hace tender c_1 a cero, con lo que esa función se reduce a c_2^2. Si se toma ahora la expresión

$$c_2' = c_2 \cdot c_1^{1/8}$$

y se sigue el curso de la reflexión de Ehrenfest, el límite de $c_1^2 + c_2^2$ será (manteniendo c_1 pequeña):

> el valor límite de una función de c_2' y c_1, que es lo mismo que
> el límite de c_2', que es lo mismo que
> el valor límite de una función de $c_2 \cdot c_1^{1/8}$,

resultado —según Jeans— a todas luces incorrecto. Localiza el error en el hecho de no haber aplicado el límite $c_1 \to 0$ en la expresión de c_2' (que se iría a cero irremediablemente). Ello implica que en el ejemplo propuesto por Ehrenfest, el valor límite de $c_1^2 + c_2^2$ sea $c_2'^2$ multiplicado por un factor $c_1^{-1/4}$, o sea, la indeterminación 0/0. Acusa pues a Ehrenfest de realizar el límite

$$\rho(\,c_1', c_2'\,)\ \to\ \rho(\,c_2'\,)$$

[40] JEANS (1906).

demasiado alegremente. Cree que el paso $f(c_1,c_2)\to f(0,c_2)=f(c_2)$ sólo puede hacerse con una elección de c_1 y c_2 adecuada, esto es, tal que uno de los dos monomios sea independiente de la relación C^2/V^2 y el otro no.

El último episodio de este cruce de publicaciones —o al menos el último del que tengo constancia— lo escribió Ehrenfest el mes de octubre del mismo año 1906[41]. La crítica es menos comedida que en la objeción original, y consiste en un análisis comparativo del procedimiento de Jeans y el de Ehrenfest. Ehrenfest discierne las hipótesis matemáticas de las físicas, exhortando a que Jeans proporcione algún tipo de fundamento para estas últimas, y formulando una serie de preguntas acerca del significado de ciertos pasos de la deducción. Secuencia el método de Jeans como sigue :

A. c_1 tiene un orden de magnitud de 10^{-8}.
c_2, por contra, de 10.

B. Se hace la suposición de que la función $f(x,y)$, desconocida, depende de sus argumentos de manera que

$$\lim_{x=0} f\left(x,y\right)=\varphi\left(y\right) \qquad \text{para } x=0 \quad .$$

C. De lo anterior se deduce que $f(x,y)$ no se ve afectada notablemente por x cuando $x\sim 10^{-8}$, sin tener que hacerse cero necesariamente (y mientras y sea, por ejemplo, 1).

D. Según lo dicho en **A**, c_1 y c_2 satisfacen las condiciones para que los argumentos de la función desconocida cumpla todo lo prescrito por **C**. Por lo tanto, $f(c_1,c_2)$ es una función de $f(c_2)$.

Si ahora consideramos nuevamente las constantes c_1' y c_2', e igualmente suponemos desconocida la función $f'(c_1', c_2')$ —sobre cuya construcción sabemos tan poco como de la de Jeans—, se pueden reproducir análogos pasos, desde **A′** hasta **C′**, obteniendo la $\tilde{\rho}$ que he etiquetado como (1.2). Ehrenfest defiende que tanto **B** como **B′** son arbitrarios, pues ambos carecen por igual de fundamento físico. Recuerda que en su contraejemplo había escogido c_2' de forma que se conservaran los órdenes de magnitud de la pareja original, así que la relación C^2/V^2 estaba tan presente en la primera elección de monomios como en la segunda. Lo que no se ha hecho en ninguno

[41] EHRENFEST (1906c).

de los dos casos es imponer $C^2/V^2=0$. Por ello, según Ehrenfest, sigue vigente su observación: no hay ningún argumento convincente para privilegiar una pareja de monomios y descartar la otra.

Formula en nota al pie las siguientes cuestiones, tras reconocer —irónicamente, creo— haber malinterpretado a Jeans:

- ¿Dónde entra en juego el hecho de que C^2/V^2 sea 0 y no 10^{-8}?

- ¿Cómo hay que entender ese límite? ¿Es necesario que la temperatura se haga cero (con lo cual c_2 también lo hace)? ¿O bien la velocidad de la luz tiende a infinito? ¿O quizá es la masa de los electrones la que tiende a infinito?

Ehrenfest cierra esta contrarréplica manifestando su interés en los aspectos dimensionales de los problemas radiativos. El argumento λT de la ley del desplazamiento necesita de la presencia de alguna constante universal que lo haga adimensional. Y aunque la deducción de Jeans pueda resultar sugerente, es menester proveerla de fundamentación física y rigor analítico. Es digno de mención —e indicio de la validez de la tesis de Ehrenfest— que en este cruce de publicaciones no se aludiese para nada a la ley de radiación de Planck. La insistencia en dotar de significado físico a las hipótesis realizadas evidencia el rechazo que Ehrenfest sentía por las argumentaciones a posteriori del tipo de las esgrimidas por Jeans. La racionalidad o plausibilidad del modelo utilizado debía pensarse principalmente en función de la coherencia interna de la propia construcción, pudiéndose incluso dejar al margen —al menos en principio— la cuestión de su correspondencia con los datos observacionales.

1.2 Repercusión de los análisis de Ehrenfest

Al preguntarnos por la repercusión que tuvieron en las investigaciones de otros físicos las publicaciones de Ehrenfest, debemos acudir a consultar algunos de los inicialmente escasos trabajos que a partir de 1905 empezaron a aparecer relacionados con la cosa cuántica, y de los que someramente he dado cuenta en la introducción a esta primera parte.

En la Viena imperial, por ejemplo, ciudad que le vio nacer y en la que presentó su primer trabajo sobre radiación negra, parece que Ehrenfest fue de los poquísimos que se interesó inicialmente por los trabajos de Planck[42]. Así que su entorno inmediato no manifestó mucho interés en los temas que trataba.

Fuera ya de su ámbito local, las cosas no fueron muy distintas. Los desvelos de Ehrenfest prácticamente no tuvieron efecto alguno en los primeros titubeos que siguieron a la presentación de la hipótesis de Planck, pues sus trabajos apenas fueron citados, y su vía de investigación no halló continuidad en otros autores. Una honrosa —pero al mismo tiempo dudosa— excepción la constituye el propio Planck. Kuhn argumenta en favor de la posibilidad de que hubiera existido una correspondencia entre él y Ehrenfest —correspondencia de cuya existencia, que yo sepa, no han aparecido pruebas concluyentes hasta la fecha— que habría motivado la inclusión del último párrafo de *Vorlesungen*, donde Planck reconocía el fatal defecto de la teoría que presentaba. Es este[43]:

> The theory of irreversible radiation processes here developed explains how, with an arbitrarily assumed initial state, a stationary state is, in the course of time, established in a cavity through which radiation passes and which contains oscillators of all kinds of natural vibrations, by the intensities and polarizations of all rays equalizing one another as regards magnitude and direction. But the theory is still incomplete in an important respect. For it deals only with the mutual actions of rays and vibrations of oscillators of the same period. For a definite frequency the increase of entropy in every time element until the maximum value is attained, as demanded by the second principle of thermodynamics, has been proven directly. But, for all frequencies taken together, the maximum thus attained does not yet represent the absolute maximum of the entropy of the system and the corresponding state of radiation does not, in general, represent the absolutely stable equilibrium (...). For the theory gives no information as to different frequencies equalize one another, that is to say, how from any arbitrary initial spectral distribution of energy the normal energy distribution corresponding to black radiation is, in the course of time, developed. For the oscillators on which the consideration was based influence only the intensities of rays which correspond to their natural vibration, but they are not capable of changing their frequencies, so long as they exert or suffer no other action than emitting or absorbing radiant energy.

Lo que lleva a conjeturar a Kuhn que los descubrimientos de Ehrenfest motivaron la inclusión de este párrafo es, principalmente: (a) de haber reparado el mismo Planck en este resultado, probablemente habría cambiado la estructura del

---

[42] Véase, por ejemplo, la entrevista de Kuhn a Frank, 16 de julio, 1962. Trascripción en *AHQP*, microf. AHQP/OHI-2.

[43] PLANCK (1906). Versión inglesa en PLANCK (1988), 228-229.

libro, así que Ehrenfest debió advertirle del problema cuando el manuscrito se encontraba ya en la imprenta; (b) en una llamada al pie, Planck remite al artículo de Ehrenfest de 1905, donde este tema no aparece tratado. El artículo de Ehrenfest de 1906 (firmado el 28 de junio) aún no debía de haberse publicado o debía de ser muy reciente cuando Planck envió su monografía a publicar (el prólogo está firmado durante la Pascua de 1906 y —por ejemplo— la recensión de Einstein para *Annalen* apareció en la decimoquinta entrega, esto es, más o menos en agosto). Recordemos además que Ehrenfest sí cita *Vorlesungen*, así que o bien se publicó muy rápido, o bien Planck le envió una versión definitiva con anterioridad. Con estos argumentos, la cita al artículo de Ehrenfest de 1905 es presentada por Kuhn como un "inadvertently disguised acknowledgment of Ehrenfest's role"[44].

Respecto al indicio (a) valga la comparación entre la distribución por capítulos entre la primera y la segunda edición de *Vorlesungen (cfr.* Tabla 1.1*)*[45]. Observemos la permuta entre los capítulos III y IV, amén de la modificación del título del capítulo dedicado precisamente a los osciladores. Planck antepone en la segunda edición (cuya extensión se reduce por cierto respecto a la de la primera) el tratamiento estadístico a los procesos de absorción y emisión de los resonadores. Hay que tener en cuenta que Planck, en 1913, ya había presentado su segunda teoría, en la que incluyó por primera vez de manera explícita la cuantización en el seno de su teoría. Con todo —y teniendo en cuenta que el párrafo de conclusión que he citado no fue variado, si obviamos la aparición de nuevas referencias, entre ellas otra de Ehrenfest, pero no el artículo de 1906—, me parece bastante plausible la versión de los hechos dada por Kuhn. El que Planck no rectificara su desliz en 1913 pudo ser debido a que la objeción de Ehrenfest ya había perdido su vigencia ante la abrumadora tarea que por entonces ya se había transformando en acuciante necesidad: la reformulación, no sólo de su teoría, sino de las especulaciones físicas relacionadas con el submundo atómico. En 1912, Planck leyó una ponencia ante la Sociedad Prusiana de Ciencias sobre el equilibrio entre los osciladores, los electrones libres y la radiación térmica, en la que también citaba el artículo de Ehrenfest de 1905 en el contexto de la incapacidad de los resonadores para redistribuir la energía entre las distintas frecuencias[46].

---

[44] KUHN (1980), 163 de la versión original inglesa (cito la versión inglesa del libro de Kuhn porque creo que la frase que aparece en la traducción al castellano es ambigua).

[45] PLANCK (1906 y 1913b).

[46] PLANCK (1913a). En PLANCK (1958), vol. 2, 302.

Tabla 1.1

Títulos de los capítulos de *Vorlesungen über die Theorie der Wärmestrahlung* de Planck en sus dos primeras ediciones.

	Primera edición (1906)	Segunda edición (1913)
I.	*Hechos fundamentales y definiciones*	*Hechos fundamentales y definiciones*
II.	*Consecuencias de la electrodinámica y la termodinámica*	*Consecuencias de la electrodinámica y la termodinámica*
III.	*Emisión y absorción de ondas electromagnéticas mediante un oscilador lineal*	*Entropía y probabilidad*
IV.	*Entropía y probabilidad*	*Sistema de osciladores en un campo estacionario de radiación*
V.	*Procesos radiativos irreversibles*	*Procesos radiativos irreversibles*

Más allá de este episodio no conozco secuelas de la crítica de Ehrenfest. Ni tan siquiera entre los físicos británicos, a quienes se les debe suponer una óptima predisposición para asimilar los análisis estadísticos. Ni Joseph Larmor, quien ya en 1902 había advertido tanto la impotencia de los resonadores como la relevancia de la teoría de las complexiones de Planck, ni Jeans, dieron muestras de haber prestado la más mínima atención a las contribuciones de Ehrenfest (excepción hecha, claro está, de la nota dedicada al cálculo dimensional)[47].

En 1910, Debye —quien en 1906 había sido ayudante de Sommerfeld en Munich— publicó un trabajo en el que aparentemente se limitaba a explicitar lo que Ehrenfest había sugerido y desarrollado parcialmente en 1906, al parecer, sin tener conocimiento del trabajo de su colega[48]. Kuhn cita la entrevista que él mismo le hizo a Debye años después y en la que éste recordaba que a Paul Langevin le había gustado

[47] Véase, por ejemplo, LARMOR (1909 y 1910) y JEANS (1905 y 1910).
[48] DEBYE (1910).

mucho la claridad de su demostración, y añade: "reacción que probablemente compartieron también otros"[49]. Efectivamente, este artículo de Debye no pasó desapercibido, siendo citado en numerosas ocasiones.

En él, Debye muestra que, si se utiliza la hipótesis cuántica, los resonadores son totalmente prescindibles a la hora de deducir la ley de radiación dada ya mayoritariamente por válida en 1910. Justifica la honorabilidad de su aspiración en la contradicción inherente a la teoría de Planck y en lo insatisfactorio de las alternativas propuestas por Lorentz y Jeans. De este modo, y en buena lógica, aplica la "hipótesis de Planck de los quanta elementales" a la radiación misma.

Debye deduce primero la expresión de la densidad de modos de vibración

$$N(\nu)d\nu = \frac{8\pi\nu^2 l^3}{c^3}d\nu$$

sin apelar a las propiedades de los osciladores, como ya hicieran otros anteriormente. Para Debye, esta expresión indica el número de estados elementales diferentes contenidos en un cubo de arista l, con frecuencia entre ν y $\nu + d\nu$. Antes de precisar el concepto de probabilidad que va a utilizar, formula la hipótesis de Planck de los quanta elementales como sigue[50]:

> La energía de vibración de los cuerpos ponderables puede ser absorbida y eventualmente convertida en energía de otra frecuencia sólo en forma de quanta de magnitud $h\nu$.

Completa el esquema la función $f(\nu)$, que informa de cuántos quanta hay en cada uno de los estados elementales. Con arreglo a ello, la energía radiante contenida en el cubo, con frecuencia entre ν y $\nu + d\nu$, será

$$U_\nu \cdot d\nu = \frac{8\pi l^3 h\nu^3}{c^3} f(\nu) \cdot d\nu \quad ,$$

y la probabilidad de un estado vendrá dada por:

$$W = \prod \frac{(N \cdot d\nu + N \cdot f \cdot d\nu)!}{(N \cdot d\nu)!(N \cdot f \cdot d\nu)!} \quad ,$$

[49] KUHN (1980), 245.

[50] DEBYE (1910), 1430.

donde el productorio se extiende sobre todos los segmentos diferenciales $d\nu$. No creo necesario detallar lo que sigue: principio de Boltzmann, aproximación de Stirling, etc. Por último, la maximización de la expresión de la entropía, que es

$$S = \frac{8\pi\kappa l^3}{c^3}\int_0^\infty d\nu \cdot \nu^2 \left\{(1+f)\log(1+f) - f\log f\right\} \quad ,$$

considerando las ligaduras pertinentes, y la introducción de la temperatura absoluta con la ayuda de la igualdad termodinámica

$$\frac{\partial S}{\partial U} = \frac{1}{T} \quad .$$

Kuhn escribe, sobre este artículo: "This paper is sometimes described as the first to derive Planck's distribution law by applying combinatorials directly to the vibration modes of the electromagnetic field"[51]. Y continúa: "But Ehrenfest (1906) had previously indicated how that result was to be achieved...", donde alude al trabajo de 1906 al que he dedicado el apartado 1.1.2. Sin embargo, no es del todo exacto decir que lo desarrollado por Debye en 1910 no es más que lo sugerido por Ehrenfest en 1906. Hay, como mínimo, una diferencia importante: el tratamiento de Ehrenfest es estrictamente estadístico y no recurre a la combinatoria. En otras palabras, Ehrenfest no propone repartir quanta en modos propios sino que muestra que para obtener la ley de Planck hay que añadir una ligadura extra (además de las consabidas ligaduras de la energía total y la normalización de la función peso) si no se quiere obtener la ley de Rayleigh-Jeans. Precisamente porque su planteamiento está hecho con toda generalidad, Ehrenfest no dispone de condiciones suficientes para maximizar dicha función peso; veremos que en 1911 sí maximizará y limitará al máximo la forma que ha de tener ésta, restringiéndola a base de imponerle sucesivas propiedades. Debye, por contra, maximiza la entropía imponiendo primero lo que él mismo denomina hipótesis cuántica, indispensable para calcular las probabilidades del modo en que lo hace; dicho en otras palabras, Debye nunca podría obtener la ley de Rayleigh-Jeans y seguir siendo fiel a su método. Planck mostrará, en la segunda edición de *Vorlesungen*, que no son necesarios tantos cálculos para obtener la f de Debye, pues puede obtenerse sin necesidad de maximizar la entropía. De hecho, el método de Debye difiere del de

[51] KUHN (1980), 308, nota 5, de la versión original inglesa (la versión castellana contiene, de nuevo, imprecisiones).

Planck en poco más que en el hecho de aplicar la cuantización directamente a la radiación, aunque este último calcula directamente

$$S = \kappa \log W$$

a partir de la expresión combinatoria

$$W = \frac{\left(N + P + 1\right)!}{\left(N - 1\right)!\,P!}$$

(P es el número de quanta y N el número de resonadores) para cada frecuencia. Ambos procedimientos son prácticamente equivalentes, son dos formas de hacer lo mismo; por ello la aportación de Debye no es excesivamente novedosa, y no me extraña que ni Einstein ni Ehrenfest consideraran dicho artículo demasiado importante[52]; no olvidemos que hacía tiempo que ambos se habían percatado de la desconexión existente entre el corpus de la teoría de la radiación térmica de Planck y su hipótesis cuántica. Según parece, Ehrenfest enseguida se dio cuenta de que lo presentado por Debye apenas añadía nada a lo publicado por él cinco años antes[53].

Volvamos a los trabajos de Ehrenfest y su repercusión. A su refutación de la demostración de Jeans de la ley del desplazamiento, prestó oídos el propio Wien, quien en su artículo "Teoría de la radiación" escrito para la *Encyklopädie* escribió[54]:

> Otra deducción de la ley del desplazamiento la da J.H. Jeans. Sin embargo, en ella aparece una aproximación no verificable que se introduce como hipótesis; por ello el desarrollo de Jeans no puede considerarse como una prueba de la ley del desplazamiento.

En nota al pie remite a los cuatro artículos de la polémica protagonizada por Ehrenfest y Jeans. Reparemos en que el argumento que expuso aquél para triturar las intenciones de éste es exactamente el esgrimido por Wien, quien entendemos que dio por zanjada la discusión con la última contrarréplica.

Las únicas referencias que he encontrado a los otros dos artículos (de hecho, los de más enjundia) datan de mucho tiempo después, cuando la teoría cuántica ya andaba por unos derroteros muy distintos, teniendo dichas referencias en ese contexto un

---

[52] Alfred Kastler parece ser de la opinión contraria. Citado en BERGIA (1987), 233.

[53] Entrevista de Kuhn y Heilbron a O. Klein, 15 de julio, 1963. Trascripción en *AHQP*, microf. AHQP/OHI-3.

[54] WIEN (1909), 301.

sentido casi histórico. Niels Bohr, por ejemplo, se referirá a los trabajos de Ehrenfest y Debye, en 1923, como "attempts (...) to deduce Planck's law of temperature radiation, whithout using special assumptions concerning the processes of emission and absorption"[55]. También Wolfgang Pauli citará, en 1929, el artículo de Ehrenfest de 1906, poniéndolo en relación con el de 1911 (que veremos en el capítulo siguiente)[56]. Según Pauli, en 1906 Ehrenfest habría esbozado las líneas maestras con que posteriormente desarrollaría —en 1911— una deducción de la ley del desplazamiento de Wien. En el famoso *Drei-Männer-Arbeit* de Born, Heisenberg y Jordan, publicado en 1926, hallamos otra cita de este trabajo de Ehrenfest que aparece una vez más junto al de Debye, dando los autores a esta referencia un sentido parejo a la mención de Bohr de 1923 (de la que posiblemente proviene)[57].

Pero ninguna de estas referencias debe inducir a pensar que el trabajo de Ehrenfest tuviera la más mínima influencia entre sus contemporáneos, pues ni tan siquiera los mismos autores de las citas así lo presentan. Antes bien, pueden ilustrarnos hasta qué punto el posterior éxito de la hipótesis adiabática —formulada explícitamente diez años después— pudo motivar a más de uno a indagar en sus orígenes y sumergirse en las anteriores contribuciones de su creador. También hay que tener en cuenta que el propio Ehrenfest —convertido ya en un físico de reputación— publicó, a petición de los editores de *Naturwissenschaften* y con motivo del décimo aniversario del átomo de Bohr, en 1923, un artículo consagrado a la historia de las transformaciones adiabáticas en el que citaba todos sus trabajos anteriores relacionados con la teoría cuántica (*cfr. Epílogo*). Esto es, que él mismo se encargó de publicitar sus primeros trabajos cuando su prestigio se lo permitió. Pero ya hablaremos de todo esto a su debido tiempo.

1.3 Buscando una demostración mecánica de la ley del desplazamiento

Ya he contado que a finales de 1907, y tras pasar algo más de un año en Gotinga (desde setiembre de 1906 hasta finales de 1907), el matrimonio Ehrenfest se mudó a San Petersburgo, donde residía la familia de Tatiana. Allí vivirían más de cuatro años, durante los cuales Paul (ahora Pavel Sigmundovich) prosiguió su estudio de la teoría de la radiación térmica de Planck, continuando así la vía de análisis iniciada en sus años vieneses. Junto a su esposa y otros físicos del lugar, crearon un círculo de discusión en el que semana tras semana debatían temas diversos de física, entre ellos, los de más actualidad. Por este motivo, Ehrenfest es reconocido en muchas ocasiones como uno de

---

55 BOHR (1924). En NIELSEN (1976), 493.
56 PAULI (1929), 591.
57 BORN & HEISENBERG & JORDAN (1926). Versión inglesa en VAN DER WAERDEN (1968), 376, nota 1.

los padres de la física teórica soviética (aunque en este caso sería más adecuado hablar de *abuelo*), ya que eran miembros de ese círculo muchos de los físicos que constituyeron la primera generación de teóricos de la futura unión soviética[58].

En esas discusiones, los últimos desvelos cuánticos fueron objeto de reflexión, y a buen seguro que en ellas se gestaron algunas de las ideas que guiaron las subsiguientes intentonas de Ehrenfest. Hasta su llegada a Rusia, básicamente, su ataque a la teoría de Planck se había articulado alrededor de tres cuestiones:

- la carencia de una función análoga a la H de Boltzmann y, por tanto, la imposibilidad de determinar unívocamente el estado de equilibrio,
- la incapacidad de los resonadores para variar la distribución de frecuencias, y
- la dificultad de interpretar la tercera ligadura que condujo a Planck a su ley de radiación.

Kuhn, el autor que más ha estudiado las investigaciones inéditas de Ehrenfest de esos años, subraya la continuada presencia que tienen en sus apuntes los modelos mecánicos de la cavidad radiante[59]. De ahí se puede colegir que la metodología seguida por Ehrenfest consistía en dar con sistemas mecánicos que reprodujeran las propiedades observadas de la radiación negra: la ley de Kirchhoff, la ley de Stefan-Boltzmann y la ley del desplazamiento de Wien. También hay algo de eso en el contenido del artículo de 1906 y en el hecho de que Ehrenfest prefiriera tratar la cuestión usando modos propios. Su predilección por los métodos estadísticos explica esa insistencia en establecer analogías: sólo una correcta equiparación de la radiación con un sistema mecánico posibilitaba la aplicabilidad de la mecánica estadística a la radiación.

El análisis de Kuhn pone de manifiesto que Ehrenfest llegó a esbozar una "teoría general de las quasi-entropías" a partir del estudio de diversos modelos mecánicos. Todo ello permite conjeturar al historiador norteamericano que la esquemática argumentación que aparece al inicio del artículo de 1906 para cuestionar la utilidad efectiva de los resonadores estaba firmemente apoyada en unos cálculos largos y complejos (a los que el propio Ehrenfest aludiría en las primeras líneas del artículo). El que no los publicara habría venido motivado tan sólo porque, a partir de un cierto momento, la teoría de las complexiones habría captado su interés casi de forma exclusiva.

---

[58] Véase JOSEPHSON (1991), 9-39.
[59] KUHN (1980), 181-200.

Pero Ehrenfest no sólo se preocupaba por los aspectos meramente mecánicos del sistema del cuerpo negro. También trató de sacar más partido a las propiedades termodinámicas de la radiación. Se preguntó, por ejemplo, si radiación negra (es decir, en equilibrio) sometida a una compresión adiabática seguiría siendo negra (suponiendo, claro está, una variación de la temperatura). Cotejó este tipo de cuestiones con el segundo principio de la termodinámica, y acudió recurrentemente a modelos cinéticos que le permitieran recuperar las leyes conocidas[60]. De la ley de Stefan y de la ley del desplazamiento se propuso estudiar incluso su dependencia con el número de dimensiones del sistema[61]. En 1906, dejó constancia en sus cuadernos de su firme convencimiento de que la ley de Stefan-Boltzmann y la ley del desplazamiento contienen todas las consecuencias termodinámicas extraíbles a priori de la ley de distribución de frecuencias[62].

Pocas anotaciones después, nos topamos con un teorema de Clausius-Szily que años más tarde le servirá para fundamentar la hipótesis adiabática (en 1913 el apellido será "de Boltzmann-Clausius-Szily"); aparentemente sólo lo aplica a un gas ideal y no a la radiación del cuerpo negro[63]. Ehrenfest piensa que es necesario entender cómo responde un sistema oscilante ante una variación continua de la estructura de sus modos propios para lograr una comprensión cinética de las leyes de Stefan-Boltzmann y del desplazamiento[64].

Datada el 30 de mayo de 1906, un mes antes de la fecha que lleva su artículo largo de 1906, encontramos en sus cuadernos una compilación de los puntos que está considerando relacionados con el sistema de la cavidad radiante y a los que podemos pensar que aludía al anunciar en la cabecera de su artículo que las reflexiones presentadas formaban parte de un trabajo más extenso, aún por publicar[65]. Los puntos están etiquetados siguiendo un orden alfabético, y abarcan desde la *a* hasta la *z*. Varios de ellos están dedicados a algunas de las críticas a la teoría de Planck que ya he comentado y a ciertas objeciones y cuestiones relacionadas con una función *H* radiativa que Ehrenfest ha construido, análoga a la de Boltzmann para gases. Pero en el punto *n* se ve aparecer por vez primera, aunque sin desarrollar, una cuestión que habrá de acompañar a Ehrenfest en sus investigaciones durante muchos años: la contraposición entre el método de Boltzmann de distribuir moléculas sobre dominios de energía y el de Planck —o quasi-Planck (*sic*)— de distribuir la energía sobre las moléculas. En el punto

---

[60] Anotaciones 266, 270 y 275, abril, 1905, ENB:1-05. En *EA*, microf. AHQP/EHR-1.
[61] Anotación 269, abril, 1905, ENB:1-05. En *ibíd*.
[62] Anotación 597, febrero, 1906, ENB:1-07 en *ibíd*.
[63] Anotaciones 638 y 640, febrero, 1906, ENB:1-07. En *ibíd*.
[64] Anotación 778, mayo, 1906, ENB:1-07. En *ibíd*.
[65] Anotación 786, 30 de mayo, 1906, ENB:1-07. En *ibíd*.

siguiente, el *o*, sugiere deducir la ley del desplazamiento maximizando (con las ligaduras pertinentes) la función H por él propuesta, y en el p estudiando la variación infinitamente lenta —o rápida— de las frecuencias propias de la cavidad.

Nos interesa especialmente la anotación que sigue a este largo listado. Lleva por título ni más ni menos que "Demostración de la ley del desplazamiento de Wien"[66]. Partiendo de la relación que existe entre la variación de la energía de un modo propio (E_k) y su frecuencia (ν_k) en una compresión adiabática[67]

$$\begin{aligned} \nu_k' &= const.\nu_k \\ E_k' &= const.E_k \end{aligned} \quad , \tag{1.3}$$

Ehrenfest quiere deducir la ley del desplazamiento en la forma

$$\rho = \nu^3 \psi\left(\frac{\gamma^{1/4}}{\nu}\right) \quad ,$$

donde γ representa la energía total y ν la frecuencia. En los cuadernos de notas de esta serie no he encontrado la justificación de las relaciones (1.3), pero sí en otro perteneciente a la serie catalogada como *Workbooks*, que contiene apuntes de lecciones, artículos y lecturas varias, así como notas destinadas a impartir clases[68]. Esta serie de cuadernos es menos sistemática, y por ello resulta más difícil datar su contenido. En un cuaderno encontramos, sin fecha, lo que a todas luces aparenta ser un borrador de artículo. Lleva por título "Sobre el concepto de distribución espectral de la cavidad radiante y la ley del desplazamiento de Wien". Al inicio de este borrador Ehrenfest expone su objetivo: mejorar la deducción hecha por Lorentz en 1901 de la ley de Stefan-Boltzmann y la ley del desplazamiento, deducción en la que el físico holandés trató de evitar conceptos como 'rayo de luz' o 'calor', que aparecían en las deducciones originales de Boltzmann y Wien; de hecho, junto al encabezamiento del manuscrito que he mencionado, aparece tachado: "Las leyes de radiación de Boltzmann y Wien", que es exactamente el título del artículo de Lorentz[69]. Éste se sirvió de ciertos conceptos electromagnéticos que Ehrenfest pretende eliminar en su nueva deducción, utilizando para ello el formalismo de los modos propios de la cavidad. Justifica su uso apelando a los trabajos de Rayleigh, quien —según Ehrenfest— ha fundamentado la tendencia general de aplicar la teoría cinética al estudio de la termodinámica de la radiación sobre

[66] Anotación 787, 30/31 de mayo, 1906, ENB:1-07. En *ibíd*.
[67] He cambiado ligeramente la notación que Ehrenfest utilizó.
[68] Cuaderno ENB:2-13. En *EA*, microf. AHQP/EHR-7.
[69] Véase LORENTZ (1901b).

los modos propios. Según leemos, Ehrenfest todavía no ha podido consultar los trabajos de Rayleigh directamente, habiéndolos conocido sólo a través de las obras de Jeans. Confía en que el tratamiento de Rayleigh le conducirá a una deducción de la ley del desplazamiento más sencilla que las existentes, en la que se podrá esquivar el empleo de conceptos “ajenos” al sistema de la cavidad radiante.

A tenor de lo visto tanto en la citada anotación 787 (*cfr.* nota 66), de finales mayo de 1906, como en el manejo de las relaciones (1.3), parece plausible aventurar que, efectivamente, este borrador fue escrito a principios de mayo de 1906. Pero en 1923, en el artículo en el que Ehrenfest expone el origen y desarrollo de la hipótesis adiabática (*cfr. Epílogo*), afirma: “Hasta hace poco tiempo se me había pasado por alto un trabajo metódico especialmente interesante de *H. A. Lorentz* (...) que *Rayleigh* citaba...”[70]. En efecto, Rayleigh, en una publicación de 1902[71], cita el trabajo de Lorentz, y recordemos que en el manuscrito de Ehrenfest al que a la postre está dedicada esta digresión, dice no haber consultado directamente los trabajos del físico inglés. La primera referencia completa al artículo de Rayleigh de 1902 en los cuadernos de Ehrenfest la he encontrado en un cuaderno que contiene anotaciones hechas entre el 26 de mayo y el 20 de noviembre de 1910[72]. Pero aunque Ehrenfest diga haber pasado por alto esta demostración de Lorentz, me extraña que desconociera su artículo de 1901, dado que todo apunta a que fue precisamente Lorentz quien le introdujo (a él y a Ritz) en la problemática del cuerpo negro durante su estancia en Leiden en 1903, y recordemos que en 1906 Ehrenfest había seguido estudiando detenidamente la teoría del electrón del holandés[73]. Por otro lado, las notaciones utilizadas en el mencionado borrador y en la anotación 787 son muy similares. Así que me inclino a pensar que quizá Ehrenfest olvidara la deducción de Lorentz después de 1906, seguramente porque sus investigaciones le llevaron a pensar en otras cosas, volviendo a reconocer su valor al recapitular, en 1923, los resultados que habían desembocado en la formulación de la hipótesis adiabática.

Así que supondré que el manuscrito fue redactado aproximadamente en mayo de 1906. Esto significa que ya por aquel entonces, al publicar el artículo en el que utilizaba el formalismo de los modos propios, Ehrenfest trataba de encontrar lo que podríamos llamar una deducción *cinética* de la ley del desplazamiento. De hecho, entre los manuscritos de Ehrenfest hay, también sin fecha aunque presumiblemente de la misma época, más borradores de artículos inconclusos, con títulos tan significativos como “Influencia adiabática de un sistema oscilante y la ley del desplazamiento de

---

[70] EHRENFEST (1923b). En KLEIN (1959a), 464, nota 9. [*Cfr. Apéndice I*, *pág.* 574-575, nota 9]
[71] RAYLEIGH (1902), 345.
[72] Cuaderno ENB:1-11. En *EA*, microf. AHQP/EHR-2.
[73] Véase la nota 25.

Wien" o "Deducción elemental de la ley del desplazamiento de Wien"[74]. Veremos cómo en 1911 finalmente dio con una deducción —o más bien *justificación*— de la ley del desplazamiento de su agrado, de corte mecánico-estadístico, y en la que los invariantes adiabáticos eran los protagonistas.

A partir del verano de 1906, y más concretamente durante los meses en los que los Ehrenfest residieron en Gotinga, Ehrenfest ensayó en sus cuadernos nuevas estrategias. Se preguntó, por ejemplo, por las propiedades asintóticas de la función $f(T/\nu)$ de la ley del desplazamiento[75]. Correspondiente a principios de 1907 encontramos incluso una formulación primitiva de lo que en la memoria de 1911 bautizaría como "condición del rojo", y un intento de encontrar una definición de entropía que la haga invariante en una compresión adiabática[76]. Los "Energieatome" (así designaba Ehrenfest en sus cuadernos en aquellos días a los quanta de energía de Einstein) apenas aparecen, y cuando lo hacen, sólo es en anotaciones muy breves[77]: "Si se piensa en átomos de energía, ¿¡cómo se debe deducir entonces la ley del desplazamiento de Wien y la ley de Boltzmann!?". En la primavera-verano de 1907, Ehrenfest sigue teniendo en mente la gran diferencia existente entre la distribución energética planckiana y la boltzmanniana[78].

Cortaré aquí el hilo de estas especulaciones sobre los pasos que —sabiéndolo él o sin saberlo— llevaron a Ehrenfest en un primer momento a distinguir claramente las hipótesis cuánticas de Planck y Einstein. La siguiente serie de anotaciones corresponderá ya a lo que podríamos denominar su etapa rusa, en la que, como veremos, entrará en escena un nuevo personaje principal: Abram F. Joffé. Cerramos este capítulo con el siguiente bagaje: (a) Ehrenfest ha desmantelado la teoría de Planck denunciando por un lado su incapacidad de proporcionar una expresión matemática que permita caracterizar el equilibrio térmico, y por el otro la inoperancia del modelo de los resonadores como mecanismo físico que conduzca a dicho estado; (b) se ha percatado de que la cuantización (o mejor dicho, la discretización) de la energía es la hipótesis suplementaria que permite evitar el indeseado resultado clásico (ley de radiación de Rayleigh-Jeans), lo que equivale a decir que ha demostrado que es una condición suficiente para deducir la ley de radiación de Planck; (c) hemos visto como en sus cuadernos de notas, página tras página, se afianzaba el modo de análisis esbozado en 1906, y que exigía una readaptación de los métodos de Boltzmann al

[74] Dossier EMS:1. En *EA* (no microfilmado).
[75] Anotación 938, noviembre, 1906, ENB:1-08. En *EA*, microf. AHQP/EHR-1.
[76] Anotación 38 y 57, marzo/abril, 1907, ENB:1-08. En *ibíd*. La memoria a que me refiero es EHRENFEST (1911).
[77] Anotación 388, mayo/julio, 1907, ENB:1-09. En *ibíd*.
[78] Anotación 390, mayo/julio, 1907, ENB:1-09. En *ibíd*.

sistema de la cavidad radiante, empresa en la que —según Ehrenfest— Planck había fracasado estrepitosamente.

2

La hipótesis de los quanta de Einstein. La inevitabilidad de la discontinuidad y el embrión de la hipótesis adiabática. *1908-1912*

Una vez instalado en Rusia, Ehrenfest prosiguió sus investigaciones sobre la teoría del cuerpo negro. Como ya he dicho, las nuevas amistades que allí trabó vinieron a dar en la formación de un grupo de físicos teóricos en el seno del cual tuvo la oportunidad de someter a discusión sus ideas sobre la teoría de Planck.

El apartado con que abriré este capítulo está dedicado a una publicación (de la que presento una traducción anexa; *cfr. Apéndice I*) que apareció en *Annalen der Physik* en el mes de octubre de 1911, y que representa la definitiva consolidación de la vía de ataque de Ehrenfest al problema de la radiación[1]. En ella, Ehrenfest diseña un método de análisis de la radiación térmica suficientemente versátil como para que luego pueda ser aplicado a otros sistemas físicos afectados ya por la hipótesis cuántica. No es, sin embargo, ese el objetivo de este artículo de Ehrenfest, pues está dedicado íntegramente a las propiedades de la ley de radiación y a la hipótesis de Einstein de los "quanta de luz".

Situaré aquí el embrión de la hipótesis adiabática, afirmación ésta que, como se verá, habrá de ser cuidadosamente matizada. Lo que sin duda representa un progreso explícito en las investigaciones de Ehrenfest es la introducción de la función peso estadístico, pieza clave para despojar a los métodos de Boltzmann de las particularidades que el tratamiento especial requerido por los gases ideales imponía.

En este capítulo trataré también la acogida que tuvo esta contribución, entre cuyos contenidos merece ser destacada la demostración de la inevitabilidad de introducir una discontinuidad en la función peso asociada a los modos propios de la cavidad para esquivar la en este trabajo bautizada como "catástrofe ultravioleta". Sin haberse convertido todavía en un referente entre sus colegas —como estaba ocurriendo con físicos de edad muy parecida a la suya, como Einstein o Debye, por ejemplo— Ehrenfest ya no era un completo desconocido. En 1912 publicó un artículo que formaba parte de la prestigiosa *Encyklopädie der Mathematischen Wissenschaften*, dedicado a los fundamentos conceptuales de la mecánica estadística, que confeccionó en colaboración con su esposa Tatiana. Este trabajo gozó (y goza todavía hoy) de una alta consideración. Además, a lo expuesto en el capítulo anterior en relación a los contactos que Ehrenfest mantuvo con personajes de la talla de Jeans, Lorentz o Planck añadiré ahora otros nombres (por ejemplo, Einstein, Sommerfeld o Debye), lo que parece

[1] EHRENFEST (1911). A analizar los antecedentes, el contenido, las implicaciones y el impacto de este artículo de Ehrenfest, está dedicado nuestro trabajo NAVARRO & PÉREZ (2004). Allí puede leerse una primera presentación de las ideas desarrolladas con mayor amplitud en este capítulo y parte del anterior.

indicar que la renovada falta de atención por las contribuciones de Ehrenfest no fue debida a la poca fama de su autor.

Sea como fuere, en 1911, las cosas se habían puesto muy mal para los Ehrenfest en San Petersburgo[2]. Tras casi cuatro años de estancia, Paul seguía sin obtener plaza alguna debido principalmente al anquilosamiento de los mecanismos burocráticos de las universidades e instituciones rusas, y eso a pesar de haber sido el primer aspirante de San Petersburgo en superar el examen de *Magister* de física, famoso por su extrema dificultad en el apartado de matemáticas e imprescindible para acceder a un puesto de docente. Pero en 1911 la situación se agravó al tener lugar una purga de *elementos indeseables* de la universidad (que afectó, entre otros, al célebre Piotr N. Lebedev) por parte del ministerio de educación, medida contra la que Ehrenfest, Joffé y otros físicos jóvenes del círculo de San Petersburgo manifestaron su repulsa.

Ante semejante panorama, Ehrenfest emprendió a finales de 1911 un viaje en solitario por diversos países de habla alemana para tratar de encontrar definitivamente un puesto de trabajo. Esta búsqueda —que continuó desde Rusia a base de cartas— cesó de inmediato tras la proposición que Lorentz le hizo llegar desde Holanda. En este punto situaré —más o menos— el final de la etapa que propiamente abarca este capítulo. Pero —como no podía ser de otra manera— traspasaré incidentalmente ese límite para incluir una serie de contribuciones que, a mi modo de entender la obra de Ehrenfest, encajan más bien como secuelas de la memoria de 1911 que como fruto de investigaciones posteriores.

Empezaré con un análisis del artículo de 1911. De acuerdo con la descripción del decorado histórico de esta parte primera, hay que tener en mente que por esos días la disposición de los físicos frente a la hipótesis cuántica era muy distinta de la de aquellos lejanos años 1905 y 1906, en que los sensibilizados por esa cuestión podían contarse con los dedos de una mano (y entre los que no se contaba ni el propio Planck). A caballo entre octubre y noviembre de ese mismo 1911 se celebró el primer congreso Solvay, acontecimiento en el que se suele fijar la línea divisoria entre la ausencia y la presencia de la toma de conciencia de la envergadura de la empresa en la que los físicos estaban —la mayoría sin saberlo— embarcados desde hacía tiempo.

2.1 De la hipótesis cuántica de Einstein

De este artículo, recibido en la redacción de *Annalen* en julio de 1911, destacan cuatro aspectos:

---

[2] Véase JOSEPHSON (1991), 9-39.

(i) El tratamiento sistemático y ordenado de las propiedades de la radiación térmica, tanto experimentales como teóricas. Estas últimas unas veces son inducidas a partir de las primeras, y otras son consecuencia de nociones teóricas más generales (como, por ejemplo, la exigencia de un valor finito para la energía de la radiación contenida en una cavidad).
(ii) El primer uso de la invariancia adiabática en el campo de la teoría cuántica, en forma de una propiedad de naturaleza mecánica que permite una extraordinaria simplificación del tratamiento estadístico empleado.
(iii) La discusión de la suficiencia y de la necesidad de la hipótesis cuántica, a la vista de las propiedades consideradas, y sus consecuencias.
(iv) La comparación de las respectivas hipótesis cuánticas de Planck y de Einstein.

Hasta donde yo sé, el segundo punto es absolutamente novedoso. El tercero ya tenía algún precedente en lo que se refiere a la suficiencia, pero en lo que respecta a la necesidad, representa la prueba más completa hecha hasta el momento de la imposibilidad de evitar la discontinuidad. El primer punto es quizá el menos original, al menos en su contenido, pero ello no debe menoscabar la brillantez de la exposición de Ehrenfest. El punto cuarto es peculiarmente original, ya que no era muy habitual por aquel entonces considerar seriamente la hipótesis cuántica de Einstein, y menos aún intentar profundizar en sus implicaciones comparándola con la de Planck.

Siguiendo el criterio que sugieren estos puntos he creído más conveniente subdividir el contenido del artículo en unos apartados distintos de los que aparecen en él. Recuerdo al lector que en el *Apéndice I* puede consultar una traducción al castellano, a la que me referiré en las citas tras indicar la página de la versión alemana incluida en *Collected Works*.

Premisas a exigir a la ley de radiación

Ehrenfest anticipa en el comienzo su objetivo: desentrañar las propiedades de la radiación térmica para luego tratar de señalar las características de la hipótesis de los quanta de luz que puedan considerarse definitivamente establecidas, diferenciándolas en la medida de lo posible de las que deban juzgarse, por el momento, modificables.

En efecto, en el apartado §1 aparecen las propiedades de la radiación del cuerpo negro, experimentales y teóricas, cuyas implicaciones serán traducidas a una precisa terminología analítica en el transcurso de la memoria. Son las siguientes:

(I) La radiación contenida en una cavidad con paredes totalmente reflectantes mantiene constante su entropía en toda compresión adiabática reversible tanto si la radiación es negra como si no. Esta propiedad termodinámica, que hacía tiempo que venía siendo usada, era pieza clave en las demostraciones existentes de la ley del desplazamiento (como la que había presentado el mismo Planck en *Vorlesungen*)[3]. Precisamente a esa ley se refiere la siguiente propiedad.

(II) Es válida la ley del desplazamiento, que Ehrenfest escribe en la forma:

$$\rho(\nu,T)d\nu = \alpha\nu^3 f\left(\beta\frac{\nu}{T}\right)d\nu$$

(α y β son constantes). Esta ley no impone restricción alguna a priori a la forma de la función f; sí lo que sigue.

(III) Para muy grandes longitudes de onda, la ley de Rayleigh-Jeans proporciona el comportamiento que más se acerca al de las observaciones. Ello obliga a exigir a la función f el cumplimiento de la "*condición roja*":

$$\lim_{\sigma=0}\{\sigma\cdot f(\sigma)\}=1 \quad ,$$
$$\text{con} \quad \sigma\equiv\frac{\beta\nu}{T} \quad .$$

En el artículo consta explícitamente que la fórmula de radiación propuesta por Wien –en la que f es del tipo $e^{-\sigma}$– no satisface esta condición: el límite es cero.

(IV) Por el contrario, y como era bien sabido, la ley de Rayleigh-Jeans no es válida para cortas longitudes de onda; así, se ha de evitar en todo candidato a ley de radiación lo que Ehrenfest bautiza como "*catástrofe de Rayleigh-Jeans en el ultravioleta*". A tal fin, para grandes valores de ν y dada una temperatura, $\rho(\nu,T)$ debe decrecer más rápidamente que $1/\nu$, lo que equivale a decir que f debe satisfacer la "*condición violeta*":

$$\lim_{\sigma=\infty}\left\{\sigma^4\cdot f(\sigma)\right\}=0 \quad .$$

3 PLANCK (1906). En PLANCK (1988), 314-332.

(V) Dado que la ley de Wien proporciona resultados satisfactorios para grandes valores de σ, Ehrenfest propone una alternativa "*fuerte*" a la condición (IV), basándose en la extrapolación de los resultados experimentales:

$$\lim_{\sigma=\infty}\left\{\sigma^n \cdot f(\sigma)\right\} = 0\,, \qquad \text{para } n \text{ arbitrariamente grande.}$$

Esta es la que denomina "*condición violeta fuerte*". En opinión de Ehrenfest, mientras que la condición (IV) es "evidente", la (V) sólo tiene el rango de "postulado". Por ello, las consecuencias que se deriven de la primera poseen mayor contundencia que las que lo hagan de la segunda.

(VI) Las fórmulas para la radiación propuestas respectivamente por Wien y Planck presentan el mismo comportamiento para grandes valores de σ. En ambas se satisface trivialmente la siguiente condición: existe un valor finito no nulo de L tal que

$$\lim_{\sigma=\infty}\left\{\frac{f(\sigma)}{\mathrm{e}^{-L\sigma}}\right\} = M \quad , \tag{2.1}$$

donde M es una constante finita no nula. Esta condición, satisfecha tanto por la función f correspondiente a la fórmula de Wien como por la f asociada a la de Planck, es designada "*condición violeta de Wien-Planck*". La condición (VI) es más específica que la (V), por lo que habrá que estudiar cuidadosamente –lo que Ehrenfest hace más adelante– en qué medida es exigible dicho requisito a todo candidato a ley de radiación.

Ehrenfest otorga a las propiedades (III) y (IV) el estatuto de condiciones prácticamente indispensables. Esto resulta obvio en el caso de la condición del violeta, dado que se trata de imponer, en cierto modo, la finitud de la energía. Por otro lado, la fórmula de Rayleigh-Jeans, deducida por estos autores aplicando el principio de equipartición de la energía, y cuyo principal defecto era que conducía precisamente a la catástrofe del ultravioleta, hacía ya varios años que mostraba estar en muy buen acuerdo con las observaciones en el rango de longitudes de onda largas. Las dos últimas condiciones, (V) y (VI), que se refieren exclusivamente al límite $\sigma \to \infty$, rebasaban lo que de evidente había —según Ehrenfest— en los datos empíricos entonces disponibles. Y si bien considera de diferente categoría las respectivas condiciones violetas, (IV) y (V), tiene a la condición (VI) por aún más específica y, por tanto —escribe Ehrenfest—, "sería erróneo concluir (...) que efectivamente se han de rechazar todas aquellas $f(\sigma)$ que no satisfagan la igualdad [(2.1)]”[4].

Formalismo de los modos de vibración

Se detallan a continuación una pareja de enunciados electromagnéticos que no vienen acompañadas de demostración. El primero consiste en la asunción del formalismo de los modos propios, que introdujeron Rayleigh y Jeans. Ése será el modelo con el que Ehrenfest desplegará sus razonamientos, no sin antes advertir que el lector tiene la posibilidad de interpretar sus resultados bajo el prisma de un sistema de resonadores planckianos. Remite al libro de Planck para encontrar la deducción del número de modos propios electromagnéticos independientes entre sí que hay en una cavidad cúbica perfectamente reflectante de arista l, y cuya frecuencia se encuentra entre ν y $\nu + d\nu$:

$$N(\nu)d\nu = \frac{8\pi l^3 \nu^2}{c^3}\, d\nu \quad .$$

El segundo enunciado electromagnético lo constituyen los invariantes adiabáticos de una cavidad radiante (de forma cúbica). Si con lentitud infinita se acercan sus paredes, la energía asociada a cada oscilación propia –de frecuencia ν– crece –a costa del trabajo efectuado en la compresión para vencer la presión de la radiación– en proporción directa a la frecuencia y, por tanto, en proporción inversa a la longitud del cubo. La frecuencia, a su vez, aumenta de manera inversamente proporcional a la longitud de la arista. Es decir:

$$\frac{E'_\nu}{\nu'} = \frac{E_\nu}{\nu} \qquad \text{y} \qquad \nu' l' = \nu l \tag{2.2}$$

(la prima indica energía o frecuencia una vez hecha la compresión). Ahora remite a un trabajo de Rayleigh de 1902, donde –dice Ehrenfest– aparece una deducción de la ley de Stefan-Boltzmann basada en estos invariantes. Afirma en una nota al pie que estas relaciones permiten obtener “la deducción más simple de la *ley del desplazamiento de Wien*”[5].

---

[4] EHRENFEST (1911). En KLEIN (1959a), 187. [*Cfr. Apéndice I, pág.* 521]

[5] *Ibíd.* 188, nota al pie. [*Cfr. Apéndice I, pág.* 522, nota al pie 1]

Propiedades de la función peso

En el apartado §3 —titulado "El formalismo teórico-probabilístico"— Ehrenfest adapta al sistema de la radiación térmica los métodos de Boltzmann, equiparando la cantidad de modos propios de diferentes frecuencias al número de átomos que hay de diferentes sustancias en una mezcla. Considera una distribución estadística más general que la de Boltzmann, no necesariamente proporcional al "volumen-(q,p)":

$$\gamma(\nu,E)dE \quad .$$

Esta expresión representa la probabilidad de que un modo propio individual de frecuencia ν tenga una energía entre E y $E+dE$. La probabilidad de que, de los $N(\nu)d\nu$ modos propios, haya a_1 en el intervalo dE_1, a_2 en dE_2, etc., será:

$$\left[\gamma(\nu,E_1)\cdot dE_1\right]^{a_1}\cdot\left[\gamma(\nu,E_2)\cdot dE_2\right]^{a_2}\cdots\frac{\left[N(\nu)\cdot d\nu\right]!}{a_1!a_2!\ldots} \quad . \qquad (2.3)$$

El último factor implica —si se me permite el anacronismo— considerar indistinguibles a los modos propios: esta probabilidad no discrimina cuáles de ellos —de frecuencia entre ν y $\nu+d\nu$— tienen su energía en el intervalo dE_i. Sólo importa cuántos hay, no cuáles.

Para obtener la distribución de frecuencias $a(\nu,E)$ más probable, se maximiza la probabilidad total *W*, que es un producto del tipo (2.3) extendido a todo el espectro de frecuencias, teniendo en cuenta que

$$\int_0^\infty dE\cdot a(\nu,E) = N(\nu) \qquad \text{y} \qquad \int_0^\infty d\nu\int_0^E dE\cdot E\,a(\nu,E) = \mathfrak{E}$$

($\mathfrak{E}$ es la energía total). El resultado es:

$$a(\nu,E) = N(\nu)\frac{\gamma(\nu,E)\,\mathrm{e}^{-\mu E}}{\int_0^\infty dE\cdot\gamma(\nu,E)\,\mathrm{e}^{-\mu E}} \quad .$$

El multiplicador μ depende de la energía total $\mathfrak{E}$ y no podrá ser determinado a menos que se eche mano de una función peso $\gamma(\nu,E)$ concreta. Ehrenfest postula que "la «distribución más probable» de los modos propios sobre los dominios de excitación ha de implicar una distribución energética espectral que presente las propiedades de la radiación negra compiladas en §1"[6]. En una nota al pie avanza que, además, este postulado permitirá relacionar el multiplicador μ con la temperatura absoluta *T*.

Para imponer que la distribución más probable se ajuste a las características de la radiación relacionadas en §1, traduce la propiedad I –la entropía no varía en una compresión adiabática reversible– al lenguaje estadístico: la magnitud $\log W$ ha de permanecer constante en todo proceso de ese tipo independientemente de la distribución inicial $a(\nu,E)$; o sea, que impone la validez del principio de Boltzmann:

$$S = \kappa \log W \quad . \tag{2.4}$$

Este principio, junto a los invariantes adiabáticos (2.2), le permite llegar a un importantísimo resultado: la función peso ha de tener la forma:

$$\gamma(\nu,E) = Q(\nu)\cdot G\left(\frac{E}{\nu}\right) \quad ,$$

donde $Q(\nu)$ es —como enseguida se verá— un factor físicamente irrelevante. Tras definir la variable $q \equiv E/\nu$, deduce que la forma de la ley de radiación correspondiente a la distribución más probable puede escribirse como:

$$\begin{aligned} \rho(\nu,T)\,d\nu &= \frac{N(\nu)}{l^3}\cdot\frac{\int_0^\infty dE\cdot E\cdot e^{-\mu E}\gamma(\nu,E)}{\int_0^\infty dE\cdot e^{-\mu E}\gamma(\nu,E)}\,d\nu = \frac{8\pi\nu^3}{c^3}\cdot\frac{\int_0^\infty dq\cdot q\, e^{-\mu\nu q}\,G(q)}{\int_0^\infty dq\cdot e^{-\mu\nu q}\,G(q)}\,d\nu = \\ &= \frac{8\pi}{c^3}\nu^3 f(\nu\mu)\,d\nu \quad . \end{aligned} \tag{2.5}$$

Para que esta expresión cumpla la premisa II —o sea, la ley del desplazamiento— es suficiente y necesario que se verifique que

$$\mu = \frac{\beta}{T} \quad .$$

Se trata pues de una *justificación* estadística de la ley del desplazamiento, a la que Ehrenfest ha llegado tras aplicar rigurosamente los métodos de la mecánica estadística a los modos de vibración de la cavidad.

---

[6] *Ibíd.*, 192. [*Cfr. Apéndice I, pág.* 526]

Generalización de la función peso

Con objeto de simplificar la notación, Ehrenfest introduce las funciones:

$$Z(\sigma)=\int_0^\infty dq\cdot q\,\mathrm{e}^{-\sigma q}\,G(q) \qquad \text{y} \qquad N(\sigma)=\int_0^\infty dq\cdot \mathrm{e}^{-\sigma q}\,G(q) \quad .$$

La ley del desplazamiento ahora se puede escribir en la forma

$$C\cdot f(\sigma)=\frac{Z(\sigma)}{N(\sigma)} \quad , \quad \text{con} \quad C=\frac{\alpha c^3}{8\pi} \quad .$$

Ehrenfest extiende sus consideraciones a una función peso más general, que pueda contener, además del usual “recorrido continuo” [“Streckenbelegung”], un posible “recorrido discreto” [“Punktbelegung”]. A tal fin, asigna pesos singulares finitos $G_0, G_1, G_2, \ldots$ a los puntos $q_0, q_1, q_2, \ldots$ Ello le lleva a introducir las nuevas funciones $P(\sigma)$ y $Q(\sigma)$:

$$P(\sigma)=\sum_{r=0}^{\infty} q_r\cdot \mathrm{e}^{-\sigma q_r}\,G_r+\int_0^\infty dq\cdot q\cdot \mathrm{e}^{-\sigma q}\,G(q) \quad \text{y}$$

$$Q(\sigma)=\sum_{r=0}^{\infty} \mathrm{e}^{-\sigma q_r}\,G_r+\int_0^\infty dq\cdot \mathrm{e}^{-\sigma q}G(q) \quad , \tag{2.6}$$

que permiten escribir la ley del desplazamiento como:

$$C\cdot f(\sigma)=-\frac{d}{d\sigma}\left\{\log\, Q(\sigma)\right\} \quad . \tag{2.7}$$

Esta función *f* de la ley del desplazamiento es la más general posible compatible con la invariancia de la entropía de la radiación ante compresiones adiabáticas de la cavidad que la contiene.

Limitaciones a la forma de la función peso

Ehrenfest traduce en forma de restricciones a la función peso general —de recorrido continuo $G(q)$ y recorrido discreto G_r— las propiedades asintóticas introducidas al comienzo como premisas –de la (III) a la (VI)–. Resumiré primero las consecuencias extraídas de las tres primeras:

a) Condiciones violetas (IV y V). No es posible garantizarlas con un recorrido continuo puro $G(q)$. Por lo tanto, la función peso ha de incluir un recorrido discreto que necesariamente debe asociar un peso singular no nulo G_0 al valor $q=0$. Para que se satisfaga la condición violeta, basta con que $G(q)$ tienda a cero para $q \rightarrow 0$ más fuertemente que q^2, pero debe hacerlo más fuertemente que q^n (n arbitraria) si se quiere cumplir también con la condición violeta fuerte.
b) Condición roja (III). Las implicaciones de ésta atañen a los valores grandes de la energía (y por tanto, de q): $G(q)$no puede disminuir arbitrariamente para valores crecientes de q. Analíticamente, si el peso disminuye de tal forma que el valor de

$$P(0) = \sum_{1}^{\infty} q_r \cdot G_r + \int_{0}^{\infty} dq \cdot q \cdot G(q)$$

es finito, entonces se viola la condición roja.

Ehrenfest brinda un ejemplo al lector, que ilustra con claridad buena parte de los resultados obtenidos. Propone una función peso tal que

$$G_0 = A \neq 0 \quad \text{para} \quad q=0 \qquad \text{(recorrido discreto)}$$

$$G(q) = \begin{cases} 0 & \text{para} \quad 0 \leq q \leq R \\ B & \text{para} \quad q > R \end{cases} \qquad \text{(recorrido continuo).}$$

Es decir, una función peso que tiene un valor no nulo A en $q=0$ y que es cero en el intervalo contiguo, que llega hasta el punto $R \neq 0$, a partir del cual adquiere el valor constante B. En este caso, es sencillo comprobar —a partir de (2.7)— que:

$$C\cdot f(\sigma)=\frac{B\mathrm{e}^{-R\sigma}}{\sigma}\cdot\frac{R\sigma+1}{A\sigma+B\mathrm{e}^{-R\sigma}} \quad . \tag{2.8}$$

Esta función satisfará la condición violeta fuerte (y, por supuesto, la condición violeta a secas, que se violaría si $A=0$ o si $R=0$) y también la condición roja. Tomando $A=RB$ y suponiendo un uso de las unidades conveniente para que resulte R=1, se obtiene

$$C\cdot f(\sigma)=\frac{1+\sigma^{-1}}{1+\sigma\,\mathrm{e}^{\sigma}} \tag{2.9}$$

(*cfr. fig.* 2.3/*pág.* 111). Tanto para grandes como para pequeños valores de σ la expresión anterior se puede escribir en la forma:

$$C\cdot f(\sigma)=\frac{\mathrm{e}^{-\sigma}}{\sigma} \quad , \tag{2.10}$$

y por lo tanto, cumple las condiciones roja y violeta. Ehrenfest señala que la fórmula propuesta por Rayleigh en 1900 sobre una base empírica,

$$\rho(\nu,T)=\alpha\nu^{2}T\mathrm{e}^{-\beta\frac{\nu}{T}} \quad , \tag{2.11}$$

justamente sigue el comportamiento de (2.10). Sin embargo —advierte— no cumple la condición violeta de Wien-Planck.

Si en este mismo caso se pone $A=R=0$ –es decir, si sólo se deja el recorrido continuo, que comenzaría en $q=0$— la expresión (2.8) queda

$$C\cdot f(\sigma)=\frac{1}{\sigma} \quad ,$$

que corresponde a la fórmula de radiación de Rayleigh-Jeans.

Aplicaciones a las fórmulas de Wien y de Planck

Con parte de los resultados anteriores y un sencillo razonamiento, Ehrenfest llega a la conclusión de que para que se verifique la condición de Wien-Planck (VI), es necesario que además del punto $q_0=0$ exista otro punto $q_1=L$ con peso singular no nulo, y que no exista entre ambos otro valor de q con peso singular diferente de cero. Y advierte al lector[7]:

> *Mientras que la necesidad de un peso específico para* $q_0=0$ *se sigue de la inmediatamente evidente igualdad (4)* [nuestra cond. IV]*, sólo obtenemos la necesidad de un peso particular para un segundo punto* $q_1 \neq 0$ si sometemos $f(\sigma)$ a la igualdad (7) [nuestra cond. VI], que en esencia va más allá de cualquier control experimental. Se hará mal uso del enunciado que de ella se deriva si se desestiman, guiándose sólo por la buena coincidencia de (5) [ley de radiación de Wien] con las medidas para ν/T altas, todas las $G(q)$ que no cumplan la condición C [existencia de otro $q_1 \neq 0$ con peso singular no nulo].

A continuación propone –más adelante lo justificará– los pesos que corresponden a las respectivas fórmulas de radiación de Wien y de Planck:

$$G(q)=0 \quad ; \quad q_r=r \quad ; \quad G_r=1/r! \text{ , para la fórmula de Wien} \quad C\cdot f(\sigma)=e^{-\sigma} \quad .$$

$$G(q)=0 \quad ; \quad q_r=r \quad ; \quad G_r=A \neq 0 \text{ , para la fórmula de Planck} \quad C\cdot f(\sigma)=\frac{1}{e^{\sigma}-1} \quad .$$

Con tales pesos, resulta trivial comprobar que la fórmula de Wien viola la condición roja, mientras que la de Planck cumple todos los requisitos. Ehrenfest añade incluso un tercer ejemplo de corte más general que también los cumple: una ley dotada de un peso singular A en los puntos $q_0=0$ y $q_1=1$ y cuyo recorrido continuo es cero entre esos dos valores, y toma luego un valor arbitrario tal que

$$\lim_{q=\infty} G(q) = A \quad .$$

Se asegura así de que esta ley (o mejor, familia de leyes) se comportará como la de Planck en ambos límites, $\sigma \to 0$ y $\sigma \to \infty$.

Sumario y desarrollo de las principales conclusiones.

En el último apartado del artículo –el más extenso– se interpretan y comentan los resultados obtenidos. Aquí aparece por primera vez la constante h de Planck, aunque curiosamente asociada a la ley de Wien. Considerando la región próxima al punto $E=0$ a la vista de las propiedades de la radiación consideradas, se puede afirmar

---

[7] *Ibíd.*, 201. [*Cfr. Apéndice I, pág.* 537]

que éste ha de tener un valor singular, que el tramo de energía contiguo ha de poseer una probabilidad despreciable y que la anulación de $G(E/\nu)$ ha de verificarse para todo el intervalo $0<E<h\nu$, si se quiere que la densidad espectral no tienda a cero más lentamente de lo que lo hace la fórmula de Wien para valores crecientes de ν/T. Además –y este punto es crucial– Ehrenfest no sólo pone de manifiesto la necesidad de introducir una discontinuidad, sino que da cuenta de por qué el intervalo de energía ha de tener precisamente un valor proporcional a ν. Todo proviene de que $\gamma(\nu,E)$ tiene que ser, salvo un factor físicamente irrelevante, de la forma $G(E/\nu)$.

En términos de resonadores planckianos, y a riesgo de perder precisión, Ehrenfest traduce parte de sus conclusiones anteriores[8]:

> *...sólo se consigue un decrecimiento suficiente de la curva de radiación para ν creciendo ilimitadamente si los resonadores presentan una especie de "umbral de excitación"* [ref.]*, cuya magnitud es, por lo demás, proporcional a la frecuencia del resonador.*

Así que puede deducirse de las propiedades de la curva de radiación enumeradas —y sin tener en cuenta de momento la condición violeta de Wien-Planck— que los resonadores tienen un valor umbral de excitación. La fórmula de radiación correspondiente al ejemplo (2.9)

$$\rho(\nu,T)=\alpha\nu^3\frac{1+\sigma^{-1}}{1+\sigma e^{\sigma}} \tag{2.12}$$

cumpliría ese requisito y coincidiría en los límites con la propuesta años ha por Rayleigh.

Ehrenfest dedica unas líneas a exponer "las características peculiares que presenta la hipótesis de los quanta de luz en la forma en que Einstein los utiliza". Merece la pena escribirlas literalmente[9]:

> A) Un resonador de frecuencia ν sólo puede presentar valores discretos de la energía: $0, h\nu, 2h\nu,\ldots$
>
> B) Estos valores de la energía se hacen efectivos mediante el almacenamiento conjunto de cantidades elementales independientes entre sí, de cuantía energética $h\nu$.

---

[8] *Ibíd.*, 204. [*Cfr. Apéndice I, pág.* 540]. En una nota, en esta misma página, Ehrenfest comenta que Planck ya había empleado –también en 1911– la terminología "umbral de excitación", introduciéndola con un significado "más preciso".

[9] *Ibíd.*, 204-205. [*Cfr. Apéndice I, pág.* 541]

> C) Estos quanta de luz no se comportan como átomos sólo en los fenómenos de emisión y absorción, sino que poseen también una existencia singular en el espacio libre de materia.

Afirma que la característica A) puede considerarse confirmada en ciertos aspectos: singularidad del valor cero, probabilidad minúscula de los valores colindantes y proporcionalidad del tamaño de la celda a ν. Está por ver la singularidad del valor $h\nu$ y el posterior comportamiento de $G(E/\nu)$. Recuerda que las conclusiones del trabajo se basan en el comportamiento que debe tener $\rho(\nu,T)$ para valores de ν/T próximos a cero, por un lado, e ilimitadamente grandes, por el otro; o sea, se basan sólo en propiedades asintóticas.

Pero el tratamiento posibilita enunciar un veredicto definitivo si se resuelve la ecuación funcional:

$$\sum_{r=0}^{\infty} G_r \mathrm{e}^{-q_r\sigma} + \int_0^{\infty} dq \cdot G(q)\mathrm{e}^{-q\sigma} = \mathrm{e}^{-\int C\cdot f(\sigma)\,d\sigma} \quad , \tag{2.13}$$

que se obtiene de las expresiones (2.6) y (2.7). Los pesos vendrían dados por la solución de esta ecuación funcional en la que la ley de radiación determina el término derecho de la igualdad, pues no olvidemos que

$$\rho(\nu,T) = \alpha\nu^3 f\left(\frac{h\nu}{\kappa T}\right) \quad .$$

Así, en principio, el conocimiento de $f(\sigma)$ –es decir, de la ley de radiación *toda*, y no sólo de su comportamiento asintótico– llevaría a la determinación de los pesos que indisociablemente le corresponden, tanto los discretos como los continuos. Para resolver la ecuación funcional, gracias a desarrollos matemáticos posteriores al trabajo de Ehrenfest, hoy no existe dificultad especial en los casos que nos ocupan, pero en aquellos tiempos el estado de cosas era otro. Ehrenfest remite a un trabajo de Georg F. Riemann en el que el célebre matemático muestra una resolución de esta ecuación sin el término con la sumatoria mediante integración en el campo complejo. Luego, se limita a indicar que la solución para los casos de Planck y Wien se la debe agradecer a los comentarios de "un colega cercano" (Gustav Herglotz, como podemos leer en alguno de los borradores)[10]: tanto en el caso de Wien como en el de Planck se verifica que $G(q)=0$, y que se debe dotar de peso singular no nulo a los puntos $q_r=0, 1, 2,\ldots$

---

[10] Dossier EMS:5. En *EA* (no microfilmado).

El final del artículo contiene una reflexión acerca de una cuestión un tanto sutil que atañe a la naturaleza de los quanta de Einstein y a la de los elementos de energía de Planck. Remitiendo de nuevo a las tres características de los "Lichtquanta" de Einstein, Ehrenfest sugiere suponer que A) está confirmada. A pesar de que mayoritariamente se piensa que la única suposición de Einstein ajena a la teoría de Planck es la C) –existencia de los quanta en el vacío–, Ehrenfest cree que estrictamente también lo es la B). Esta confusión –prosigue– vendría en parte provocada por las dos deducciones diferentes que Planck ha proporcionado de su ley de radiación. En una de ellas, el catedrático de Berlín calcula la distribución más probable[11]

a) de los *resonadores sobre* diferentes dominios de la *energía*.

Y en la otra, calcula la distribución más probable:

b) de la *energía sobre* diferentes *resonadores*.

Ehrenfest explicita las dos suposiciones de tan distinta índole en que se fundamentan estas dos demostraciones. Son la α) para la a) y la β) para la b):

α) Cada resonador individual de frecuencia ν sólo puede tomar los valores de la energía 0, $h\nu$, $2h\nu$, ... y éstos, con igual probabilidad.

β) La energía de la radiación de frecuencia ν se distribuye en quanta elementales finitos de magnitud $h\nu$ sobre los resonadores de frecuencia ν. Cada quantum elemental individual tiene igual probabilidad de ir a cualquier resonador y debe considerarse que cada uno de los quanta elementales se transmite independientemente de los demás.

Ehrenfest considera que a) y b) no se pueden considerar métodos deductivos equivalentes, ya que el método a) no se fundamenta ni puede fundamentarse en β). Manteniendo la línea un tanto críptica de este apartado final, escribe[12]:

Se puede probar que: *la suposición β) no conduce a la fórmula de radiación de Planck, sino a un grupo casi infinito de fórmulas de radiación, donde para privilegiar una fórmula concreta ha de haber alguna condición adicional.*

[11] EHRENFEST (1911). En KLEIN (1959a), 207. [*Cfr. Apéndice I, pág.* 543]
[12] *Ibíd.* [*Cfr. Apéndice I, pág.* 543-544]

En definitiva, Ehrenfest concluye que las suposiciones que distinguen las hipótesis de Einstein y de Planck son B) y C), y no sólo C), como se creía generalmente. Anuncia su propósito de volver en otra ocasión a analizar esta distinción entre hipótesis cuánticas, aspecto acerca del cual dice haberse pronunciado ante la Sociedad Petersburgesa de Física en abril de 1911. Según lo que he encontrado en alguno de los borradores, la charla tuvo lugar el 19 de abril de 1911 (CR)[13].

Además de su más que presumible intervención en las futuras contribuciones de su discípulo Iuri A. Krutkow –quien atacará directamente el problema–, Ehrenfest publicará con Heike Kamerlingh-Onnes en 1914 un breve artículo en el que efectivamente retomará esta cuestión[14].

2.2 El análisis estadístico de la radiación

Si algo llama la atención, en una primera lectura, de este trabajo de Ehrenfest, es la depuración de las herramientas en 1906 sólo esbozadas. El gran hallazgo lo constituye sin duda alguna la función peso, y es ella la que le permite caracterizar las distintas propuestas de superar la equiprobabilidad boltzmanniana, que en el ámbito de la radiación conduce a la fórmula de Rayleigh-Jeans. Con ello presenta un análisis —en el sentido más propio del término— en el que separa la dependencia de la distribución de frecuencias con la temperatura y la probabilidad de que un modo propio esté excitado.

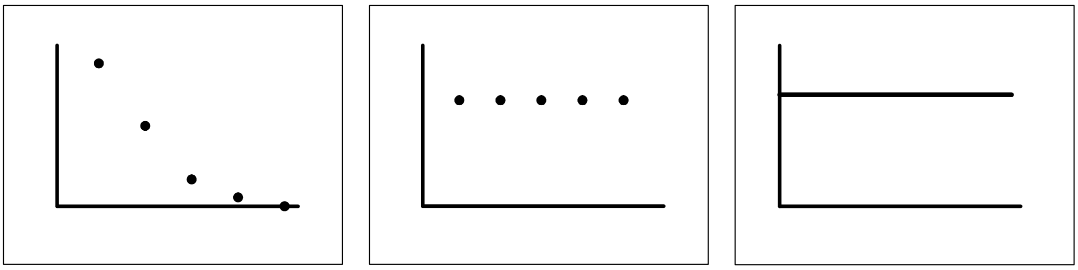


Fig. 2.1. Funciones peso correspondientes a las leyes de radiación de Wien, Planck y Rayleigh-Jeans (abscisas: E/ν, ordenadas: $G(E/\nu)$).

[13] Dossier EMS:5. En *EA* (no microfilmado). El acrónimo CR indica que la fecha —pues sólo al lado de fechas se le encontrará— corresponde al calendario ruso (juliano), por lo que hay que añadirle 13 días para obtener la fecha *equivalente* en el calendario occidental (gregoriano).

[14] EHRENFEST & KAMERLINGH-ONNES (1914) (*cfr*. 2.5.3.3).

Ehrenfest ha superado las dificultades con que se topó en su primera intentona de tratar de expresar en forma de ligadura —la "tercera condición"— la hipótesis cuántica de Planck. Para ello ha construido una función peso que posee, o puede poseer, espectro continuo y espectro discreto, generalización que le impide por otro lado llegar hasta el final en las demostraciones de la univocidad de la relación entre una ley de radiación y su función peso, a causa de la complicación matemática que encierran.

Destaca también la recuperación de la ley del desplazamiento mediante la simple aplicación de la invariancia adiabática de la entropía de la radiación. Convierte así esa ley en pura consecuencia de la segunda ley de la termodinámica, en su interpretación estadística. El formalismo de Ehrenfest permite, además, escribirla de forma que proporciona una restricción que limita las posibles funciones peso admisibles: el argumento ha de ser de la forma E/ν.

Como ejemplo ilustrativo de la potencia de esta nueva maquinaria de la que Ehrenfest se ha provisto, reparemos en cómo respondía antes y cómo responde ahora a la pregunta: ¿qué característica de la teoría de Planck evita la nefasta consecuencia inherente, por ejemplo, a la ley de Rayleigh-Jeans, y que implica que la cavidad *contenga* una energía ilimitada? En 1906 argüía que el orden de magnitud de un cuanto de energía de Planck de radiación violeta era tal que probablemente de por sí, dado su elevadísimo *precio*, ya hiciera inocuos a los tonos altos, al menos frente al *bajo coste* de los cuantos de frecuencias menores. En 1911, Ehrenfest provee la intuición física de rigor matemático: "Para satisfacer la condición violeta, el valor de la energía $E=0$ ha de tener un peso singular G_0, y además $G(q)$ ha de tender a cero para $q=0$ con un orden superior a dos"[15]. Es decir, que para valores crecientes de la frecuencia (esto es, para valores decrecientes de q) la probabilidad de que la energía se distribuya en los correspondientes modos propios ("tonos altos") debe decrecer. Lo que constituye una absoluta novedad es que la evitación de la catástrofe ultravioleta —expresión, por cierto, que acuña en este artículo— imponga además la insospechada singularidad en el valor $E=0$[16]. Ese es precisamente uno de los resultados que Poincaré, de forma independiente y con un método harto dispar del de Ehrenfest, demostrará en 1912: la insoslayable finitud de la energía de la cavidad radiante exige una singularidad en el cero de energías (de cada uno de los resonadores monocromáticos). Volveré a ello con más detalle.

Trataré ahora de reconstruir el proceso por el cual Ehrenfest ideó este nuevo planteamiento, partiendo del estado en que habíamos dejado sus pesquisas en el

---

[15] EHRENFEST (1911). En KLEIN (1959a), 197. [*Cfr. Apéndice I, pág.* 533]

[16] Véase POINCARÉ (1912). Volveremos a este episodio más adelante.

capítulo anterior, recién mudado a Rusia, y cuando la función peso aún no había hecho, aparentemente, acto de presencia. Sus nuevas cavilaciones tras el cambio de aires están teñidas del influjo de su amigo Joffé, uno de los pocos físicos que acogió con entusiasmo la hipótesis de los quanta de Einstein. Así lo anotó Ehrenfest en el diario en que dejaba minuciosa constancia del tema de los coloquios —y de quién asistía— que se celebraban en San Petersburgo[17]. El 15 de octubre de 1908 (CR), en el primer coloquio del curso, fue el propio Ehrenfest quien habló de los átomos de energía, y en el siguiente, el del 28 de octubre (CR), se discutió la "hipótesis" de Joffé, disertando Ehrenfest sobre la radiación negra. En el tercero, celebrado el 6 de noviembre (CR), trató los "átomos de energía de Planck", y Joffé se comprometió a defender en una reunión posterior la tesis de los átomos de energía. Supongo que en estas charlas Joffé presentó una versión primitiva de la teoría que publicó también en 1911 y a la que me referiré más adelante (*cfr.* 2.5.1)[18]. Pero no es sino en cuadernos fechados a mediados de 1910 cuando vuelven a aparecer con frecuencia, cada vez mayor, anotaciones relacionadas con el problema de la radiación. Disponemos además de al menos dos cartas que Joffé le envió a Ehrenfest en verano de 1910 y en las que le esboza parte de los resultados que luego publicaría en *Annalen*[19]. En una de ellas aparecen también cuestiones en las que el propio Ehrenfest profundizaría más que su colega: ¿cómo es posible que Planck obtenga su ley de radiación utilizando los quanta elementales?[20]. Lo esperable, según Joffé, sería obtener la ley de Wien, dado que es a la que se llega realizando sin más un cambio a las coordenadas u_ν y ν (u_ν es la energía radiante de frecuencia ν) en la conocida distribución de velocidades de Maxwell-Boltzmann. Pero por esta época, y siempre a tenor de lo que leemos en sus cuadernos, Ehrenfest tampoco abordó el tema, al menos directamente. Sí se encuentran algunas anotaciones que versan sobre la analogía entre un gas y la radiación, algunos conatos de análisis termodinámico de un proceso cíclico adiabático en la cavidad radiante y diferentes propuestas para una función entropía[21].

Ehrenfest también dedicó alguna de sus intervenciones en el grupo de discusión de San Petersburgo al tema "Einstein-Hopf", durante el curso 1910-1911, probablemente en diciembre de 1910[22]; bajo ese epígrafe reunía sus comentarios en

---

[17] Cuaderno ENB:5-01. En *EA*, microf. AHQP/EHR-14. Véase KLEIN (1985), 85-86.
[18] JOFFÉ (1911).
[19] Cartas de Joffé a Ehrenfest, 13 de julio (CR), 1910, y agosto, 1910. En MOSKOVCHENKO & FRENKEL (1990), 267-270 y 271-273.
[20] *Ibíd.*, 272.
[21] Anotaciones 662, 664 y 689, setiembre/octubre, 1910, ENB:1-11, y anotaciones 785 y 836, enero/marzo 1911, ENB:1-12. En *EA*, microf. AHQP/EHR-2.
[22] Cuaderno ENB:4-06. En *EA*, microf. AHQP/EHR-11.

torno al artículo que Ludwig Hopf había publicado en colaboración con Einstein en *Annalen* precisamente en diciembre de ese año[23]. El estudio de este artículo le condujo a realizar el análisis más antiguo de las leyes de radiación que he podido encontrar en sus apuntes. En una de esas anotaciones Ehrenfest emplea una fórmula deducida en el trabajo de los autores citados[24]:

$$\frac{c^3 N}{24\pi R T \nu^2}\rho^2 = \rho - \frac{\nu}{3}\frac{d\rho}{d\nu} \quad . \tag{2.14}$$

N representa el número de Loschmidt y R la constante de los gases (el 'número de Loschmidt' alude a lo que hoy conocemos como 'número de Avogadro'). Como indicaban sus autores, la integración de la expresión anterior, junto con el tratamiento empleado para obtenerla, mostraba por una nueva vía que las leyes del electromagnetismo conducían irremediablemente a la ley de radiación de Rayleigh-Jeans. La novedad que justificaba su publicación residía en que se liberaba al teorema de equipartición de la energía del papel protagonista que prácticamente siempre habría tenido en las anteriores demostraciones[25].

Ehrenfest, en diciembre de 1910, se plantea generalizar la expresión (2.14), y escribe:

$$\frac{1}{F(\nu,T)}\cdot\frac{c^3}{24\pi\nu^2}\rho^2 = \rho - \frac{\nu}{3}\frac{d\rho}{d\nu} \quad .$$

O sea, introduce una función $F(\nu,T)$ –que en el caso de la fórmula de Rayleigh-Jeans hay que identificar con κT– e investiga qué forma ha de tener para obtener las leyes de Wien y de Planck. Tras imponer la ley del desplazamiento, llega a la relación de F con la f que empleará meses después en su artículo:

$$F(\nu,T) = -\frac{c^3}{8\pi}\frac{\left[f\left(\frac{\nu}{T}\right)\right]^2}{f'\left(\frac{\nu}{T}\right)}T \quad .$$

Tras sustituir la f correspondiente en cada caso (Rayleigh-Jeans, Wien y Planck), obtiene:

---

[23] EINSTEIN & HOPF (1910).

[24] Anotación 764, diciembre, 1910, ENB:1-12. En *EA*, microf. AHQP/EHR-2.

[25] Hay que recordar que el cociente R/N coincide con la constante de Boltzmann κ. En estos pasajes, Ehrenfest a veces escribe κ y a veces R/N. Yo escribiré a partir de ahora κ.

$$F(\nu,T)=\kappa T \quad \text{y} \quad F(\nu,T)=\kappa T\cdot \mathrm{e}^{-\frac{h\nu}{\kappa T}} \quad ,$$

resultando común esta última expresión a las leyes de radiación de Wien y de Planck, y de hecho, a cualquier ley de radiación de la forma:

$$f\left(\frac{\nu}{T}\right)=\frac{\frac{8\pi h}{c^3}}{\mathrm{e}^{\frac{h\nu}{\kappa T}}+C}$$

(*C* es una constante). Este es el primer punto común entre estas dos leyes señalado por Ehrenfest, en su primer intento de caracterizarlas rigurosamente y distinguirlas netamente de la ley de Rayleigh-Jeans.

A mediados de marzo de 1911, las anotaciones sobre radiación empiezan de nuevo a convertirse en mayoritarias (que no únicas). Ehrenfest estructuró su plan de análisis en dos frentes: estudiar la distribución de elementos *h* en el espacio de las ν y tratar de adaptar el formalismo de Boltzmann a los modos propios. La función peso empieza a aparecer por estas fechas. Leemos, por ejemplo[26]:

(1) $\int_0^\infty dE\cdot\gamma(\nu,E)\cdot \mathrm{e}^{-\mu E}=\frac{1}{1-\mathrm{e}^{-\nu h\mu}}$

¡encontrar un solución <u>no</u> discreta $\gamma(\nu, E)$!

(2) Calcular la entropía planckiana de Boltzmann.

(3) Contraponer energía sobre resonadores – resonadores sobre energía.

(En algunas ocasiones Ehrenfest utiliza –como en este caso– diferentes símbolos para designar la energía –nuestra *E*–; para mayor claridad he optado por escribir en lo que sigue *E*, en lugar de las *x*, *Э* o ε de Ehrenfest). Reparemos en que el tercer punto alude a una cuestión combinatoria, mientras que los dos primeros van dirigidos a establecer las bases del tratamiento estadístico. Parece que, en este trance, Ehrenfest aún considera —no por última vez, como veremos— la posibilidad de evitar una solución discreta: da con un planteamiento lo suficientemente claro como para poder afirmar que cualquier función peso $\gamma(\nu,E)$ que cumpla[27]

[26] Anotaciones 852 y 854, marzo (CR), 1911, ENB:1-12. En *EA*, microf. AHQP/EHR-2.

[27] Anotación 853, marzo, 1911, ENB:1-12. En *ibíd.*

$$\int_0^\infty dE \cdot \gamma(\nu, E) e^{-\mu E} = \frac{1}{1 - e^{-\nu h \mu}}$$

conducirá a la fórmula de Planck. Lo único que le hace dudar de la unicidad de la solución discreta de Planck es la dependencia de μ con otros parámetros aparte de la temperatura[28].

El 25 de marzo (CR) relaciona en sus cuadernos los invariantes adiabáticos con la disminución del argumento de la función peso y con la ley del desplazamiento, y deja constancia también de que ésta poseerá un factor multiplicativo (carente de significado físico) dependiente de ν[29]. Escribe:

> ... en cambio, la forma de $\gamma(\nu, E)$ podría restringirse a causa de la ley del desplazamiento de la forma que sigue
>
> $$dE \cdot \gamma(\nu, E) = d\left(\frac{E}{\nu}\right) \cdot \varphi\left(\frac{E}{\nu}\right)$$

Y también

> $$\underline{\underline{\gamma(\nu, E) = \frac{1}{\nu} \cdot \varphi\left(\frac{E}{\nu}\right)}}$$
>
> Demostración?!!
>
> Quizá así: la entropía de una radiación arbitraria (también la monocromática) debe permanecer constante para compresiones adiabáticas. Además, para cada modo propio, E y $\underline{\nu}$ variarán de forma que E/ν const?

O más explícitamente[30]:

> De una compresión adiabática debe concluirse que (!!!)
>
> $$\gamma(\nu, E) = f\left(\frac{E}{\nu}\right) g(\nu) \quad .$$

Ehrenfest, decididamente interesado en dar con un tratamiento mecánico-estadístico, necesita argumentos mecánicos para deducir este resultado[31]:

---

[28] Anotación 855, 25 de marzo (CR), 1911, ENB:1-12. En *ibíd.*
[29] Anotación 857, 25 de marzo (CR), 1911, ENB:1-12. En *ibíd.*
[30] Anotación 858, marzo, 1911, ENB:1-12. En *ibíd.*
[31] Anotación 859, marzo, 1911, ENB:1-12. En *ibíd.*

> Problema: De la ley del desplazamiento de Wien (más exactamente: de la invariancia de la probabilidad en las compresiones adiabáticas) se sigue que los puntos fásicos de los modos propios de vibración no se distribuyen sobre la superficie *dp·dq* –o bien *dE*– sino sobre
>
> la superficie $\frac{dp\cdot dq}{\nu}$ que es precisamente $\frac{dE}{\nu}$
>
> Función peso $f\left(\frac{E}{\nu}\right)$.

La identificación del multiplicador μ con una magnitud proporcional al inverso de la temperatura y la unicidad de la solución de la ecuación integral son dos de los aspectos más presentes en los apuntes de Ehrenfest de aquellos días. Se conserva una carta escrita por Herglotz el 9 de abril —en la que éste afirma contestar a otra de Ehrenfest que no he localizado —, cuyo contenido está íntimamente relacionado con una serie de cuestiones que Ehrenfest anotó el 25 de marzo (CR) en sus cuadernos —día en que además dejó constancia de que había enviado una carta a Herglotz—[32]. La respuesta de su amigo (el "colega cercano" del artículo de 1911) proporcionaba la solución a la ecuación integral para el caso de Wien (solución también discreta), confirmándole la unicidad de la solución para el caso de Planck, que Ehrenfest ya había resuelto. Pero parece que Herglotz no dio tampoco con una manera de justificar con generalidad el significado físico de μ. Podemos pues situar en estas fechas —mediados de abril— la confirmación de la necesidad de la discretización de la función peso correspondiente a la ley de radiación de Planck.

Del 31 de marzo (CR), día en que Ehrenfest anotó que recibió una carta de Herglotz que bien podría ser la arriba mencionada, data una breve misiva que envió a Joffé en la que le comunicaba que estando a punto de solucionar el "problema de la función peso de la distribución espectral", había recibido una carta de Herglotz en la que éste decía haber solucionado el problema completamente[33]. A continuación, y de forma esquemática, le explica que la función peso correspondiente a la ley de Wien también es puramente discreta.

El 28 de marzo (CR) Ehrenfest ya había estrenado el cuaderno que estuvo dedicado principalmente a la preparación de su memoria sobre radiación de cuerpo negro que envió a la redacción de *Annalen* el 22 de junio (CR). En él, analizó

---

[32] Entrada del 25 de marzo de 1911 (CR), ENB:4-06. En *EA*, microf. AHQP/EHR-11. Carta de Herglotz a Ehrenfest, 9 de abril, 1911. En *EA*, microf. AHQP/EHR-21, section 6.

[33] Carta de Ehrenfest a Joffé, 31 de marzo (CR), 1911. En MOSKOVCHENKO & FRENKEL (1990), 75.

sistemáticamente las propiedades asintóticas de la función peso[34]. Se preguntó primero por la característica que "nos ha de liberar de la catástrofe de Rayleigh-Jeans"[35]. Acerca de este tema, o mejor dicho, acerca del comportamiento asintótico de la función peso para valores de E/ν pequeños, habló Ehrenfest en el coloquio petersburgués del 8 de abril (CR)[36]. De ese mismo mes data la anotación[37]:

(1) comparar $\frac{\mathrm{e}^{-\sigma}}{\sigma}\left(\frac{\sigma+1}{\sigma+\mathrm{e}^{-\sigma}}\right)$ con los experimentos

(2) demostrar que la función peso ha de tener la forma $\frac{1}{\nu}\varphi\left(\frac{E}{\nu}\right)$

(3) demostrar que de la hipótesis de los átomos de energía resulta la distribución de Wien, al distribuir los átomos de energía sobre los resonadores

(4) buscar la función peso de $\varphi(\sigma)=\frac{\mathrm{e}^{-\sigma}}{\sigma}$

La expresión que aparece en el punto (1) es la función peso que segerirá en su artículo y que era compatible con todas las condiciones excepto con la de Wien-Planck (*cfr. fig.* 2.4/*pág.* 113); la denominaré 'fórmula de Ehrenfest', pues en sus cuadernos él la designa como "mía". La ley de radiación que consta en el punto (4) es la de Rayleigh, cuya función peso Ehrenfest no desveló en la memoria de 1911. Según parece fue nuevamente Herglotz quien le indicó, meses después de enviado el manuscrito, que ésta tenía una forma en absoluto sencilla ni fácil de interpretar físicamente[38].

A finales de abril, el papel del invariante E_ν/ν no está netamente definido: Ehrenfest escribe, refiriéndose a la expresión[39]

$$\gamma(\nu,E)=G\left(E/\nu\right)\beta(\nu) \quad ,$$

"Si no he cometido ningún error, es totalmente suficiente para nuestro objetivo". Es en esos días cuando se propone traducir las informaciones obtenidas sobre la forma de la función $f(\sigma)$ de la ley del desplazamiento en características de la función peso $\gamma(E/\nu)$. También encontramos en las páginas de sus cuadernos intentos de abrir nuevas vías de investigación, en las que profundizaría, en algunos casos, más adelante, como, por

---

34 Anotación 866, 28 de marzo (CR), 1911, y anotaciones 867 y 876, marzo/abril, 1911, ENB:1-13. En *EA*, microf. AHQP/EHR-2.

35 Anotación 872, marzo/abril, 1911, ENB:1-13. En *ibíd.*

36 Cuaderno ENB:4-06. En *EA*, microf. AHQP/EHR-11.

37 Anotación 937, abril, 1911, ENB:1-13. En *EA*, microf. AHQP/EHR-2.

38 Carta de Herglotz a Ehrenfest, 28 de agosto, 1911. En *EA*, microf. AHQP/EHR-21, section 6.

39 Anotación 938, abril, 1911, ENB:1-13. En *ibíd.*

ejemplo, el estudio de las fluctuaciones de Einstein o el comportamiento de la radiación bajo ciertas influencias dinámicas como una centrifugación o un campo de fuerzas[40].

El 3 de junio (CR) Ehrenfest dejó anotado que iniciaba la redacción del manuscrito, tarea en la que empleó 19 días[41]. En ellos mediaron continuas conversaciones con su esposa Tatiana y con Joffé, en las que el tema de las fluctuaciones volvió a considerarse. Pocas semanas después de Ehrenfest, Joffé envió, también a *Annalen*, el manuscrito de un artículo suyo[42]. Entre las notas de Ehrenfest de esos días, se pueden identificar temas que aparecen en el artículo de su amigo ucraniano, y no en el suyo, como el intento de establecer una analogía entre los gases materiales y la radiación constituida de elementos h (*sic*)[43]. En este cuaderno, que fue completado aproximadamente el 1 de julio (CR), terminan los apuntes que pueden orientarnos sobre la gestación de las ideas y razonamientos que finalmente constituyeron la memoria de 1911. Pero, como es lógico, Ehrenfest no paró en seco sus investigaciones. Por ejemplo, la determinación unívoca de la función peso más acorde con las observaciones, que en definitiva venía a ser la solución de la ecuación integral (2.13), le acompañaría aún varios años: en 1920 Krutkow le envió una carta rebosante de añoranza desde San Petersburgo (la comunicación entre ambos llevaba interrumpida mucho tiempo, a lo que hay que sumar la especial dureza de los primeros años del mandato soviético) en la que le comentaba que un amigo suyo había solucionado dicha ecuación de una manera muy elegante mediante la aplicación de las integrales de Stieltjes[44].

2.3 El embrión de la hipótesis adiabática

En el contexto de la mecánica, que es donde los usa Ehrenfest, los “movimientos adiabáticos” fueron introducidos hacia finales del siglo XIX por Hermann von Helmholtz y por Heinrich Hertz[45]. Para lo que sigue, basta con tener en cuenta que los invariantes adiabáticos son magnitudes mecánicas –asociadas a un estado de movimiento generalmente periódico– que tienen la propiedad de mantenerse

---

[40] Anotaciones 37 y 49, junio, 1911, ENB:1-13. En *ibíd.*
[41] Entrada del 3 de junio de 1911 (CR), ENB:4-06. En *EA*, microf. AHQP/EHR-11.
[42] JOFFÉ (1911). Entrada del 5 de julio de 1911 (CR), ENB:4-07. En *ibíd.*
[43] Anotación 979, abril, 1911, ENB:1-13, y anotaciones 50, 52, 53, 54, junio, 1911, ENB:1-13. En *EA*, microf. AHQP/EHR-2.
[44] Carta de Krutkow a Ehrenfest, 6 de octubre (CR), 1920. En *EA*, microf. AHQP/EHR-22, section 10.
[45] Véase JAMMER (1966), 97. Recordemos incidentalmente que la tesis doctoral de Ehrenfest versaba sobre una extensión de la mecánica de Hertz (*cfr*. preámbulo al capítulo 1). Puede consultarse en KLEIN (1959a), 1-76.

constantes en cambios extraordinariamente lentos de ciertos parámetros que figuran en la expresión de la energía —normalmente la potencial— del sistema. Aunque tal definición se refiere a sistemas mecánicos, la terminología termodinámica se mantiene para recordar el supuesto de que en esos cambios extraordinariamente lentos el trabajo realizado para variar dichos parámetros se invierte íntegramente en modificar la energía del sistema.

En el artículo de Rayleigh citado por Ehrenfest en 1911, se deducen invariantes adiabáticos –aunque sin ser denominados exactamente de esta forma– de una serie de sistemas mecánicos oscilantes, y al final se incluye una aplicación que consiste en demostrar la ley empírica de Stefan[46]. Esta es la primera (y única) relación que he encontrado, previa a la contribución de Ehrenfest, entre los invariantes adiabáticos de un sistema mecánico y la radiación. En ella subyace la suposición de que el éter, las excitaciones electromagnéticas, pueden modelarse mecánicamente.

Al acudir al mentado artículo de Rayleigh de la mano de Ehrenfest se experimenta cierta extrañeza, pues, en él, el invariante adiabático mencionado por éste, al menos en una primera lectura, no aparece. Rayleigh –tal vez la máxima autoridad en teoría ondulatoria por entonces– pretende generalizar el concepto de presión de radiación[47]:

> The importance of the consequences deduced by Boltzmann and W. Wien from the doctrine of the pressure of radiation has naturally drawn increased attention to this subject. That aethereal vibrations must exercise a pressure upon a perfectly conducting, and therefore perfectly reflecting, boundary was Maxwell's deduction from his general equations of the electromagnetic field; and the existence of the pressure of light has lately been confirmed experimentally by Lebedew. It seemed to me that it would be of interest to inquire whether other kinds of vibration exercise a pressure, and if possible to frame a general theory of the action.

Rayleigh trata sistemas sencillos (un péndulo de longitud variable, una cuerda vibrante con un extremo móvil, y un cilindro –pistón– con aire). Obtiene las expresiones de la fuerza media ejercida sobre el extremo móvil de los sistemas en cuestión, así como algunas magnitudes que permanecen invariantes ante modificaciones muy lentas de ciertos parámetros. Tras deducir la fuerza media

---

[46] RAYLEIGH (1902).

[47] *Ibíd.*, 338.

adicional (*cfr*. (2.15)) –debida a la vibración del aire– ejercida contra el pistón, escribe[48]:

> As in the case of the string, the total force is measured by the longitudinal density of the energy; or, if we prefer so to express it, the additional *pressure* is measured by the volume-density of the energy.

Extenderá este resultado al caso de las vibraciones del éter, para lo que sólo necesita tener en cuenta las tres dimensiones. Suponiendo —como en el caso del éter— que las vibraciones están uniformemente distribuidas en todas las direcciones, obtiene[49]

$$p = U/3 \quad ,$$

siendo U la densidad de energía. Esto le permite deducir la ley empírica de Stefan y sus posibles generalizaciones sin recurrir al electromagnetismo maxwelliano, habiendo acudido únicamente a la mecánica y al segundo principio de la termodinámica. Acaba el artículo dejando abierta una cuestión[50]:

> It is an interesting question whether any analogue of the second law of thermodynamics can be found in the general theory of the pressure of vibrations, whether for example the energy of the vibrations of a stretched string is partially unavailable in the absence of appliances for distinguishing *phases*. (…) but, so far as I can see, the analogy breaks down when we attempt a general theory.

Así, el intento de Rayleigh de reproducir en un marco general de la teoría de las vibraciones los progresos realizados por Wien y Boltzmann, venía alentado por un objetivo nada banal, que no era otro que el de vérselas con el segundo principio y su expresión mecánica.

En el caso del pistón con aire, la fuerza adicional L que Rayleigh obtiene es[51]:

$$L = E \cdot l^{-1} \tag{2.15}$$

(E es la energía de la vibración en cuestión y l la longitud del cilindro de la cavidad con aire). De esta expresión se puede deducir el invariante adiabático usado por Ehrenfest,

---

[48] *Ibíd.*, 342.
[49] *Ibíd.*, 345.
[50] *Ibíd.*, 345-346.
[51] *Ibíd.*, 341-342.

pues dado que en una compresión adiabática todo el trabajo W ejercido se transforma en energía,

$$dW = -dE \quad ,$$

entonces,

$$dW = L\cdot dl = \frac{E}{l}\,dl \quad \text{y} \quad \text{por lo tanto} \quad \frac{dE}{E} + \frac{dl}{l} = 0 \quad ,$$

de donde resulta que

$$E\cdot l = const.$$

En el caso de las vibraciones electromagnéticas esta expresión se puede aplicar a la energía asociada a cada uno de los modos propios de frecuencia ν:

$$E_\nu \cdot l = E'_\nu \cdot l' \quad . \qquad (2.16)$$

Si ahora recordamos el hecho de que la longitud de onda de cada modo propio del cilindro disminuye (o aumenta) en una compresión (o expansión) de forma directamente proporcional a la longitud del mismo, esto es, que

$$l \propto \lambda$$

o bien

$$\nu\cdot l = \nu'\cdot l'$$

(que es uno de los invariantes que utiliza Ehrenfest en 1911) se obtiene, sustituyendo en (2.16),

$$E_\nu / \nu = E'_\nu / \nu' \quad ,$$

que es el otro invariante adiabático que figura en la memoria de 1911.

Resulta evidente que este trabajo debió interesar muchísimo a Ehrenfest, pues en él se ofrece un marco mecánico para tratar cualquier tipo de vibraciones, incluidas las electromagnéticas. Como he explicado más arriba, ya en 1906 Ehrenfest trató de demostrar mecánicamente la ley del desplazamiento utilizando el invariante adiabático E_ν/ν, pero, en alguno de los manuscritos en los que lo intenta, dice no haber podido consultar aún los trabajos de Rayleigh (*cfr.* 1.3)[52]. Esos intentos inéditos son bastante menos elegantes que los que permite desarrollar el tratamiento de Rayleigh. La primera referencia a este artículo del célebre físico inglés en los cuadernos de notas de Ehrenfest

---

[52] Cuaderno ENB:2-13. En *EA*, microf. AHQP/EHR-7.

datan de 1910, precisamente el año en que reemprendió sus investigaciones sobre radiación negra[53]. Así que todo parece indicar que Ehrenfest sabía lo que quería encontrar mucho antes de tener delante el trabajo de Rayleigh.

En la versión de los hechos que dio él mismo en la publicación de 1923 en que presentaba una descripción "genética" de la hipótesis adiabática, achacó la capital importancia del tratamiento de Rayleigh al hecho de que permitía compactar los elementos que intervenían en las demostraciones de la ley del desplazamiento, demostraciones hasta entonces bastante complejas y alambicadas, como se puede comprobar consultando las ofrecidas por Wien en 1894 y Planck en 1906[54]. La sofisticación de esas deducciones impedía detectar el núcleo esencial de una ley que se había demostrado compatible con los fenómenos cuánticos, en otros aspectos tan controvertidos. Gracias al tratamiento de las vibraciones hecho por Rayleigh, quedaba al descubierto el relevante papel de los invariantes adiabáticos, y además se abría la posibilidad de establecer una analogía con la teoría cinética para aplicar la mecánica estadística a la radiación sin ninguna reserva. Sin el trabajo de Rayleigh, Ehrenfest no hubiera podido justificar mecánicamente y de forma satisfactoria que la función peso dependía de una sola variable, lo que lleva –como hemos visto– casi directamente hasta la ley del desplazamiento. Esto, a su vez, proporcionó a Ehrenfest un nexo tan necesario como claro y preciso entre la función peso –pilar de su tratamiento estadístico– y la información que ofrecían los experimentos, que Ehrenfest se había encargado de referir a una misma función f en el primer apartado de su memoria de 1911. En cierto modo, el *deducir* la ley del desplazamiento legitimaba el tratamiento estadístico de Ehrenfest y, con ello, la aplicación de la mecánica estadística a la radiación, dado que teóricamente no se había llegado más lejos usando el electromagnetismo, excepción hecha de las oscuras deducciones de Planck de la ley de radiación que llevaba su nombre, que ya Ehrenfest y otros habían señalado como insatisfactorias, y de los resultados que Lorentz había obtenido en el marco de su teoría del electrón para longitudes de onda largas.

Un inciso antes de concluir este apartado. Afirmar que Ehrenfest dedujo en 1911 la ley del desplazamiento requiere algunas precisiones. En rigor, le quedaban algunos flecos para que se tratara de una demostración en toda regla, como, por ejemplo, demostrar la validez del principio de Boltzmann para funciones peso diferentes de la de Boltzmann (distribución uniforme). A ello dedicará un trabajo en 1914, en el que completó y extendió el tratamiento aplicado en 1911 a la radiación (*cfr.*

---

[53] Cuaderno ENB:1-11. En *EA*, microf. AHQP/EHR-2.

[54] WIEN (1894). La de Planck está reimpresa en PLANCK (1988), 314-332.

capítulo 4)[55]. Tampoco hay que olvidar que la identificación del multiplicador μ con una magnitud proporcional al inverso de la temperatura absoluta la establece comparando el término de la derecha en la expresión (2.5) con la ley del desplazamiento. Esto es, estrictamente, la ley no se deduce.

Por todo lo dicho, me parece pertinente situar el artículo de 1911 en el inicio de la breve serie de publicaciones que llevarán a Ehrenfest a formular con precisión la hipótesis adiabática cinco años después. Si se admite que la energía de un modo de vibración de frecuencia ν viene dada por $E_\nu = nh\nu$ –donde n es un número natural que caracteriza el estado energético del modo– afirmar que el cociente E_ν/ν no varía en un proceso adiabático significa afirmar que en dicho proceso se mantiene el valor de n, y que, por tanto, el sistema se mantiene en su estado inicial. Pero esta conclusión no figura en la memoria de 1911.

Del estudio de sus cuadernos de notas se deduce que, hacia 1911, los invariantes adiabáticos acudieron a la mente de Ehrenfest fruto de sus sospechas iniciales, que situaban a la ley del desplazamiento –y por ende al segundo principio– en su punto de mira. Si bien es cierto que la compresión adiabática de un sistema es un proceso que aparece en sus notas prácticamente desde que inicia sus investigaciones sobre radiación negra, no lo es menos que el teorema de Rayleigh nunca tiene en ellas excesivo protagonismo.

2.4 La inevitabilidad de la discontinuidad

Aunque Ehrenfest no lo presentó como tal, uno de los resultados más relevantes de este artículo es la constatación de que la ley de Planck exige necesariamente dotar de un espectro puramente discreto a la función peso. Quizá creyó que, si bien su hallazgo constituía una demostración rigurosa de la imposibilidad de liberar a la teoría de la radiación térmica de los elementos de energía planckianos, la convicción que de ello tenían sus colegas estaba a la sazón tan arraigada que no concederían mucha importancia a semejante resultado. Este prejuicio chocaría frontalmente contra la gran resonancia que sí tuvo una contribución de Poincaré de 1912 que contenía ese y otros resultados. Nada impide pensar que Ehrenfest simplemente errara al considerar los intereses de sus colegas, pero el distinto ambiente en el que se movían ambos físicos –amén de su incomparable reputación– puede que tuviera mucho que ver. La memoria de Poincaré adquiere más importancia cuanto más se considera la situación de la teoría cuántica en países como Francia o el Reino Unido. En Alemania los físicos llevaban más tiempo familiarizados con la hipótesis de Planck, habiendo asumido

[55] EHRENFEST (1914).

muchos de ellos su necesidad antes incluso de que llegaran las demostraciones de Ehrenfest y Poincaré.

En 1911 eran ya numerosas las voces que advertían que la cuantización era el artilugio que había permitido a Planck dar con la ley de radiación. Lo que podemos designar como su *suficiencia* estaba demostrada de varias formas desde hacía unos cuantos años: a ello habían contribuido Ehrenfest y Einstein, cada uno por su cuenta, en 1906, Lorentz en 1908, Jeans en 1910, y Debye también en 1910[56].

En efecto, al año siguiente de proponer su célebre (y celebrada) hipótesis heurística de los quanta de energía, Einstein publicó un artículo que empezaba así[57]:

> In a study published last year I showed that the Maxwell theory of electricity in conjunction with the theory of electrons leads to results that contradict the evidence on black-body radiation. By a route described in that study, I was lead to the view that light of frequency ν can only be absorbed or emitted in quanta of energy $(R/N)\beta\nu$, where R denotes the absolute constant of the gas equation applied to one gram-molecule, N the number of actual molecules in one gram-molecule, β the exponential coefficient of Wien's (and Planck's) radiation formula, and ν the frequency of the light in question. This relationship was developed for a range that corresponds to the range of validity of Wien's radiation formula.
>
> At that time it seemed to me that in a certain respect Planck's theory of radiation constituted a counterpart to my work. New considerations, which are being reported in §1 of this paper, showed me, however, that the theoretical foundation on which Mr. Planck's radiation theory is based differs from the one that would emerge from Maxwell's theory and the theory of electrons, precisely because Planck's theory makes implicit use of the aforementioned hypothesis of light quanta.

Observemos que no se preocupa demasiado en distinguir su hipótesis de la de Planck, sino más bien al contrario, actitud por otro lado lógica dado que precisamente lo que quiere Einstein es ver en esa feliz coincidencia un signo de algo más profundo, un síntoma de que algo de verdad había en la aparición de la discontinuidad en el estudio de la radiación de cuerpo negro.

Aunque no recibió demasiados elogios por su hipótesis de los quanta, Einstein no dejó de aportar nuevos argumentos a su favor. El más importante lo conforma un

---

[56] EHRENFEST (1906b), EINSTEIN (1906b), JEANS (1910) y DEBYE (1910). La publicación de Lorentz es LORENTZ (1909).

[57] EINSTEIN (1906b). Versión inglesa en BECK (1989), 192.

estudio sobre fluctuaciones presentado en 1909[58]. Einstein dedujo que un espejo suspendido en una cavidad con radiación presentaría unas fluctuaciones en la energía que corresponderían a dos causas de índole diversa: una ondulatoria y otra corpuscular. Esto podría interpretarse —aunque difícilmente sus contemporáneos pudieron abstraer el método utilizado (las fluctuaciones energéticas en un 'experimento mental')— como una especie de demostración de la necesidad de introducir, de algún modo, la cuantización.

Jeans publicó en 1910 un artículo en el que no parecía estar al corriente de lo publicado por sus colegas del continente en los últimos años[59]. Nos interesa especialmente la deducción de la ley de Planck que incluyó en el decimotercer apartado. Propone "an alternative method of arriving at Planck's law"[60], que de hecho es exactamente el que Einstein había propuesto en 1906 y que él mismo había aplicado en 1907[61]. Siguiendo "the usual gas-theory calculations", Jeans enuncia que la razón entre la probabilidad de que una vibración tenga energía $0, \varepsilon, 2\varepsilon, \ldots$ es:

$$1 : e^{-\frac{\varepsilon}{RT}} : e^{-\frac{2\varepsilon}{RT}} : \ldots \quad ,$$

y, por tanto, si se consideran N vibraciones, la energía media por vibración será

$$\frac{0 \cdot 1 + \varepsilon \cdot e^{-\frac{\varepsilon}{RT}} + 2\varepsilon \cdot e^{-\frac{2\varepsilon}{RT}} + \ldots}{1 + e^{-\frac{\varepsilon}{RT}} + e^{-\frac{2\varepsilon}{RT}} + \ldots} = \frac{\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon}{RT}} - 1} \quad ,$$

y subraya la baja probabilidad de que un modo propio de alta frecuencia posea una unidad de energía.

Ehrenfest hará exactamente lo mismo en 1911, pero introduciendo una función peso general —Einstein también había utilizado una función peso general $\omega(E)$ en 1907— que en el caso de la ley de Planck es una distribución constante en los puntos $0, h\nu, 2h\nu, \ldots$ —como hace tácitamente Jeans— y que en el caso de Wien hay que modificar añadiendo un factorial en el denominador. La diferencia entre ambos tratamientos estriba pues en que Ehrenfest *deduce* esos pesos, mientras que Jeans se limita a *justificarlos* a posteriori.

---

[58] EINSTEIN (1909).
[59] JEANS (1910).
[60] *Ibíd.* 953.
[61] EINSTEIN (1907a). Versión inglesa en BECK (1989), 217-218.

Este trabajo significaba un cambio de posicionamiento del físico británico, quien a falta de encontrar un mecanismo físico que explicara la ausencia de un estado real de equilibrio por la que hasta entonces había abogado, empezó a ver con buenos ojos la ley de Planck, y a poner en duda el teorema de equipartición[62]. Sin embargo, tradicionalmente, y no sin fundamento, se relaciona el definitivo viraje de Jeans con la publicación de Poincaré de un trabajo en el que demostraba la necesidad de la hipótesis cuántica de Planck, y que salió a la luz unas semanas después de la celebración del primer congreso Solvay. Tanto por su contenido como por la época en que se publicó (en diciembre de 1911 presentó un anticipo en la Academia de Ciencias de Paris y en enero de 1912 ya podía leerse la versión extensa en las páginas de *Journal de Physique*) guarda estrechísima relación con la memoria de Ehrenfest. Por ello, me detendré a analizar su contenido[63].

En la introducción de este artículo (me refiero al del *Journal de Physique*), titulado "Sur la théorie des quanta", Poincaré valora las implicaciones de la hipótesis de Planck[64]:

> Il est à peine nécessaire de faire remarquer combien cette conception s'écarte de tout ce qu'on avait imaginé jusqu'ici ; les phénomènes physiques cesseraient d'obéir à des lois exprimables par des équations différentielles, et ce serait là, sans aucun doute, la plus grande révolution et la plus profonde que la philosophie naturelle ait subie depuis Newton.

Ante semejante desafío, se pregunta: "Peut-on néanmoins échapper à cette conséquence?". Despacha de primeras, y sin aportar argumentos, una sugerencia hecha por Nernst en el congreso de Bruselas con la que el famoso experimental pretendía incluir en los tratamientos la dependencia de la masa de las moléculas, no sólo de la velocidad —como prescribía la flamante teoría de la relatividad, de la que, por cierto, Poincaré era un reconocido experto— sino también de la aceleración.

La investigación que presenta el físico y matemático francés se ajusta al modelo de los resonadores ideado por Planck. Esos artilugios, con periodo propio determinado, serán los responsables de variar la distribución de frecuencias, por lo que, dada su monocromaticidad, han de poder intercambiar energía entre ellos con un mecanismo distinto de la absorción y la emisión. Poincaré propone dos:

---

[62] Véase HUDSON (1989).

[63] POINCARÉ (1911 y 1912). Sobre esta contribución de Poincaré, puede consultarse: McCORMMACH, (1967), PRENTIS (1995) y NAVARRO (2002-2003).

[64] POINCARÉ (1912), 5.

(i) Al tratarse de resonadores en movimiento, por medio del éter —y según el principio que denomina de Döppler-Fizeau— pueden intercambiar energía entre sí a base de reflejar, refractar, difractar o dispersar la radiación.
(ii) También pueden interaccionar entre ellos mecánicamente a través de choques con los átomos circundantes. Como la teoría de los quanta prescribe que los resonadores sólo ganan o pierden energía en cantidades múltiplas de un quantum, el intercambio directo entre resonadores debe descartarse, pues la inconmensurabilidad de sus frecuencias lo impediría. Por lo tanto, en este caso, los átomos del material harán de intermediarios.

Poincaré se centra, en este artículo, en el segundo mecanismo. Antes hace unas consideraciones generales acerca del espacio fásico de las que se servirá en sus razonamientos. Dicho espacio permite caracterizar el estado de un sistema (aislado) con un punto en un espacio n-dimensional $(x_1, x_2, \ldots, x_n)$. La probabilidad de que un punto se encuentre en el elemento infinitesimal $d\tau = dx_1 dx_2 \cdots dx_n$ de ese espacio viene dada por:

$$W d\tau$$

(me referiré a esta *W* como a la 'densidad de probabilidad'). Para que se pueda hablar propiamente de un estado medio del sistema —estado de equilibrio— la función *W* ha de estar bien definida. Y eso es lo que supone Poincaré. En el caso de la mecánica clásica la función *W* vale lo mismo en todos los puntos del espacio, lo que conduce al conocido resultado de la equipartición de la energía.

Estamos pues ante un planteamiento estadístico en el que lo primero que encontramos es una *superación* de la equiprobabilidad clásica, pues en lo que sigue la densidad de probabilidad no se supondrá —en general— constante. Poincaré acomete primero el análisis de un sistema formado por dos resonadores a los que, según lo dicho, no supone regidos por el teorema de equipartición de la energía. Uno de estos resonadores posee un periodo muy grande (τ_1) y el otro uno muy pequeño (τ_2). Ambos se mueven en la misma recta y pueden chocar entre ellos. Poincaré plantea las ecuaciones del movimiento dejando sin determinar el término correspondiente a la interacción, y asocia el primero (de periodo grande) a un átomo libre y el segundo (de periodo pequeño) a un resonador planckiano:

(τ_1, ξ) : periodo y energía de un átomo sometido a las leyes ordinarias;
(τ_2, η) : periodo y energía de un resonador planckiano; $(\tau_1 >> \tau_2)$.

El desconocimiento del término correspondiente a la interacción impide integrar las ecuaciones del movimiento, y Poincaré trata de sacar la información necesaria a partir de otras consideraciones. Razona que la densidad de probabilidad del sistema tendrá la forma:

$$W(\xi,\eta) \tag{2.17}$$

(desestima, como vemos, la dependencia en las fases de oscilación). La contrastada solvencia de la mecánica estadística aplicada a la materia permite suponer que el estado del átomo (representado en la expresión (2.17) por su energía ξ) no depende del estado del resonador (es decir, de η), pues la densidad de probabilidad clásica es uniforme; más adelante Poincaré razona con mayor rigor —en el apartado final dedicado a justificar las hipótesis que pueden restringir el ámbito de validez de sus conclusiones— este paso. Así que la densidad de probabilidad de este sistema sólo puede depender de η:

$$W(\eta) \quad .$$

Su objetivo es encontrar el valor medio de la energía tanto del resonador como del átomo, o sea, cómo se reparte la energía. Si h es la energía total del sistema:

$$\xi + \eta = h \quad ,$$

los valores medios (designados con X para ξ y con Y para η) serán:

$$\begin{cases} MX = \int_0^h (h-\eta) W(\eta) d\eta \\ MY = \int_0^h \eta W(\eta) d\eta \quad , \end{cases} \tag{2.18}$$

donde

$$M = \int_0^h W(\eta) d\eta \quad , \tag{2.19}$$

y en todo caso

$$X + Y = h \quad .$$

Si en estas expresiones se pone $W=const.$ (equiprobabilidad) se obtiene $X=Y$, como era de esperar. Además, dado que X representa la energía media del átomo, su valor será proporcional a la temperatura absoluta. Según esta terminología, la validez de la ley de Planck implicaría que

$$Y=\frac{\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon}{X}}-1} \tag{2.20}$$

(las constantes de proporcionalidad entre X y la temperatura absoluta T se han hecho igual a la unidad). El método propuesto consiste en determinar la forma de la densidad de probabilidad que conduce a la ley de Planck con la ayuda de las ecuaciones (2.18) y (2.19). Pero —sigue Poincaré— el caso de la naturaleza es "entièrement différent"[65]: un modelo de cuerpo negro y, más aún, un modelo estadístico, no puede constar sólo de dos elementos. Pasa por ello a plantear el caso más general —pero formalmente muy parecido a lo que ha expuesto con detalle para el caso de dos resonadores— constituido por

p resonadores de periodo grande τ_1 y energías $\xi_1,\ \xi_2,\ \ldots,\xi_p$ y
n resonadores de periodo pequeño τ_2 y energías $\eta_1,\ \eta_2,\ \ldots\eta_n$.

La extensión a este sistema no implica, de primeras, nuevas consideraciones, y por ello, me abstendré de reproducir los pasos que llevan a Poincaré hasta las nuevas expresiones de los valores medios de la energía, que ahora cumplirán:

$$\langle\xi_i\rangle=X \qquad \langle\eta_k\rangle=Y \qquad \text{y}$$

$$\begin{cases} pX+nY=h \\ \displaystyle\sum_{i=1}^{p}\xi_i+\sum_{k=1}^{n}\eta_k=h \end{cases}$$

(el subíndice i denota cada uno de los p resonadores de periodo τ_1, y el k los de periodo τ_2), pues el valor medio de la energía de los resonadores del mismo tipo es el mismo. Ahora, la densidad de probabilidad del sistema es de la forma:

$$W=\omega(\eta_1)\ \omega(\eta_2)\cdots\omega(\eta_n) \quad .$$

[65] *Ibíd.*, 11.

($\omega(\eta)d\eta$ es la probabilidad de que un resonador individual tenga energía entre η y $\eta+d\eta$). Para obtenerla —además de argumentar análogamente al caso simple la independencia de W respecto a ξ_i— Poincaré supone que la colisión entre dos resonadores no afecta al estado de los otros. Pero con lo hecho hasta aquí el tratamiento resulta insuficiente: Poincaré demuestra que la única $\omega(\eta_i)$ que conduce a una partición de la energía independiente de n y de p es de la forma:

$$\omega(\eta) = \eta^m \tag{2.21}$$

(m puede tomar cualquier valor). Que la partición de la energía entre los resonadores de un tipo y de otro no debe depender del número que hay de unos (p) y otros (n) lo implica que la regencia o no de la equiprobabilidad en los resonadores planckianos o en los átomos libres no parece depender de la proporción relativa de sus poblaciones. Si fuera así, dice Poincaré, "l'équilibre thermodynamique serait impossible"[66]. Que la densidad de probabilidad individual expresada en (2.21) sea la única que cumple este requisito le parece, sin más, inaceptable.

Pero hasta este punto Poincaré no ha utilizado para nada el hecho de que tanto n como p son grandes números, que es lo mismo que decir que puede hacerse el límite:

$$n \to \infty \ , \ p \to \infty \ , \ \frac{p}{n} \to k \qquad (k \text{ finito}).$$

Y eso es lo que en este trance introduce Poincaré, solucionando de golpe el problema, pues halla, con toda generalidad, una partición de la energía que no depende ni de p ni de n. Para el caso en que $\omega = \eta^m$

$$X = \frac{Y}{m+1} \quad , \tag{2.22}$$

y, por ejemplo, para $\omega = e^{\gamma\eta}$

$$X = \frac{Y}{\gamma Y + 1} \quad . \tag{2.23}$$

Para estudiar el caso de Planck con este método, hay que sustituir las integrales por sumatorias, pues la función $\omega(\eta)$ es nula excepto en los valores múltiplos de ε. Obtiene:

---

[66] *Ibíd.*, 18.

$$Y = \frac{\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon}{X}} - 1} \quad . \tag{2.24}$$

Con esto queda demostrada la suficiencia de la hipótesis cuántica para obtener la ley de radiación de Planck.

Pero Poincaré no se queda aquí. Expone aún otro método, no desligado del anterior, que se basa en las propiedades de las transformadas de Fourier. En un primer momento, dicho método no parece aportar nada excesivamente novedoso, pues recupera los resultados (2.22), (2.23) y (2.24). Define la transformada integral de la probabilidad individual de un resonador ω:

$$\phi(\alpha) \equiv \int_0^\infty \omega(\eta) e^{-\alpha\eta} d\eta \tag{2.25}$$

(α es una variable compleja con parte real nula). Tras no pocos cálculos, logra relacionar la partición de la energía y de esta transformada:

$$\frac{\phi'(\alpha)}{\phi(\alpha)} = -Y \quad \text{y} \quad X = \frac{1}{\alpha} \quad . \tag{2.26}$$

Con una $\omega(\eta)$, a partir de (2.25), pueden hallarse X e Y. En el caso de Planck, la integral vuelve a convertirse en un sumatorio:

$$\phi(\alpha) = \sum_{m=0}^{\infty} e^{-\alpha m \varepsilon} \quad .$$

Pero este método le abre a Poincaré la posibilidad de demostrar la necesidad de la cuantización invirtiendo el sentido del razonamiento: determinadas X e Y queda también determinado el cociente

$$\frac{\phi'}{\phi} \quad ,$$

y, por lo tanto, la función $\omega(\eta)$ (salvo un factor constante multiplicativo), que se obtiene mediante la transformada inversa

$$\omega(\eta) = \frac{1}{2\pi i} \int \phi(\alpha) e^{\alpha\eta} d\alpha$$

(la integración se extiende a lo largo de la recta $\alpha = i\beta$, paralela al eje imaginario). Ahora Poincaré puede afirmar que la "*hypothèse des quanta est doncs la seule qui conduise à la loi de Planck*" [67].

Demostrada ya la necesidad de la cuantización una vez admitida la ley de Planck, Poincaré se dispone a encontrar un resultado que no esté sujeto a la exactitud de ésta. Se pregunta si puede haber otras leyes de radiación, derivadas de unas $\omega(\eta)$ continuas, que no puedan distinguirse de la de Planck en los laboratorios debido a una falta de precisión en las medidas —"une loi expérimentale n'est jamais qu'approximative"[68], escribe—. La forma de $\phi(\alpha)$ —ecuación (2.25)— muestra que si ω es continua, entonces:

$$\phi \to 0 \quad \text{para} \quad \alpha \to \infty \ .$$

Incorporando a su análisis la ley del desplazamiento y utilizando (2.26), logra relacionar la energía radiativa total con la función ϕ:

$$\int_0^\infty u_\lambda d\lambda = \frac{X}{K'} \int \frac{d \log \phi}{\lambda^3} \tag{2.27}$$

(previamente ha demostrado que ϕ depende de λX, o sea de λ/T, según (2.26), pues X recordemos que es la energía media de una partícula libre; K' es una constante). Para $\lambda \to 0$ el término de la derecha se hace ilimitado. Sólo introduciendo una discontinuidad en la función ω el punto $\eta = 0$ puede evitarse la indeseada divergencia. Por lo tanto[69]:

> *Doncs, quelle que soit la loi du rayonnement, si l'on suppose que le rayonment total est fini, on sera conduit à une fonction* ω *présentant des discontinuités analogues à celles que donne l'hypothèse des quanta.*

Reparemos en la altisonancia con que engrandece el resultado, pues en realidad sólo ha justificado la necesidad de introducir una discontinuidad en el punto de energía cero del resonador.

Antes de justificar en un último apartado algunas de las hipótesis realizadas, Poincaré se ocupa de descartar la llamada segunda teoría de Planck: aunque este último pretenda haber tratado la absorción de los resonadores de forma continua, el tratamiento de Poincaré arroja para la nueva ley el mismo resultado que para la antigua

---

[67] *Ibíd.*, 27.
[68] *Ibíd.*
[69] *Ibíd.*, 29.

en lo que a la forma de las densidades de probabilidad individuales se refiere, con la salvedad de que ahora las discontinuidades se sitúan en los múltiplos impares de $\varepsilon/2$. Es imposible —insiste— que los resonadores absorban radiación de forma continua.

Cierra el trabajo anunciando que dedicará un segundo artículo al otro posible método de intercambio energético entre resonadores, basado en el principio de Döppler-Fizeau. Si se admite la posibilidad de que haya choques —posibilidad explotada en este trabajo— Poincaré no duda de que ambos métodos deben conducir al mismo resultado.

Las semejanzas entre los resultados de Poincaré y Ehrenfest son muy llamativas. La nota que publicó el primero en *Comptes Rendus*, donde resumía el contenido de su futura publicación, debió provocar una fuerte impresión en Ehrenfest, de viaje en aquellos días. Inmediatamente envió una separata de su memoria a Poincaré, quien le respondió, también prontamente[70]:

> Mon cher collègue,
> Je suis heureux de voir que vous êtes arrivé à des résultats conformes aux miens par une voie différente. Je vous remercie de votre brochure qui me sera certainement utile pour la rédaction de mon prochain article.
> Le *Journal de Physique* (Janvier 1912) ne m'a pas encore envoyé de tirages à part et je commence à me demander s'il m'en enverra.
> Votre bien dèvoué collègue,
> Poincaré.

Veamos cuáles son esos "resultados conformes" en los que convergieron las investigaciones de Ehrenfest y Poincaré. A saber:

(i) Demostración de la suficiencia de la hipótesis cuántica (de Planck) para obtener la ley de Planck.
(ii) Demostración de la necesidad de la hipótesis cuántica (de Planck) para obtener la ley de Planck.
(iii) Demostración de la necesidad de introducir al menos una discontinuidad en el punto de energía cero de un resonador, en el caso de Poincaré, modo propio en el caso de Ehrenfest, si se quiere evitar la catástrofe ultravioleta (el francés no la denomina así).

Estos dos últimos puntos requieren ser matizados. Si bien Poincaré demuestra claramente la necesidad de (ii) —y así lo enuncia en su artículo: el octavo apartado se

[70] Carta de Poincaré a Ehrenfest, circa enero, 1912. En *EA*, microf. AHQP/EHR-24, section 8.

titula "Nécessitè de l'hypothèse de Planck"— Ehrenfest no hace lo propio, y se limita en ese trance crucial a remitir a una pista dada por un "colega cercano" del que no da el nombre. Además, aunque el planteamiento de la ecuación integral (2.13) le permitía invertir el procedimiento ejecutado hasta ese punto, análogamente a lo hecho por Poincaré, en ningún sitio de su trabajo formula esta conclusión explícitamente. Quizá las enormes diferencias que separaban a estos dos autores en el terreno de las matemáticas fueron las responsables de esta dispar presentación —o interpretación— de los resultados. De hecho, Poincaré introdujo un nuevo método de análisis estadístico basado en las transformadas de Fourier, método que por cierto Ralph H. Fowler se encargó de generalizar convenientemente en 1921, pues se había percatado de que no era aplicable precisamente en los casos analizados por Poincaré[71]. Ello tenía que ver con el paso de integral a sumatorio que requería el análisis de la ley de Planck. En relación con esto, no está de más mencionar que Paul M. Dirac, siendo a su vez doctorando de Fowler, fue quien introdujo la función delta en mecánica cuántica[72].

Del tercer punto Poincaré concluye la necesidad de introducir discontinuidades análogas a las prescritas por la hipótesis de los quanta (de Planck), siempre que la radiación total se considere finita. Ehrenfest sólo enuncia la necesidad de la singularidad del punto cero —que es lo que demuestra Poincaré— pero junto a otro requisito: la disminución suficientemente pronunciada —con un orden superior a dos— de la correspondiente función peso continua. Este último resultado no es formulado —ni demostrado, al menos expresamente— por Poincaré. Ehrenfest, además, se preocupa de añadir más restricciones. Un comportamiento asintótico tendiente a cero de la ley de radiación con una potencia mayor que cualquier función polinómica fuerza a la función peso a anularse también con un orden infinito en las proximidades del valor cero de la energía. El comportamiento de las fórmulas de Wien y Planck en el límite de altas frecuencias impone incluso otro punto singular a una distancia del cero proporcional a la frecuencia, y la total nulidad de la función peso entre ambos puntos singulares.

Además de la dilucidación de la proporcionalidad de la celda con ν, podemos señalar otros resultados no presentados por Poincaré que sí encontramos en la memoria de Ehrenfest:

(i) La restricción que impone a la función peso la condición roja, o sea, el cumplimiento de la ley de Rayleigh-Jeans, en el rango de frecuencias bajas.
(ii) La justificación estadística de la ley del desplazamiento de Wien.

[71] FOWLER (1921).
[72] Véase PRENTIS (1995), 345.

(iii) El análisis estadístico de otras leyes de radiación; en particular, la demostración de que la ley de Wien implica una función peso puramente discreta.
(iv) La propuesta de una ley de radiación —expresión (2.12)— compatible con casi todas —todas excepto una— las características obtenidas.
(v) La comparación de la hipótesis de Planck y la de Einstein.

Podemos establecer fácilmente una relación entre esta mayor riqueza de resultados de Ehrenfest y su más antigua relación con la teoría del cuerpo negro. Su trabajo queda más estrechamente vinculado a los descubrimientos que venían dándose desde 1900 (o, mejor, 1905), a los que, al parecer, Poincaré se había mantenido ajeno. Ello no desmerece la contribución del físico francés, quien idea un ingenioso método basado en el estudio de balances energéticos entre resonadores sin apelar a conceptos como el de entropía con un aparato matemático considerablemente más depurado que el de Ehrenfest.

En todo caso, y a pesar de esas similitudes, el impacto de ambas contribuciones fue sencillamente incomparable. Mientras la publicación de Poincaré se convirtió en referencia casi obligada en las posteriores presentaciones retrospectivas del surgimiento de la física cuántica, convirtiéndose en la demostración de la necesidad de la cuantización por antonomasia, la memoria de Ehrenfest apenas mereció citas en ese sentido. La difícil lectura de esta última no permite justificar esta acogida tan dispar. Jeans escribió: “Unfortunately, Poincaré’s Paper is of such an abstruse mathematical nature, that it is impossible to do any sort of justice to it in an abstract; the reader who wishes to understand it must turn to the original Paper”[73]. Más adelante volveremos sobre las posibles causas del ninguneo que sufrió esta valiosa contribución de Ehrenfest (*cfr*. 2.6). Observemos, de momento, que la presentación de los resultados pudo tener mucho que ver en ello pues, a diferencia de Poincaré, Ehrenfest no hizo hincapié alguno en la demostración de la inevitabilidad de introducir discontinuidades en la teoría de la radiación térmica. Esta ausencia de énfasis es compatible con su posición más bien recelosa frente a la hipótesis cuántica. Veremos que meses después de haber publicado este artículo todavía intenta dar con una nueva ley de radiación que permita reducir la discontinuidad a un simple umbral de excitación de los resonadores, llegando incluso a poner en cuestión la validez de la ley de Planck a altas frecuencias. También ilustraría esa interpretación tan diferente de los resultados la manera en que Ehrenfest y Poincaré enuncian las consecuencias que se derivan de la necesaria singularidad del valor de energía cero. Si bien el primero parece centrarse más en el estudio de la existencia del dicho umbral de excitación —llegando a escribir la ley de radiación que le

[73] JEANS (1914), 33.

correspondería en el mismo artículo—, Poincaré habla de la necesaria existencia de discontinuidades —en la función densidad de probabilidad del estado individual de un resonador— "análogas" a las que prescribe la hipótesis de los quanta.

El eminente físico y matemático francés murió en julio de 1912, pocos meses después de escribir su primera y última carta a Ehrenfest. En esos días, aún tuvo tiempo de desarrollar su anunciada tentativa de estudiar el intercambio energético entre resonadores a través del éter, pero según parece no llegó a resultados satisfactorios[74]. Por lo tanto, prácticamente no tuvo tiempo de hacer público lo que le reconoció privadamente a Ehrenfest. Suponiendo —claro está— que esa hubiera sido su intención.

2.5 Quanta de Planck *vs*. quanta de Einstein

El último aspecto que trataré es el que se sugiere en el título del artículo, y que Ehrenfest reserva para el último apartado: el análisis de la "hipótesis de los quanta de luz" desde la perspectiva de la teoría de la radiación térmica. Parece que Ehrenfest, en un principio, pensó en dedicar algún apartado exclusivamente a la deducción de Einstein de 1905, pues entre sus manuscritos he encontrado borradores de lo que pretendía ser la primera parte de la memoria, y que llevan por título "La deducción presentada por Einstein (1905) de la hipótesis de los quanta de luz a partir de la ecuación espectral de Wien"[75]. Ehrenfest finalmente optó por considerar directamente los quanta de Einstein, y no su deducción.

Así como, en general, los físicos fueron aceptando paulatinamente la hipótesis planckiana, la mayoría siempre rechazó los quanta de Einstein. El propio Planck consideraba en 1910 que los únicos que abogaban por la especulación de Einstein eran, aparte de su creador, Larmor, Stark y J.J. Thomson[76]. Aunque recordemos que Einstein persiguió constantemente argumentos que apoyaran su hipótesis en los años sucesivos, es un hecho constatable que en el primer congreso Solvay, de 1911, apenas se habló de los quanta de Einstein; la hipótesis de Planck fue la protagonista. Cómo no, la característica más denostada de los quanta de Einstein era su implícita corpuscularidad, que parecía absolutamente incapaz de llevarse bien con el fenómeno electromagnético de las interferencias. Ehrenfest se encargó de razonar en 1911 cómo había todavía otro rasgo distintivo de los quanta einstenianos que les era extraño a los elementos de energía de Planck.

---

[74] Véase McCORMMACH (1967), 49.

[75] Dossier EMS:5. En *EA* (no microfilmado).

[76] HERMANN (1971), 56, nota al pie.

Los resultados a los que llegó Ehrenfest no están expuestos en el artículo con excesiva claridad, así que he tratado de indagar por otras vías cuál es el fondo del críptico apartado que da fin a la memoria. Empezaré por exponer las dos deducciones publicadas por Planck de la distribución energética más probable entre los resonadores, responsables —en opinión de Ehrenfest— de gran parte del confusionismo reinante respecto al significado de sus elementos de energía. Continuaré después con un fugaz recordatorio de la formulación de la hipótesis que propuso Einstein en 1905, para pasar a ofrecer finalmente algunos ejemplos en los que es patente la falta de delimitación clara entre la hipótesis de Einstein y la de Planck.

En la primera deducción que hizo de su ley en 1900, refinada en 1901, y que reprodujo con algo más de rigor en su libro de 1906, Planck asociaba la probabilidad de un estado macroscópico al número de formas —que él denomina 'complexiones'— en que éste puede realizarse; es decir, la probabilidad es proporcional al número de microestados (complexiones) compatibles con un estado macroscópico[77]. Para caracterizar una complexión, Planck no tiene en cuenta qué elemento de energía en particular se encuentra en cada resonador, pues los elementos de energía no se pueden distinguir entre sí: cada complexión viene definida sencillamente por el número de elementos que contiene cada resonador. El número de complexiones que corresponde a una energía total dada lo proporciona la expresión de las combinaciones con repetición (no importa el orden y se puede escoger un elemento más de una vez) de N objetos (resonadores) escogidos de P en P (elementos energéticos):

$$W = \frac{(N+P-1)!}{(N-1)!\,P!} \quad . \tag{2.28}$$

Una vez Planck identifica esta expresión con la probabilidad —sin normalizar— de un estado, aplica el principio de Boltzmann y deduce, utilizando la ley del desplazamiento, la magnitud del elemento de energía

$$\varepsilon = h\nu$$

y la expresión para la entropía de un estado de energía E

[77] PLANCK (1906). En PLANCK (1988), 384-387 y 399-401. Sobre los métodos de Boltzmann, y en particular sobre su influencia en algunos de los trabajos de Planck y Einstein que comentaré, puede consultarse DUGAS (1959).

$$S = \kappa \left\{ \left(1+\frac{E}{h\nu}\right)\log\left(1+\frac{E}{h\nu}\right) - \frac{E}{h\nu}\log\frac{E}{h\nu} \right\} \quad . \tag{2.29}$$

A partir de aquí, sólo queda aplicar la relación termodinámica que introduce la temperatura,

$$\frac{\partial S}{\partial E} = \frac{1}{T} \quad ,$$

y la relación entre la energía media de un oscilador y la densidad espectral,

$$\rho(\nu,T) = \frac{8\pi\nu^2}{c^3}\bar{E}(\nu,T) \quad ,$$

para obtener la ley de Planck.

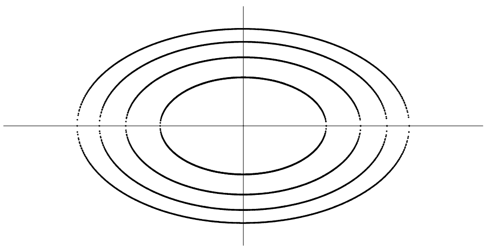


Fig. 2.2. Regiones elementales en el espacio fásico de un resonador propuestas por Planck (este gráfico no aparece en su libro). El eje de abscisas representa la coordenada de posición, ξ, y la ordenada, su momento conjugado, χ. Cada elipse corresponde a un valor de la energía diferente, múltiplo entero de $h\nu$: ec. (2.30).

En *Vorlesungen* también encontramos otro uso planckiano de la hipótesis cuántica[78]. Planck quiere recuperar esta misma expresión (2.29), no apelando a la energía total del sistema, sino al estado electromagnético de un resonador individual de frecuencia ν. Dado que la energía de un resonador es[79]

$$E = \frac{1}{2}K\xi^2 + \frac{1}{2}\frac{\chi^2}{L} \tag{2.30}$$

(ξ representa la coordenada de posición y $\chi = L\dot{\xi}$ su momento conjugado; K y L son constantes positivas), las líneas de energía constante en la superficie-(ξ, χ) serán elipses de área

[78] PLANCK (1906). En PLANCK (1988), 402-404.
[79] Cambio la notación original.

$$2\pi E\sqrt{\frac{L}{K}}=\frac{E}{\nu}\quad .$$

La medida de la probabilidad del estado de un resonador viene dada por el área de cada uno de los anillos elípticos, que Planck denomina regiones elementales ('Elementargebiete'), y que están definidos por la condición (*cfr. fig.* 2.2)

$$\frac{\Delta E}{\nu}=const.$$

Si ponemos $\Delta E=\varepsilon$ se recupera el quantum $h\nu$ sin recurrir a la ley del desplazamiento y, de paso, se dota a la constante h de un significado físico en el que se apoya toda la teoría; Planck denomina a h 'quantum de acción'.

Estas son las dos interpretaciones a que aludía Ehrenfest al final de su memoria. Aparentemente son compatibles entre sí, a pesar de basarse la primera en elementos de energía y la segunda en regiones fásicas elementales.

Recordemos ahora rápidamente en qué consistía la hipótesis de los quanta de luz, formulada por Einstein en 1905 sin proponer explícitamente ninguna conexión con la hipótesis de Planck[80]. Einstein establece una analogía entre gases y radiación, basada en el cálculo de la variación de la entropía en un cambio de volumen a energía constante en uno y otro caso. Para los gases utiliza un método muy directo: siendo la probabilidad de que una molécula de un gas contenido en una cavidad de volumen V_o esté, accidentalmente, en la porción de volumen V:

$$\frac{V}{V_o}\quad ,$$

y teniendo en cuenta que las moléculas son independientes, la probabilidad de que n moléculas estén en el volumen V se obtendrá, sin más, elevando este cociente a n. La relación de entropías sencillamente viene dada por el principio de Boltzmann:

$$S-S_o=\kappa\log\left(\frac{V}{V_o}\right)^n\quad .$$

[80] EINSTEIN (1905).

Al considerar la radiación, utiliza la ley de radiación de Wien, válida sólo en el rango de altas frecuencias. A partir de relaciones termodinámicas, deduce la variación de entropía correspondiente a un cambio en un volumen a energía constante:

$$S - S_o = \kappa \log\left(\frac{V}{V_o}\right)^{\frac{E}{h\nu}} \quad .$$

Identifica el argumento del logaritmo con la probabilidad de que la radiación se encuentre en el volumen V en un instante dado, y concluye que en el rango de longitudes de onda en que se satisface la ley de Wien, la radiación monocromática se comporta termodinámicamente como si estuviera constituida por quanta de energía independientes de magnitud $h\nu$. Einstein señala que la energía cinética media de estos quanta es $3\kappa T$, el doble que la de una molécula de gas material (sobre esto último, Einstein no hace ningún comentario).

En 1910, Harold A. Wilson publicó en *Philosophical Magazine* un artículo que ilustra muy bien cómo se concebía vulgarmente la distinción entre las hipótesis cuánticas de Planck y de Einstein[81]. Comienza con la refutación de un reciente intento de Larmor de evitar la discontinuidad presente en la teoría de Planck, y continúa con una deducción, a partir de la energía media calculada con la fórmula de Planck, del número de grados de libertad de que deberían gozar los elementos de energía. La energía que obtiene es:

$$\overline{\varepsilon} = 2{,}7\,\kappa T \quad . \tag{2.31}$$

Ello implica –si se supone la validez del principio de equipartición de la energía– que los elementos se comportarían como si tuvieran 5,4 grados de libertad[82]. Seguidamente, atendiendo a algunas semejanzas entre la radiación y un gas de moléculas con seis grados de libertad, sugiere que "... the elements of disturbance [como los denominaba Larmor] ought to have energy corresponding to six degrees of freedom instead of only *5.4*, but the energy is not distributed among the elements in the same way as among the gas molecules"[83].

Para abundar en esta idea, Wilson recurre al cálculo de la energía media suponiendo que "... the chance that an element is in V_1 when the volume is V_2 is

[81] WILSON (1910).
[82] *Ibíd.*, 123.
[83] *Ibíd.*, 124.

V_1/V_2"[84]. Observemos que es la misma noción de probabilidad usada para los gases por Einstein en 1905, sólo que ahora aplicada a la radiación. La incompatibilidad con el valor medio (2.31) le hace cuestionar la posibilidad de hablar de un estado de equilibrio bien definido en la expansión libre planteada. Así, su postura se acerca a la de Jeans, al no cuestionar el teorema de equipartición de la energía, y, en cambio, poner en duda la existencia efectiva del estado del equilibrio.

Aunque Wilson no cita a Einstein más que al inicio del artículo, lo erige en promotor –junto a Larmor– de la cuantización de la energía de la radiación, oponiéndolo a los defensores de la interpretación planckiana, que estaría referida sólo a la energía de los resonadores. Es decir, que distingue ambas hipótesis cuánticas, aunque según él –y esto es lo que me importa destacar– conduzcan a la misma ley de radiación.

Veamos ahora tres análisis combinatorios del sistema del cuerpo negro, publicados en 1910 y 1911. El primero, de hecho, ya lo hemos visto (*cfr*. 1.2). Es obra de Debye, y se incluye en el breve artículo "La noción de probabilidad en la teoría de la radiación"[85]. Debye, que cuantiza la energía de los modos propios, define la probabilidad relativa de un estado macroscópico con $N \cdot d\nu$ modos propios con frecuencia entre ν y $\nu + d\nu$ como:

$$W = \prod \frac{(N \cdot d\nu + N \cdot f \cdot d\nu)!}{(N \cdot d\nu)!(N \cdot f \cdot d\nu)!} \quad ,$$

donde el productorio se extiende a todas las frecuencias y $f(\nu)$ es el porcentaje de quanta con frecuencia entre ν y $\nu + d\nu$. Reparemos en que la expresión utilizada por Debye es la misma que utilizó Planck (salvo el productorio). Pero la interpretación no es la misma: el número de resonadores N de Planck es ahora el número de modos propios $N \cdot d\nu$ con frecuencia entre ν y $\nu + d\nu$, y el número de elementos de energía P se convierte a su vez en el número de quanta $N \cdot f \cdot d\nu$ con frecuencia entre ν y $\nu + d\nu$. Planck cuantiza y distribuye la energía de los resonadores de una frecuencia, y Debye cuantiza y distribuye la energía de los modos propios de todas las frecuencias. Esta contribución no confunde las hipótesis cuánticas de Planck y Einstein, sino que sencillamente reinterpreta el cálculo combinatorio planckiano en términos de modos propios.

Lorentz también presentó una deducción combinatoria de la ley de Planck. Lo hizo en la última de las seis charlas que entre el 24 y el 29 de octubre constituyeron, en

---

[84] *Ibíd.*

[85] DEBYE (1910).

Gotinga, las conferencias Wolfskehl de 1910[86]. En ellas hizo una detallada exposición del estado de la cuestión cuántica y de otros temas de moda de la física del momento. Dedicó la sexta conferencia a presentar una nueva deducción de la energía media por resonador que conducía a la ley de Planck, habiendo concluido en la charla anterior que el principio de Hamilton no era aplicable a la radiación, y habiendo desestimado el mismo día la hipótesis de los quanta de Einstein (adoptada —según Lorentz— también por Stark) a tenor de su incompatibilidad, por ejemplo, con el fenómeno de las interferencias[87].

A ojos de Lorentz, el no poder utilizar el principio de Hamilton justificaba la utilización del cálculo de probabilidades. Considera un sistema formado por n resonadores de frecuencia ν y n' moléculas. Con las moléculas sigue exactamente los pasos del tratamiento de Boltzmann: divide en k celdas el espacio de velocidades de forma que n_1' designa el número de moléculas que hay en el elemento 1, n_2' el número de moléculas que hay en el elemento 2, etc. Esta serie de n_i' cumple la condición

$$n_1' + \ldots + n_k' = n' \quad .$$

Para los resonadores distingue también k "estados": n_1 indica el número de resonadores sin energía, n_2 el número de resonadores con energía q, etc. (q es el elemento de energía). Ahora la condición es

$$n_1 + \ \ldots \ + n_k = n \quad .$$

La energía total del sistema será

$$n_1'\varepsilon_1' + \ldots + n_k'\varepsilon_k' + \left(n_2 + 2n_3 + \ldots + (k-1)n_k\right) \cdot q = \varepsilon \quad .$$

Lorentz define a continuación las probabilidades de los estados sirviéndose del modelo de urnas y bolas: sea una urna con las $k'+k$ bolas, donde cada una de las k' bolas indica una de las k' celdas en que se ha dividido imaginariamente el espacio de velocidades de las moléculas, y cada una de las otras k bolas indica cuántos elementos de energía contiene un resonador. En cada extracción de la urna se asigna una celda a una molécula o una cantidad de energía a un resonador, según se extraiga una de las k' o k bolas. Evidentemente, en los cálculos sólo intervendrán aquellos grupos de

[86] LORENTZ (1910). Se trata de una extensa versión escrita de las mismas compilada por Max Born.
[87] *Ibíd.*, 1249-1250.

extracciones $(n'_1, n'_2, \ldots; n_1, n_2, \ldots, n_k)$ que cumplan las ligaduras pertinentes. Lorentz maximiza el logaritmo de la probabilidad, que será proporcional a[88]

$$\frac{(n+n')!}{n_1!n_2!\cdots n_k!n'_1!n'_2!\cdots n'_k!} \quad ,$$

como en el caso de una mezcla de gases (previamente considerado en su charla). De ahí obtiene la ley de distribución de velocidades de Maxwell para moléculas y la energía media por resonador, formando en ambos casos el límite k', $k \to \infty$. Las distribuciones energéticas son diferentes en uno y otro caso porque la forma de los elementos de energía es diferente. Lorentz reconoce que está por demostrar que el quantum energético haya de tener la forma $h\nu$.

Esta aplicación de los métodos de Boltzmann al sistema de los resonadores presentada por Lorentz es mucho más fiel que la que hizo Planck, y se presta menos a la confusión con los quanta de Einstein. En el caso de Debye, en cambio, al aplicar en su artículo la cuantización directamente a la radiación (modos propios) fue interpretado por algunos de sus lectores más como una reformulación de la hipótesis de Einstein que de la de Planck, a pesar de las intenciones de su autor[89].

Pero el intento más escrupuloso de afinar la aplicación a la radiación térmica de las técnicas combinatorias — al menos publicado— se lo debemos a Ladislas Natanson, físico de la Universidad de Cracovia[90]. Así como Lorentz —y en menor medida Debye— había considerado cuestiones como las interferencias o la posible existencia de los resonadores, Natanson se centró sólo en el contaje de distribuciones. En la primera parte de su trabajo aclara cómo cuenta y ordena Planck los elementos de energía, habiendo creado para ello una terminología precisa y entendible. Se pregunta de cuántas formas pueden depositarse n unidades de energía ("Energieeinheiten") en N recipientes ("Energiehaltern"), distinguiendo tres casos posibles: (i) unidades y recipientes no identificables ("identifizierbaren"); (ii) unidades no identificables y recipientes identificables; (iii) unidades y recipientes identificables. El número total de posibilidades de ordenación será, para cada uno de los tres casos (dado n y N):

(i) 'Modo de distribución'. Una vez especificado el número de recipientes que contienen i objetos no hay permutación posible.
(ii) 'Modo de colocación'. Cada modo de distribución contiene

---

[88] Esta expresión no aparece en el artículo de Lorentz.
[89] Véase DARRIGOL (1991) 251-252, y BERGIA (1987) 243-245.
[90] NATANSON (1911).

$$U = \frac{N!}{\prod_{i=1}^{p} N_i!} \tag{2.32}$$

modos de colocación, donde N_i es el número de recipientes que contienen i unidades y p el número de unidades que contiene el recipiente que posee mayor cantidad.
(iii) 'Modo de asociación'. Cada modo de colocación contiene

$$B = \frac{n!}{\prod_{i=0}^{i=p} (i!)^{N_i}}$$

modos de asociación.

Natanson incluye además las constantes de normalización. Fijado n y N, el número total de modos de distribución es:

$$\sum_{\{N_0, N_1, \ldots N_n\}} U = \frac{(N+n-1)!}{(N-1)!(n)!} \quad . \tag{2.33}$$

que es la expresión de las combinaciones con repetición. Y el número total de modos de colocación, fijado n y N, es mayor:

$$\sum_{\{N_0, N_1, \ldots N_n\}} U \cdot B = N^n \quad . \tag{2.34}$$

(en estas dos últimas expresiones el sumatorio se extiende al conjunto de todas las series de N'_i que mantengan fijas n y N). Estas dos expresiones le permiten definir la probabilidad de un modo de colocación para un sistema con N recipientes identificables y n unidades inidentificables en un caso, y la probabilidad de un modo de asociación para un sistema con N recipientes identificables y n objetos identificables en el otro. El suceso equiprobable en cada caso sería distinto: el modo de colocación en el primero (cuya probabilidad es la inversa de la expresión (2.33), y el modo de asociación en el segundo (cuya probabilidad será la inversa de (2.34)).

Dicho esto, Natanson afirma que Planck consideró los receptáculos como identificables y los elementos de energía como no identificables, y equiparó la probabilidad de un modo de distribución al cociente entre (2.32) y (2.33), lo que implícitamente presupone equiprobabilidad de los modos de colocación (lo que Planck designa complexiones). Señala que semejante asignación del 'suceso equiprobable' está por justificar y, al estilo en que Planck lo hiciera ya en 1901, cree que de momento hay que confiarse a la buena correspondencia de los resultados teóricos y los experimentos[91]; el hecho de que las unidades de energía no sean identificables es una idea cuyo sentido —de momento— escapa a los físicos y —hasta donde él conoce— tampoco ha sido deducida a partir de principios generales.

Parece que Planck no entendió la crítica. Al pensar en los elementos simplemente como en fracciones de la energía total, su inidentificabilidad no podía representar para él problema alguno. Así, en la versión escrita de la comunicación que leyó en el primer congreso Solvay, añadió una llamada al pie en el pasaje en que explicaba el significado del concepto de complexión, donde señalaba que "Ce calcul ne prête à aucune ambiguïté et ne renferme en particulier plus rien de l'indétermination dont L. Natanson a récemment parlé dans le *Phys. Zeitschr.*"[92]. Para que en 1911 Planck considerara ambigua la distribución energética sobre resonadores, tenía primero que concebir los quanta como elementos con cierto grado de corpuscularidad, pero está claro que no era el caso. Estoy de acuerdo con Darrigol, cuando escribe que "there could be no conflict in Planck's mind between their combinatorics and the classical idea of independent particles"[93].

Natanson aún dedicó el resto de su artículo (de hecho la mayor parte) a ofrecer una deducción de la serie de N_i que maximizaban la expresión (2.33). Sorprende que al final pretenda haber obtenido un resultado válido —en sendos límites— tanto para gases como para radiación, diferenciando ambos casos no por el tipo de estadística que los rige, sino por la distinta proporción que en ellos hay de recipientes y unidades[94]. Por ello, lo que en alguna ocasión se ha presentado como un posible antecedente de la distinción entre las futuras estadísticas de Maxwell-Boltzmann y Bose-Einstein, me parece que contiene un planteamiento más bien confuso. Natanson ni tan siquiera menciona la hipótesis de los quanta de Einstein, y presenta la ley de Wien simplemente como un límite de la de Planck. Creo que en los estudios historiográficos en que se menciona, esta contribución de Natanson se ha valorado con excesiva generosidad[95]. Si ciertamente el planteamiento inicial parece merecer más atención de la que recibió entonces, por su originalidad y claridad, la segunda parte del artículo muestra que

[91] *Ibíd.*, 662. Me refiero a PLANCK (1901b). En PLANCK (1988), 722.
[92] LANGEVIN & DE BROGLIE (1912), 104, nota 1.
[93] DARRIGOL (1991), 249.
[94] NATANSON (1911), 662-666.
[95] Por ejemplo: BERGIA (1987), 233-235, DARRIGOL (1991), 253-254, BACH (1990), 24-25 y 34-35.

Natanson tenía una visión del problema más matemática que física, lo que presumiblemente le llevó a perderse en no pocas oscuridades interpretativas.

2.5.1 El problema de Joffé

Ya he comentado que uno de los pocos que enseguida se adhirieron a la hipótesis de Einstein fue el ucraniano Joffé, antiguo estudiante de doctorado de Röntgen en Munich, e instalado en San Petersburgo en 1908. Es considerado por muchos el primero de los físicos soviéticos, dado que fue su principal promotor entre la Revolución y principios de los años treinta. Su orientación investigadora era de un marcado carácter experimental, lo cual, lejos de distanciarlo de los intereses de Ehrenfest, pareció complementarse maravillosamente con las inclinaciones teóricas de éste. Aunque esta amistad cuajó a partir de la llegada de los Ehrenfest a Rusia, el primer encuentro entre Ehrenfest y Joffé se remonta al Munich de 1905[96].Tras la marcha de aquél, en 1912, éste se hizo, en cierto modo, responsable del seminario en cuya fundación ambos habían participado, y que allá por 1916 se había convertido en uno de los más prestigiosos del imperio, al que acudían físicos rusos de todas las latitudes.

En el mismo volumen de *Annalen* en que apareció la memoria de Ehrenfest, se publicó también un trabajo de Joffé donde éste trataba de profundizar en el significado e implicaciones de la hipótesis de Einstein, para ajustar mejor la predicción teórica de ciertos resultados experimentales[97]. Según indica en el propio artículo, el contenido del mismo fue expuesto ante la Sociedad Rusa de Física el 27 de setiembre de 1910 (CR). Aunque las investigaciones de Joffé no tuvieron mucho impacto en el desarrollo de la teoría cuántica, su exposición ante la comunidad rusa sí despertó ciertas expectativas, como lo confirman los rumores que Epstein decía haber escuchado en Munich[98]:

> Me he enterado de que Joffé habría ideado una nueva teoría de la radiación. ¿Podría comunicarme algo acerca de eso?

---

[96] Véase KLEIN (1985), 84-86. La correspondencia científica entre ambos, editada en ruso, se halla en MOSKOVCHENKO & FRENKEL (1990).

[97] JOFFÉ (1911). Este trabajo se recibió en *Annalen* el 24 de julio de 1911, y se publicó en noviembre; EHRENFEST (1911) se recibió el 8 de julio de 1911, saliendo en el número de octubre.

[98] Carta de Epstein a Ehrenfest, 1 de diciembre, 1910. En *EA*, microf. AHQP/EHR-19, section 10. Epstein nació en Varsovia y residió en Moscú entre 1901 y 1910 –primero como estudiante y como profesor después–, año en que se trasladó a Munich para realizar el doctorado bajo la dirección de Sommerfeld.

Sin embargo, cuando en invierno de 1912 Ehrenfest visitó a varios personajes —entre ellos Sommerfeld, Planck, Röntgen, o Wien— comprobó lo mal considerado que estaba el trabajo de su colega, en cuya preparación había, en cierto modo, intervenido[99]. No debe extrañarnos pues, como enseguida veremos, no dejaba de ser un desarrollo de la hipótesis de los quanta de Einstein.

El análisis de Joffé está hecho con una perspectiva distinta del de Ehrenfest, pero en él aparecen cuestiones y sugerencias que encuentran respuesta en el trabajo de su amigo. La distinción entre las hipótesis de Einstein y de Planck, y la predilección que Joffé sentía por las ideas del primero, se hace patente en el mismo arranque del artículo[100]:

> La teoría de la radiación, como la han desarrollado sobre todo W. Wien y M. Planck, es una teoría de la "radiación negra". Aunque este problema es esencial, afecta sólo a una parte de los fenómenos radiativos. La rápidamente creciente investigación experimental realizada en los últimos años sobre los "efectos propiamente lumínicos" (fotoelectricidad, fotoquímica, fluorescencia, fotoionización) presenta esta teoría como realmente infecunda.
>
> A. Einstein ha tenido éxito al explicar muchas regularidades empíricas de los fenómenos mencionados aplicando y extendiendo la hipótesis de los quanta de energía. Pero no existe aún un desarrollo cualitativo de esta teoría.

Propone atribuir nuevas propiedades a la radiación para intentar explicar los resultados experimentales refrendados y asegurar definitivamente la univocidad de la ley de distribución espectral. En la primera parte del artículo, de carácter termodinámico, Joffé prescinde de la hipótesis cuántica y propone una generalización de la expresión de la entropía de la radiación. Analiza, en un sistema constituido de radiación monocromática, un proceso cíclico reversible, tratando de emular un ciclo de Carnot, para definir la función *W*:

$$W_2 - W_1 = \int_1^2 \frac{dL}{\nu}$$

(donde L es la energía de la radiación de frecuencia ν); la función W es nula en un proceso cíclico reversible. Para generalizarla a radiación no monocromática da tres

---

99 Cartas de Ehrenfest a Tatiana, 20/21 de enero, 31 de enero y 1 de febrero, 1912. En *EA*, microf. AHQP/EHR-29, section 5. En particular, Planck comunicará a Ehrenfest que no le había gustado que Joffé hubiera (mal)citado un comentario que le había hecho a título personal. Seguramente se refiere a JOFFÉ (1911), 537-537, nota 1.

100 JOFFÉ (1911), 534.

posibles definiciones de una frecuencia media $\overline{\nu}$. Con independencia de la elección, la función de estado *W* coincidirá con la entropía en el caso de la radiación negra (con solo incluir un factor numérico) y siempre aumentará en los procesos irreversibles típicos (Joffé considera algunos casos concretos).

En la segunda parte del artículo, titulada "Estructura atómica de la radiación", define otra función de estado para la radiación:

$$P = \frac{U}{\overline{\nu}}$$

(U es la energía total). Esta nueva magnitud es la que Joffé se dispone a cuantizar ($P=Nh$), a la luz de las suculentas ventajas que –en su opinión– contiene la hipótesis de Einstein. La magnitud *P* se conserva, tanto en una expansión adiabática reversible (donde *U* y $\overline{\nu}$ cambian en la misma proporción), como en ciertos procesos irreversibles (en los que no varían). Por el contrario, cuando se dan procesos de emisión o absorción, el valor de *P* se puede modificar.

Los quanta que introduce Joffé son indestructibles, y tienen energía $\varepsilon=h\,\nu$ para radiación monocromática, y $\varepsilon = h\overline{\nu}$ para radiación multicolor. Joffé los asemeja a electrones (quanta de electricidad) y a átomos (quanta de masa). Establece también una analogía entre un gas y la radiación de una cavidad, sin dejar de subrayar las limitaciones de dicha analogía, ya que, por ejemplo, al contrario que en un gas, el número de quanta de radiación no tiene por qué conservarse (varía en los procesos de emisión y absorción). Del mismo modo que para hallar las velocidades de las moléculas se busca la distribución energética que sea más probable, Joffé sugiere hacer algo análogo para buscar la distribución espectral. Advierte, sin embargo, que el resultado no será único: la forma de la ley de distribución dependerá de ciertas condiciones *adicionales*. Según Joffé, para determinar la distribución energética se debe constreñir el comportamiento de *P* mediante una hipótesis física específica. Para obtener la ley de Planck —sigue el ucraniano— habría que suponer cierto grado de asociación entre quanta. En su opinión no se dispone de datos suficientes para optar por una hipótesis cuántica precisa, por lo que será necesario estudiar otros fenómenos lumínicos diferentes de la cavidad radiante[101]:

> No hay que esperar que la resolución de la admisibilidad de alguna suposición venga dada por la forma de la distribución energética, sino de las influencias cuantitativas que pueden derivarse de esas suposiciones para los fenómenos fotoquímicos, fotoeléctricos y luminiscentes.

[101] *Ibíd.*, 552.

Si he dedicado cierta atención a los planteamientos de Joffé es porque, en algunos aspectos, guardan gran similitud con los de Ehrenfest. Ambos quieren precisar el significado de la hipótesis cuántica y justificar su necesidad atendiendo a las observaciones experimentales. Ambos parecen conscientes de los grandes problemas que plantea tanto la teoría de Planck como la hipótesis de Einstein. Por otro lado, mientras Joffé propone una nueva formulación de la hipótesis de los quanta inspirada en fenómenos distintos de radiación térmica (y sin excluir a ésta), Ehrenfest intenta aclarar qué aspectos de esa hipótesis pueden darse por establecidos teniendo en cuenta sólo resultados experimentales del ámbito de la cavidad radiante. El rastro de su colaboración —sólo insinuada en sus publicaciones— se puede seguir en los cuadernos de Ehrenfest y en la correspondencia que mantuvieron.

Para ello hemos de remontarnos al mes de marzo de 1911. Es a partir de las anotaciones fechadas entonces cuando la hipótesis de los quanta de Einstein protagoniza varias entradas. En esos días, Ehrenfest demuestra que la ley de radiación de Wien es la única que satisface la ley del desplazamiento y tiene una entropía que, ante una variación reversible adiabática del volumen, varía de la forma[102]:

$$S - S_{\circ} = \chi(E,\nu) \cdot \log \frac{V}{V_{\circ}} \quad ,$$

donde $\chi(E,\nu)$ es una función por determinar que, en cualquier caso, contiene toda la dependencia en E y ν. Según dejó constancia el propio Ehrenfest, hizo este cálculo a instancias de una sugerencia de Joffé. Encontramos, en las anotaciones correspondientes a esos días, múltiples referencias a una carta de su amigo —que no he localizado— en la que supuestamente éste enunciaría el "problema de Joffé"[103]. Con esta expresión, Ehrenfest designa el problema consistente en encontrar la ley de distribución más probable de N elementos-h (*sic*), con energía total $E=AT^4$, en el espacio de las ν (que denomina "ν-Scala"). Escribe textualmente (un "h" es un quantum):

$\gamma(\nu)\cdot\Delta$	probabilidad a priori de que un h individual tenga frecuencia entre ν y $\nu+\Delta$
$h\,\omega(\nu)$	quantum de energía que posee cada h
$a(\nu)\cdot\Delta$	número de elementos-h entre ν y $\nu+\Delta$

---- o ----

[102] Anotación 837, marzo, 1911, ENB:1-12. En *EA*, microf. AHQP/EHR-2.
[103] Anotación 838, marzo, 1911, ENB:1-12. En *ibíd.*

$$W = (\gamma_1 \Delta)^{a_1 \Delta} \cdots (\gamma_n \Delta)^{a_n \Delta} \cdot \frac{N!}{(a_1 \Delta)! \cdots (a_n \Delta)!}$$

En la página siguiente, tras algún cálculo, escribe el $\log W$, y después:

Condiciones de contorno

(1) $\int_0^\infty d\nu \cdot a(\nu) = N$ (¡¡ay!!)

(2) $\int_0^\infty d\nu \cdot a(\nu) \cdot \omega(\nu) = E = AT^4$

Observemos que la energía del quantum está por determinar. En la misma anotación impone el cumplimiento de la ley del desplazamiento:

$$h\omega(\nu) \cdot a(\nu) = \alpha \nu^3 \cdot f\left(\frac{\beta \nu}{T}\right),$$

y propone adoptar como suposición simplificadora $\omega(\nu) = \nu$[104]. Pero ni en esta anotación ni en las siguientes llega a un resultado satisfactorio[105]. En una entrada fechada el 21 de marzo (CR), la cuestión de la combinatoria sale ya explícitamente. Leemos[106]:

> Acerca de la entropía de Planck
>
> P esferas sobre N urnas -
> $(N)^P$ tipos de distribución
>
> Planck afirma : $\frac{(N+P-1)!}{(N-1)!(P-1)!}$
> esto ha de ser falso.
>
> --- 0 ---
>
> Es de esperar que $(N)^P$ conduzca de alguna forma (como en la filosofía de Einstein)
> a la distribución de Wien.- Pero cómo.

[104] Anotación 840, marzo, 1911, ENB:1-12. En *ibíd.*
[105] Anotación 841, marzo, 1911, ENB:1-12. En *ibíd.*
[106] Anotación 843, 21 de marzo, 1911 (CR), ENB:1-12. En *ibíd.*

Ya hacía años que Ehrenfest era plenamente consciente de que Planck, ciertamente, había recurrido a los métodos combinatorios de Boltzmann, pero lo había hecho de una forma que tenía graves consecuencias. Para Ehrenfest no había duda, en la primavera de 1911, que la utilización de átomos de energía tenía que conducir forzosamente a la ley de Wien. Se propuso aclarar si, como afirmaba Planck, la distribución de resonadores sobre el dominio de energías conducía a la ley de radiación correcta. Ello —según leemos en sus cuadernos— restaría sentido a distribuir la energía sobre los resonadores[107]. Bajo el título "Distribución de los modos propios sobre la energía", calcula la distribución de frecuencias correspondiente, cuantizando la posible energía de dichos modos propios[108]. Ehrenfest concluye que la fórmula de Planck se deriva de realizar una distribución a lo Boltzmann, y no de distribuir 'Energieatome' sobre modos propios.

No hay duda pues de que a partir de este mes de marzo, presumiblemente motivado por sus conversaciones con Joffé, Ehrenfest se dedica a profundizar en aspectos en los que ya hacía varios años que venía devanándose los sesos. En el coloquio que tuvo lugar el 20 de marzo (CR) de 1911 Ehrenfest habló tanto del átomo de energía de Einstein como del problema de Joffé[109].

Recordemos que en el artículo de 1911 Ehrenfest cuenta que también pronunció una disertación sobre el tema de la independencia de los quanta ante la Sociedad de Física de San Petersburgo en abril de ese mismo año, y que probablemente constituía la lectura de su 'magisterski disertatsi' por la que los académicos rusos le otorgaron el reconocimiento oficial necesario para impartir clases en la universidad (dicho reconocimiento, a efectos prácticos, no le sirvió a Ehrenfest para nada)[110]. Dejó constancia de esta charla en su diario el 19 de abril (CR) bajo el epígrafe "Crítica de la teoría de Planck"[111]. Por lo que podemos deducir de sus cuadernos de notas, la conferencia de Ehrenfest debió tratar principalmente de lo que explica en el último párrafo de la memoria, y no incluía las características de la ley de radiación que entrañaban las propiedades asintóticas. En todo caso, me interesa destacar que, en lo que a la cuestión combinatoria se refiere, no encontramos mucha más claridad en sus anotaciones personales que en el artículo. Pero sí alguna pista.

---

[107] Anotación 844, marzo, 1911, ENB:1-12. En *ibíd.*

[108] Anotación 846, marzo, 1911, ENB:1-12. En *ibíd.*

[109] Cuaderno ENB:4-06. En *EA*, microf. AHQP/EHR-11.

[110] Véase el borrador de una carta de Ehrenfest a F. Klein, 26 de mayo (CR), 1911. En *EA*, microf. AHQP/EHR-22, section 6.

[111] Entrada del 19 de abril de 1911 (CR), ENB:4-06. En *EA*, microf. AHQP/EHR-11.

El 22 de mayo (CR) anotó en su diario: "Problema de Joffé solucionado. Fórmula de Rayleigh-Rayleigh" (con este nombre Ehrenfest designaba a la ley de radiación de Rayleigh, *cfr.* (2.11))[112]. En efecto, Ehrenfest obtuvo una solución general para la ley de radiación que satisfacía las condiciones del problema de Joffé[113]:

$$\mathrm{e}^{N}\alpha\nu^{3}\left(\frac{h\nu}{\kappa T}\right)^{L}\mathrm{e}^{-c_1\frac{h\nu}{\kappa T}} \quad , \tag{2.35}$$

(con $c_1=1$ y $L=-1$ se recupera la fórmula de Rayleigh). Es de suponer que a esta demostración es a la que se refería en su artículo al escribir[114]: "Se puede probar que: *la suposición β) no conduce a la fórmula de radiación de Planck, sino a un grupo casi infinito de fórmulas de radiación, donde para privilegiar una fórmula concreta ha de haber alguna condición adicional* ". Este hallazgo debió resultar muy luminoso. Así lo sugieren las anotaciones que le preceden.

En ellas, Ehrenfest estudia qué ley de radiación corresponde a la función peso

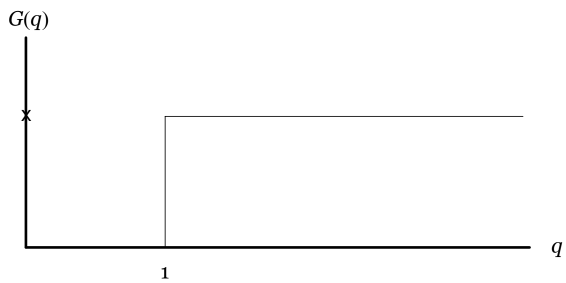


Fig. 2.3. Función peso asociada a un resonador con umbral de excitación: peso singular en $q=0$, peso nulo entre $q=0$ y $q=1$, y peso constante a partir de ahí. La ley de radiación correspondiente es la expresión (2.9).

esperable si existiera algo parecido a un umbral de excitación en los resonadores. Su preferencia por una solución de este tipo queda patente en una carta dirigida a Joffé, no fechada, que debe ser de esa época[115]. En ella le explica, entre otras cosas, qué

[112] Entrada del 22 de mayo de 1911 (CR), ENB:4-06. En *ibíd.*
[113] Anotación 980, 22 de mayo, 1911 (CR), ENB:1-13. En *EA*, microf. AHQP/EHR-2.
[114] EHRENFEST (1911). En KLEIN (1959a), 207. [*Cfr. Apéndice I, pág.* 543-544]
[115] Carta de Joffé a Ehrenfest. En MOSKOVCHENKO & FRENKEL (1990), 53-54. Creo que esta carta debió de escribirla Ehrenfest a finales de mayo de 1911, y no acierto a comprender por qué los editores de esta correspondencia la sitúan en 1909.

restricciones impone a la función peso la "condición de Wien" (en el artículo de "Wien-Planck"). Manifiesta su confianza en poder evitar los átomos de energía, y se decanta por algo más parecido a un umbral de excitación. Esta interpretación sería posible con una fórmula de la forma[116]

$$\varphi(\sigma) \cong \frac{e^{-\sigma}}{\sigma} \quad .$$

Esta $\varphi(\sigma)$ es la función *f* que aparece en la ley del desplazamiento en el caso de la ley de Rayleigh (2.10). A lo que seguramente se refiere Ehrenfest es a que la fórmula que se deduce de una función peso con un peso singular en $q=0$ y luego constante a partir del valor $q=1$ —*cfr*. nuestra expresión (2.9)— coincide en los límites a altas y bajas energías con la ley de Rayleigh, que Ehrenfest ha descubierto que puede obtenerse a partir del problema de Joffé; es la ley que en sus cuadernos designará como "mía".

2.5.2. Una ley de radiación de Ehrenfest

Aunque Ehrenfest no publicó nunca nada más acerca de *su* función (una posible ley de Ehrenfest), mantuvo algunas esperanzas de que fuera válida meses después de publicada la memoria en *Annalen*. De hecho, pienso que es por este motivo por el que Ehrenfest subraya en el artículo la menor fiabilidad de las observaciones a frecuencias altas y advierte del error en que se incurriría al desestimar las leyes de radiación que no satisficieran la "condición de Wien-Planck": es en ese dominio donde su fórmula difiere más claramente de la de Planck, como puede observarse en la figura 2.4.

En el mes de noviembre de 1911, publicado ya el artículo, volvemos a encontrar referencias a su fórmula en sus diarios, pero esta vez parece que ya para descartarla definitivamente. Deduzco que, con ayuda de Leonid D. Isakov, uno de los componentes del grupo de San Petersburgo, trató de calcular el máximo de las diferentes leyes de radiación para compararlo luego con el de los datos experimentales[117]. El 9 de noviembre (CR) Ehrenfest anota "Debacle" y al día siguiente "Calculando toda la mañana para un final trágico"[118]. Al parecer compararon el valor de las constantes de cada fórmula con las deducidas de las observaciones (en este caso de las publicadas por Ludwig Holborn), obteniendo unos resultados en los que su fórmula (y la de Rayleigh) destacaban por su alejamiento de lo dictado por los experimentos. No he encontrado

---

[116] *Ibíd.*, 54.

[117] Entradas del 2, 3, 4 y 6 de noviembre de 1911 (CR), ENB:4-08, y anotaciones 297, 299, 300 y 307, 3/9 de noviembre (CR), 1911, ENB:1-15. En *EA*, microf. AHQP/EHR-2.

[118] Entradas del 9 y 10 de noviembre de 1911 (CR), ENB:4-08. En *EA*, microf. AHQP/EHR-11.

ninguna anotación que vuelva a hacer referencia a esta fórmula de radiación desde este *trágico* día otoñal de 1911. Me parece muy importante advertir que probablemente estamos ante el último intento de Ehrenfest de evitar, en la medida de lo posible, la discretización de la función peso, introduciendo un único salto y apelando a un concepto no tan ajeno a la física de entonces como el umbral de excitación. Aún así, y sin ir en menoscabo de lo dicho, antes de la *debacle* su fórmula no le debía parecer del todo satisfactoria, pues a finales de junio (principios de julio) leemos en sus cuadernos cosas como: "Encontrar una *buena* fórmula de radiación [a partir del] umbral de excitación"[119].

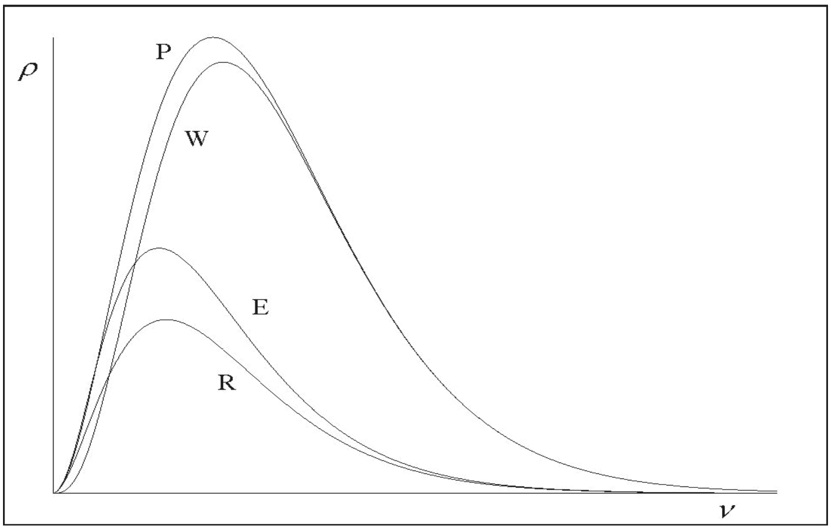


Fig. 2.4. Distintas densidades espectrales de la energía de radiación de la cavidad (ρ) en función de la frecuencia (ν) para $T=7500\ K$. Según el orden de los máximos (de izquierda a derecha): Ehrenfest [E], Rayleigh [R], Planck [P] y Wien [W].

Recapitulemos. La solución del problema de Joffé condujo a Ehrenfest a una expresión —*cfr.* (2.35)— compatible con la ley de Rayleigh. Por otro lado, la imposición de las condiciones I-V de su artículo —todas exceptuando la de Wien-Planck— encajaban perfectamente con una función peso cuya interpretación venía a ser que implicaba que los resonadores estaban privados de intercambios energéticos inferiores a $h\nu$. La ley de radiación correlativa –*cfr.* (2.12)— coincidía en los límites de altas y bajas frecuencias (bajas y altas temperaturas) con la de Rayleigh (*cfr. fig.* 2.4). Pero la validez de esta ley fue descartada por Ehrenfest en otoño de 1911, cuando

[119] Anotación 57, junio, 1911, ENB:1-13. En *EA*, microf. AHQP/EHR-2. Cursivas mías.

definitivamente abandonó la esperanza de que las observaciones acabaran por privilegiarla frente a la de Planck.

Esta misma opinión —la de tratar de reducir la hipótesis cuántica a una única discontinuidad— renació, de forma aparentemente autónoma, dos años después, de la mano de J. de Boissoudy[120]. Este físico francés propuso esta idea inspirado en el análisis de Poincaré que, como hemos visto, demostraba —entre otras cosas— la necesidad de introducir una discontinuidad en el valor cero de la energía de un resonador, si se quería evitar que la energía total fuera ilimitada. Todo indica que desconocía el trabajo de Ehrenfest.

En su opinión, reducir la inevitable discontinuidad al mínimo significaba imponer la finitud de la energía y trabajar con una probabilidad de excitación de los modos propios de valor constante a partir de cierta energía ε, de valor $h\nu$, "para estar de acuerdo con el principio de Carnot" (entiendo que se refiere al segundo principio de la termodinámica)[121]. De Boissoudy obtiene la energía media de un resonador:

$$\begin{cases} \overline{E} = \int_{h\nu}^{\infty} d\eta W \eta = \dfrac{RT}{N} \dfrac{1+x}{\mathrm{e}^x} \\ x = \dfrac{Nh\nu}{RT} = \dfrac{Nhc}{R\lambda T} \end{cases} ,$$

(η es la energía de un resonador y W su densidad de probabilidad; adviértase que sigue la notación de Poincaré; *cfr.* 2.4). Por tanto, la ley de radiación correlativa queda, en términos de la longitud de onda λ, como:

$$F(\lambda, T) = \frac{8\pi hc}{\lambda^5} \frac{x+1}{x\mathrm{e}^x} , \qquad (2.36)$$

que en los límites $x << 1$ y $x >> 1$ coincide, respectivamente, con las leyes de radiación de Rayleigh-Jeans y de Wien.

De Boissoudy piensa que las discrepancias entre esta expresión y la ley de Planck en la zona de x intermedias se hallan dentro del margen de los errores observacionales, por lo que defiende su vigencia. Aplica también la energía media obtenida al cálculo del calor específico de los sólidos y, tras comparar la curva obtenida con la de Einstein, concluye que las observaciones privilegian su expresión (2.36).

---

[120] DE BOISSOUDY (1913a).

[121] *Ibíd.*, 386-387.

Edmund Bauer, otro físico francés, nacido el mismo año que Ehrenfest, leyó su tesis, tras trabajar como asistente con Perrin durante siete años, en 1912. Ésta llevaba por título "Recherches sur le rayonnement", y en ella remitía en más de una ocasión a la memoria de Ehrenfest, de la que exponía ampliamente su contenido[122]. Muy presente debía de tenerla cuando reaccionó con tanta premura, pero con argumentación diáfana, contra la propuesta de de Boissoudy, apoyándose básicamente en el análisis estadístico de Ehrenfest del sistema de la cavidad radiante[123].

La principal crítica planteada por Bauer es la desatención mostrada por de Boissoudy hacia los fundamentos de la estadística: su análisis no apela a ningún tipo de generalización de la equiprobabilidad boltzmanniana de volúmenes fásicos de igual medida. Por ello, la función que presenta no puede considerarse la distribución más probable y, por ello, su propuesta obliga a reconsiderar los conocimientos vigentes provenientes no sólo de la mecánica y de la electrodinámica, sino también de la mecánica estadística.

Que Bauer estuviera prevenido contra esta ley alternativa venía también motivado porque él mismo, junto a Marcel Moulin, ya la había propuesto en 1909, pero en esa ocasión a partir de criterios meramente empíricos. Bauer piensa que ahora, en 1913, esta ley debe descartarse no sólo por las complicaciones teóricas —aparentemente injustificadas— que añadiría a la cuestión cuántica, sino también por su desavenencia con la gran cantidad de datos disponibles.

Sobre unos cimientos estadísticos fiables es sobre lo que debe tratarse de reducir al mínimo la inevitable discontinuidad, si así se cree oportuno. En el caso que nos ocupa, la implementación estadística de un umbral de excitación ya había sido considerada —escribe Bauer— por Ehrenfest, a partir de la ley:

$$F(\lambda,T)=\frac{8\pi ch}{\lambda^5}\frac{1+\dfrac{R\lambda T}{Nch}}{1+e^{\frac{Nch}{R\lambda T}}} \quad ,$$

que coincide en sendos límites con las leyes de Rayleigh y Wien. Bauer aclara así por qué en el trabajo de Ehrenfest no aparecía una fórmula tan aparentemente bien comportada como la de de Boissoudy: porque ésta no cumple una condición indispensable, y que es que la distribución de equilibrio se define como la más

[122] BAUER (1912). Véase la carta de Bauer a Ehrenfest, 25 de marzo, 1912. En *EA*, AHQP/EHR-17, section 2.

[123] BAUER (1913).

probable. Bauer descarta también la fórmula de Ehrenfest, esta vez por las manifiestas discrepancias existentes entre ella y los datos de Rubens y Kurlbaum.

Resumiendo, la crítica de Bauer apunta al empleo de la probabilidad que ha hecho de Boissoudy: la *W* utilizada a partir de la cual calcula por ejemplo la energía media

$$\bar{E} = \int_0^\infty d\eta W \eta \quad ,$$

presupone ya una cierta distribución de resonadores, pues utiliza la expresión

$$W = \frac{N}{RT} e^{-\frac{N\eta}{RT}} \quad ,$$

que depende de la temperatura. Según Bauer —y así parece estructurarse efectivamente la mecánica estadística— hay que partir de probabilidades elementales, como hicieron Ehrenfest y Poincaré, para introducir después la temperatura, pues ésta se define a partir de aquéllas. Para ilustrar este círculo vicioso en el que habría caído de Boissoudy, muestra cómo invirtiendo el sentido de su procedimiento se obtienen unas probabilidades elementales que, sorprendentemente, dependen de la temperatura.

Bauer no cree tampoco que la aplicación de la fórmula (2.34) a los calores específicos muestre buen acuerdo con los experimentos. Por ejemplo, nunca se ha observado el máximo predicho por esta teoría del umbral de excitación. Declara su preferencia por la teoría de Debye, que no sólo proporciona buenos resultados, sino que además posee un significado teórico mucho más preciso. De hecho —en opinión de Bauer— representa la prueba más fehaciente en favor de la teoría de Planck.

Aún habría una contrarréplica de de Boissoudy, quien no aceptará la crítica de Bauer, llegando a poner en cuestión —no de forma explícita— los fundamentos de la mecánica estadística, y sin tan siquiera mencionar la comparación de su propuesta con los experimentos[124]. Que yo sepa, este cruce de contribuciones no continuó. No he encontrado nuevos episodios ni de esta polémica, ni de nuevos intentos de recuperar el concepto de umbral de excitación. En todo caso, la intervención de Bauer ilustra maravillosamente bien lo que vimos al comparar las contribuciones de Ehrenfest y Poincaré: el tratamiento estadístico del problema de la radiación del primero, que incluía el análisis de diversas leyes que a la sazón se barajaban, e incluso proponiendo una nueva, era mucho más completo que el del segundo. Curiosamente, sólo un físico francés —Bauer— pareció sacar provecho de esa circunstancia.

[124] DE BOISSOUDY (1913b).

Esta referencia al trabajo de Ehrenfest es la única que he encontrado —aparte de la de Krutkow a la que enseguida me dedicaré — en donde se muestra un profundo entendimiento de sus planteamientos y conclusiones, al menos en relación a cómo extender los métodos de Boltzmann al sistema de la radiación térmica.

2.5.3 La ley de Wien y la ley de Planck

La estrategia de analizar las leyes de radiación de Wien y de Planck para profundizar, respectivamente, en el significado de las hipótesis de Einstein y Planck, fue frecuentemente empleada por Ehrenfest en sus cuadernos de notas. Nada de ello aparecía en su memoria de 1911, y parece ser que no fue hasta 1914 —mediando en esos años algún que otro descubrimiento— cuando Ehrenfest logró desentrañar la diferente naturaleza combinatoria de los quanta de Einstein y los quanta de Planck.

Aunque nos salgamos un poco del periodo de tiempo en el que de forma *natural* se enmarca este capítulo, incluiré a continuación un par de episodios íntimamente relacionados con esta cuestión, que he preferido no dejar para más adelante. En cierto modo completan los comentarios de este apartado 2.5 y permiten atar algunos cabos que han quedado sueltos. El primero tiene que ver con un nuevo intento de Ehrenfest —fallido esta vez— de profundizar en las diferentes consecuencias de ambas leyes de radiación, propiciada por la publicación de Einstein de un trabajo sobre la ley del equivalente fotoquímico. El segundo, es una polémica protagonizada por un discípulo ruso de Ehrenfest, Krutkow, centrada en el significado de las distintas deducciones combinatorias de dichas leyes de radiación, de las que ya he referido las de Lorentz, Debye, Planck y Natanson. Esta crucial aportación de Krutkow fue seguida de un artículo de Ehrenfest y Kamerlingh-Onnes en que finalmente se aclaraba la diferencia entre las propiedades combinatorias de unos y otros quanta.

2.5.3.1 Sobre la ley del equivalente fotoquímico

Aunque Einstein, a principios de la segunda década del siglo XX, estaba inmerso en sus estudios de relatividad y en particular en su reformulación general, no dejó de hacer esporádicas incursiones en territorio cuántico, sin abandonar nunca del todo la hipótesis de los quanta de energía. La más celebrada —y todavía hoy reproducida en muchos libros de física atómica— fue su deducción de la ley de Planck a partir de consideraciones cuánticas, en 1916 [125]. Sólo el factor

---

[125] EINSTEIN (1916a y 1916b).

$$\frac{8\pi\nu^2}{c^3}$$

quedó entonces a salvo del tratamiento corpuscular de la radiación, y no sería hasta la intervención de Bose, en 1924, cuando la ley de radiación de Planck fue deducida *íntegramente* mediante el uso de la hipótesis cuántica[126]. En el mismo artículo de 1916, y recurriendo nuevamente al estudio de las fluctuaciones, Einstein dotó a los quanta, además de la energía que ya tenían desde 1905, de momento, asignando por tanto direccionalidad a los procesos elementales. De ese modo, los quanta de energía propuestos en 1905 quedaban provistos de una nueva característica, esencial para adquirir el estatuto de partícula elemental constituyente de la radiación.

Algunos autores han advertido la existencia de un precedente de esta contribución de 1916 en un artículo de 1912 en el que Einstein presentó una deducción de la ley del equivalente fotoquímico[127]. Este fenómeno conducía a la misma aparente paradoja que el efecto fotoeléctrico y tantos otros fotoefectos: la efectividad de la radiación para descomponer una molécula dependía de su frecuencia y no de su intensidad. Einstein enuncia la ley como sigue[128]:

> ... the decomposition of a gram-equivalent by a photochemical process requires the absorbed radiation energy $Nh\nu$, if N denotes the number of molecules in a gram-molecule, h the familiar constant in Planck's radiation formula, and ν the frequency of the acting-radiation.

Lo novedoso de su deducción radicaba en que Einstein utilizaba únicamente consideraciones termodinámicas, obteniendo para la radiación —en el estado de equilibrio con la materia— la ley de Wien. Ello significaba deducir el quantum $h\nu$ de la termodinámica[129]:

> The paper was supposed to show that the derivation of the law of photochemical equivalence does not require the quantum hypothesis, but that it can be deduced from certain simple assumptions about the photochemical process by way of *thermodynamics*.

[126] BOSE (1924).
[127] EINSTEIN (1912a y 1912b). Véase BERGIA & NAVARRO (1988). También "Editorial note: Einstein on the law of photochemical equivalence". En KLEIN *et al.* (1995), 109-113.
[128] EINSTEIN (1912a). Versión inglesa en BECK (1996), 89.
[129] EINSTEIN (1912b). Versión inglesa en BECK (1996), 125.

Lo que de hecho presenta Einstein es una deducción simultánea de la ley del equivalente fotoquímico y de la ley de Wien. En efecto, el resultado de Einstein sugiere que su planteamiento sólo es válido en el rango de aplicación de esa ley de radiación[130]. Más tarde, en 1916, mostrará que para obtener la ley de Planck hace falta introducir un tercer proceso elemental.

Einstein parte de que una molécula de masa m_1 puede absorber la energía ε de radiación monocromática de frecuencia ν, y descomponerse en otras dos, con masas m_2 y m_3, y que, a su vez, estas dos moléculas pueden recombinarse emitiendo la misma energía ε. Sean n_1, n_2 y n_3 el número de moles respectivos contenidos en un volumen V, y considérese el caso en el que la descomposición sólo tiene lugar bajo el efecto de radiación de frecuencia ν_0. Einstein introduce las siguientes hipótesis:

(i) La tasa de descomposición de una molécula de un molécula de masa m_1 no depende de las concentraciones de las moléculas de masas m_2 y m_3.
(ii) La probabilidad por unidad de tiempo de descomposición de m_1 es proporcional a la densidad de energía de la radiación presente (ρ) y al número de moléculas de masa m_1, con lo que el número Z de esta clase de moléculas que se descomponen por unidad de tiempo vendrá dado por:

$$Z = A\rho n_1$$

(el factor A sólo depende de la temperatura del gas).

(iii) La probabilidad por unidad de tiempo de recombinación —proceso en el que se emite radiación— puede aventurarse con la ayuda de la ley de acción de masas:

$$Z' = A'V \frac{n_2}{V} \frac{n_3}{V}$$

(nuevamente A' sólo puede depender de la temperatura del gas, no de la densidad de radiación).

En el equilibrio, el número de recombinaciones Z' será igual al número de descomposiciones Z, y por tanto:

[130] EINSTEIN (1912a). Versión inglesa en BECK (1996), 93.

$$\frac{\frac{n_2}{V}\frac{n_3}{V}}{\frac{n_1}{V}} = \frac{A'}{A}\rho \tag{2.37}$$

(Einstein observa que no ha impuesto que la temperatura de la mixtura de gases —de la que pueden depender A y A'— sea la misma que la de la radiación —de la que depende ρ—. Pero no ve en ello un problema para las consideraciones que presenta). Denomina S_s y E_s , y S_g y E_g, a la entropía y a la energía de la radiación y del gas, respectivamente. Plantea un proceso virtual en que ambos intercambian energía de manera que:

$$\delta n_1 = -1, \quad \delta n_2 = \delta n_3 = 1 \quad . \tag{2.38}$$

En equilibrio, la entropía total del sistema debe permanecer constante. Hay que tener en cuenta que, para contrarrestar la posible variación de temperatura del gas en el proceso, se le supone en contacto con un 'reservoir' a temperatura T. Éste, absorbería la energía $-(\delta E_s + \delta E_g)$ en forma de calor. Así, la variación total de entropía será:

$$\delta S_s + \delta S_g - \frac{\delta E_s + \delta E_g}{T} \quad . \tag{2.39}$$

Igualando esta suma a cero se obtiene la condición de equilibrio termodinámico. Por otro lado:

$$\begin{cases} \delta E_s = -N\varepsilon \\ \delta E_g = \sum \delta n_i \left\{ C_{V_i} T + b_i \right\} \end{cases} \tag{2.40}$$

(el calor específico del gas se ha considerado constante; C_{V_i} es el calor específico molar a volumen constante y b_i la energía molar del gas a temperatura cero, ambos del gas con moléculas de masa m_i; $i=1, 2, 3$). Las variaciones de entropía del gas y de la radiación serán, finalmente:

$$\begin{aligned} \delta S_s &= -\frac{N\varepsilon}{T} \\ \delta S_g &= \sum \delta n_i \left\{ C_{V_i} \log T + c_i - R - R \log \frac{n_i}{V} \right\} \quad , \end{aligned} \tag{2.41}$$

donde c_i es la constante de integración para la entropía del gas *i*. Teniendo en cuenta (2.38), sustituyendo primero las expresiones (2.40) y (2.41) en (2.39), y utilizando finalmente (2.37) se llega a

$$\rho = \frac{A'}{A}\alpha \cdot \mathrm{e}^{-\frac{N\varepsilon}{RT_s}} \quad , \tag{2.42}$$

donde T_s es la temperatura de la radiación, de la que no depende el factor α, que viene dado por:

$$\log\alpha = \frac{N\varepsilon}{RT} + \frac{1}{R}\sum \delta n_i \left\{ C_{V_i} \log T + c_i - R - C_{V_i} - \frac{b_i}{T} \right\} \quad .$$

La expresión (2.42) corresponde a la ley de radiación de Wien:

$$\rho = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3}\mathrm{e}^{-\frac{h\nu}{\kappa T}} \quad .$$

Comparando ambas expresiones se obtiene, además, que

$$\varepsilon = h\nu$$

$$\frac{A'\alpha}{A} = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \quad .$$

Así, sin haber introducido ninguna suposición acerca de la constitución corpuscular de la luz, Einstein ha llegado a un resultado cuando menos sorprendente[131]:

> *… a gas molecule that decomposes under the absorption of radiation of frequency* ν *absorbs (on average) the radiation energy* hν *in the course of its decomposition.*

Aunque Ehrenfest no publicó nada sobre la ley del equivalente fotoquímico, este asunto no se le pasó por alto. En la correspondencia entre él y Einstein encontramos escritos los ecos de un diálogo que mantuvieron sobre este tema. De ahí puede deducirse que el matrimonio Ehrenfest aprovechó la oportunidad de indagar

[131] *Ibíd.*, 94.

nuevamente en las profundidades de la ley de Planck, aunque también Paul andaba por entonces bastante enredado en cuestiones relativistas; no está de más señalar que nuevamente dejó constancia en sus cuadernos de notas de que Joffé —tan interesado, como vimos, en los fotoefectos— compartió con él y Tatiana más de una tertulia centrada en este tema[132]. En una carta de finales de marzo o principios de abril del mismo 1912, los Ehrenfest enviaron a Einstein dos infructuosos intentos de obtener la ley de Planck basándose en el método diseñado por éste en su trabajo sobre la ley del equivalente fotoquímico[133]. El primero lo tildan de puramente "formal", por lo que a ellos mismos les resulta poco atractivo. El segundo —el "informal"— lo es en el sentido de que consiste en encontrar un modelo basado en procesos del tipo de los sugeridos por Einstein, pero que permitan obtener la fórmula de Planck en lugar de la de Wien. Ehrenfest escribe[134]:

> It would nevertheless be interesting to establish by what *reasonable* modifications of your initial posits one could free oneself from *Wien's* radiation law.– We shall retain a part of your assumptions unchanged *not* because we view them as physically evident, but because nothing more whatsoever can be calculated without them.

Proponen una modificación: generalizar las expresiones de Z y Z' empleadas por Einstein, sustituyéndolas por otras en las que la dependencia en la densidad de radiación sea más general. Lo que sigue recuerda bastante a la metodología que encontramos en el artículo de 1911 y en las anotaciones personales de Ehrenfest. Pero en esta ocasión, el matrimonio reconoce no haber conseguido resultados interesantes.

La contestación de Einstein es tajante: rechaza las propuestas arguyendo que no se ajustan a una situación de verdadero equilibrio termodinámico[135]. He encontrado otras contestaciones de Einstein a dos supuestas intentonas de otro físico, Arthur Schidlof, de alcanzar el mismo objetivo. También las desecha sobre la base de que no se ajustan a una situación de equilibrio termodinámico[136].

Mencionaré aquí, aunque sea de pasada, un artículo de 1912 del japonés Jun Ishiwara, quien en verano de ese año estuvo trabajando en Munich junto a Sommerfeld, en el que se refería a estos trabajos de Einstein[137]. Ishiwara opina que

---

[132] Véase, por ejemplo, la entrada del 9 de abril de 1912 (CR), ENB:4-13. En *EA*, microf. AHQP/EHR-12.
[133] Carta de Ehrenfest a Einstein, anterior a 3 de abril, 1912. Versión inglesa en BECK (1995), 280-285.
[134] *Ibíd.*, 282.
[135] Carta de Einstein a Ehrenfest, 25 de abril, 1912. Versión inglesa en BECK (1995), 287-288.
[136] Cartas de Einstein a Schidlof, 17 de junio y 5 de julio, 1913. Versión inglesa en BECK (1995), 339 y 341 respectivamente.
[137] ISHIWARA (1912). Acerca de las contribuciones de Ishiwara a la teoría cuántica, véase SIGEKO (2000).

Einstein no ha deducido realmente la hipótesis cuántica, ya que en su procedimiento la constante *h* aparece como un dato empírico, indemostrable teóricamente. Afirma en su escrito que lo que de interesante pudiera tener el tratamiento del efecto fotoquímico radica precisamente en la posibilidad de que sea compatible con la ley de Planck, y explica cómo podría establecerse esa conexión. A partir de la comparación de la fórmula de Planck –escrita como una serie– con la ley de Wien, sugiere que en los procesos fotoquímicos pueda intervenir radiación formada por quanta de diferente tamaño, siempre múltiplos de $h\nu$. Supone –pero no lo calcula– que sólo con esta nueva hipótesis, y siguiendo el método trazado por Einstein, podrá llegarse a la ley de Planck; la energía $ih\nu$ correspondería a la de una "molécula de radiación" de orden i [138].

A pesar de la similitud de este planteamiento con el de Ehrenfest —y, reparemos en ello, con la propuesta de Joffé— no parecen estar en conexión. Ishiwara vislumbra la necesidad de dotar de algún tipo de interacción, o correlación, a los quanta de energía. También lo vislumbraba Ehrenfest, quien ni en la memoria de 1911 ni en sus cuadernos había acertado a dar con una formulación nítida de la forma de esa *interdependencia* de los quanta.

2.5.3.2 Krutkow *vs.* Wolfke

Ehrenfest no volvió a abordar el tema de la comparación entre las hipótesis de Einstein y de Planck en una publicación hasta 1914[139]. Joffé, quien, como hemos visto, abogaba por la asignación de alguna suerte de interacción a los quanta, recordaba así, décadas después, sus discusiones con Ehrenfest de aquellos días[140]:

> De nuestras innumerables discusiones científicas recuerdo sobre todo: el análisis geométrico de la teoría de la relatividad restringida en la forma que le dio Minkowski, el artículo sobre ello que no fue a imprenta, y el debate sobre la teoría de la energía radiante. Esta última tuvo dos consecuencias: Ehrenfest llegó a la célebre teoría de los invariantes adiabáticos y yo a la teoría estadística de los fotones y a la conclusión de la inevitabilidad de otra estadística para la radiación, que coincide, como resultó, con la tesis de la estadística de Bose-Einstein. Esta conclusión más tarde fue argüida por I.A. Krutkow en el transcurso de su estancia en Leiden en casa de Ehrenfest.

---

[138] ISHIWARA (1912), 1144-1145.
[139] EHRENFEST & KAMERLINGH-ONNES (1914).
[140] JOFFÉ (1960), 42.

En efecto —y al margen ahora de las apreciaciones de Joffé sobre sus propias investigaciones— Krutkow, joven ruso que participaba en el seminario de San Petersburgo, viajó a Leiden posteriormente al traslado de Ehrenfest a la ciudad holandesa en varias ocasiones. En la primera de ellas, contribuyó decisivamente al esclarecimiento de la naturaleza *combinatoria* de los quanta de Einstein, esclarecimiento que hasta los trabajos de Einstein de 1924 y 1925 no adquirió un estatuto *estadístico*. Krutkow llegó incluso a exponer sus descubrimientos en un coloquio de los que se celebraban en Leiden, al parecer nuevamente bajo la instigación de los Ehrenfest[141]. Veremos en el epílogo cómo Krutkow y Ehrenfest fueron —en otra de las estancias del físico ruso en Leiden— quienes hicieron advertir a Einstein la peculiar interacción con la que —sin ser conscientes de ello— tanto él como Bose habían dotado a las moléculas y a los quanta, respectivamente.

En 1913 aparecieron un par de artículos en la revista de la Sociedad Alemana de Física escritos por Mieczysław Wolfke, bajo el título "Sobre la teoría cuántica", en los que el autor pretendía presentar una nueva deducción de la ley de Planck tomando ciertas ideas –más o menos explícitas– aparecidas en trabajos precedentes de Einstein y de Stark donde éstos –siempre según Wolfke– habían puesto de manifiesto que la energía de la luz tenía un cierto carácter discontinuo, no sólo en los procesos de emisión y absorción, como parecía sugerir la teoría original de Planck, sino incluso en el espacio vacío[142]. Estas son las hipótesis que presenta Wolfke[143]:

> §1. Hipótesis fundamentales. Adoptamos como hipótesis fundamental de esta teoría el que la energía lumínica no esté distribuida en el espacio de una forma continua, sino que esté localizada en un número finito muy grande de centros.
>
> A semejante centro lo denominaremos "átomo de luz" [*Lichtatom*].
>
> Como segunda hipótesis, que probablemente se desprenda sin más de la noción general de átomo, adoptamos el hecho de que los átomos de luz no pueden originarse ni destruirse por sí mismos.

Así, una pared totalmente reflectante devolverá exactamente el mismo número de átomos de luz incidentes, aunque en el proceso pueda alterarse la energía y la frecuencia de éstos.

Tras considerar un experimento en el que sobre un espejo incide un haz monocromático de energía U_1, formado por N átomos de luz de energía ε_1 y frecuencia

---

[141] Carta de Ehrenfest a Lorentz, 11 de abril, 1914. En *AHQP*, microf. AHQP/LTZ-5.

[142] WOLFKE (1913a y 1913b). Los artículos de Einstein que cita Wolfke son EINSTEIN (1905 y 1909). Los de Stark, STARK (1909 y 1910).

[143] WOLFKE (1913a), 1123.

ν_1, haz que se refleja dando lugar a un nuevo haz monocromático (cuyas características son ahora U_2, N, ε_2 y ν_2), las hipótesis adoptadas le permiten escribir

$$\frac{U_1}{U_2} = \frac{N\varepsilon_1}{N\varepsilon_2} = \frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2} \quad .$$

Por otro lado —sigue Wolfke— Max Abraham había puesto de manifiesto que

$$\frac{U_1}{U_2} = \frac{\nu_1}{\nu_2} \quad .$$

De ambas expresiones se deduce que

$$\frac{\varepsilon}{\nu} = \alpha \quad , \tag{2.43}$$

donde α representa una constante universal. Wolfke denomina "igualdad fundamental de los átomos de luz" a esta expresión, que relaciona sus dos magnitudes características: la energía y la frecuencia[144].

Seguidamente obtiene la ley de distribución espectral de la densidad de energía del cuerpo negro siguiendo la línea trazada por Planck. Tras asignar una "probabilidad termodinámica" a cada frecuencia (probabilidad proporcional al número de estados en los que se puede presentar cada uno de los N_ν átomos con frecuencia ν) escribe el número W_ν de formas distintas de distribuir N_ν átomos en ω_ν receptáculos:

$$W_\nu = \frac{(\omega_\nu + N_\nu - 1)!}{(\omega_\nu - 1)!\,N_\nu!} \quad . \tag{2.44}$$

Calculando la entropía a partir de esta última expresión y del principio de Boltzmann —llama la atención que utilice exactamente la expresión "Boltzmannschen Prinzip", que muy pocos usaban entonces, aparte del propio Einstein— tomando luego el límite para grandes valores de N_ν, empleando la igualdad fundamental (2.43), la ley del desplazamiento, y la igualdad termodinámica

$$\frac{\partial \sigma_\nu}{\partial u_\nu} = \frac{1}{T}$$

[144] *Ibíd.*, 1125.

(σ_ν es la entropía y u_ν la energía), obtiene finalmente la ley de Planck. Finaliza esta primera entrega citando la contribución de Debye de 1910, al que reconoce como autor de otra deducción de la ley de Planck basada en la hipótesis cuántica. Sin embargo, Wolfke cree haber justificado la dependencia con la frecuencia del quantum de energía, en lugar de haberla supuesto como hizo Debye.

En una segunda memoria, Wolfke comienza escribiendo la expresión relativista[145]:

$$m = \frac{\varepsilon}{c^2} \quad ,$$

que le permite dotar de masa a los átomos de luz, lo que hará aún más patente el carácter corpuscular que quiere enfatizar; una imagen que ciertamente parece rebasar los límites de una analogía o de una concepción heurística. Tras evaluar numéricamente –a la luz de los datos experimentales del momento– la constante α de (2.43), a la que asigna el valor $6{,}42 \cdot 10^{-27}$ *erg· seg*., concluye que los átomos de luz son extraordinariamente livianos si se los compara con átomos ordinarios e incluso con electrones, cuya masa es del orden de un millón de veces mayor[146].

Krutkow replicará contundente y argumentadamente en un artículo en que se refiere en varias ocasiones a la memoria de Ehrenfest de 1911[147]. Este joven, que asistía (y seguía por entonces asistiendo) a los coloquios del círculo de San Petersburgo, pasó unos meses en Leiden durante el curso 1913-1914. A su vuelta a Rusia, impartió un par de seminarios y escribió un artículo en una revista nacional, cuyo contenido no he podido verificar, pero que presumiblemente incluía el descubrimiento a que me voy a referir[148].

En un trabajo publicado en *Physikalische Zeitschrift* comienza resaltando el logro de Wolfke: haber demostrado la fórmula de Planck partiendo de una estructura atómica de la radiación. Es sabido –parafraseando a Krutkow– que Planck no utilizó nunca esta suposición. Remite al planteamiento de Einstein de 1905, echando mano de las propiedades que Ehrenfest atribuyó a los "quanta de luz" en su memoria[149]. Recordémoslas[150]:

---

145 WOLFKE (1913b).
146 *Ibíd*., 1218. Los cálculos están hechos con un átomo de luz cuya longitud de onda es de 0,5 micras.
147 KRUTKOW (1914a). Para una breve biografía científica de Krutkow, véase GILLISPIE (1990), 507-508.
148 Véase JOSEPHSON (1991), 357, nota 56.
149 KRUTKOW (1914a), 134.
150 Véase la nota 9 de este capítulo.

> A) Un resonador de frecuencia ν sólo puede presentar valores discretos de la energía: 0, $h\nu$, $2h\nu$, …
>
> B) Estos valores de la energía se hacen efectivos mediante el almacenamiento conjunto de cantidades elementales independientes entre sí, de cuantía energética $h\nu$.
>
> C) Estos quanta de luz no se comportan como átomos sólo en los fenómenos de emisión y absorción sino que poseen también una existencia singular en el espacio libre de materia.

Estos quanta –continúa Krutkow, siguiendo a Ehrenfest– se diferencian de los de Planck en las características (B) y (C); cita aquí, para apoyar su afirmación, los trabajos de Natanson y Joffé. Demuestra que considerando las suposiciones (A) y (B) se obtiene necesariamente la ley de Wien. Simplificando extraordinariamente su tratamiento podemos decir que lo que hace es servirse del símil de las bolas y las urnas: de igual forma que P bolas se pueden situar en N urnas de N^P formas distintas –si las bolas son todas distintas y no añadimos otras restricciones–, de igual forma —decíamos— ocurre con los quanta de Einstein y los resonadores (sistema siempre traducible al lenguaje de modos de vibración). Krutkow justifica que esta forma de operar, basada en las premisas de Ehrenfest, conduce directamente a la ley de Wien, siguiendo un procedimiento análogo al que ha llevado a Wolfke a la fórmula de Planck. Krutkow no desaprovecha la ocasión para destacar la concordancia entre los resultados obtenidos mediante el tratamiento correcto basado en el símil anterior y el tratamiento de Ehrenfest basado en la función peso[151]. Los razonamientos y cálculos expuestos le llevan a afirmar, en el último apartado de su trabajo[152]:

> Nuestro esquema ha de cambiar radicalmente si se desea obtener la fórmula de Planck. La suposición (II) [la (B) de Ehrenfest] ya no es válida. Que un resonador tenga energía $2h\nu$ no significa que contenga primero un átomo de luz y luego otro. Si se desean mantener los fundamentos de la "teoría de los átomos de luz", hay que introducir algún tipo de asociación entre los quanta, como ya señaló Joffé.

Wolfke no tardará en replicar (su artículo se recibe el 17 de febrero; el trabajo de Krutkow se había recibído el 6 de enero)[153]. Quiere aclarar cuál es el motivo de que él y Krutkow lleguen a resultados diferentes partiendo, aparentemente, del mismo lugar. Tras resumir el proceso de su deducción original afirma que el mismísimo Einstein (por

---

151 KRUTKOW (1914a), 135-136.
152 *Ibíd.*, 136.
153 WOLFKE (1914a).

aquel entonces en Zurich) le había llamado la atención acerca de las diferencias que había entre los quanta de energía y los quanta presentados por Wolfke. Mientras la única independencia supuesta por Wolfke se refiere a la "existencia" de los átomos de luz (la probabilidad de existencia de un átomo de luz de una frecuencia determinada es independiente de cuántos átomos de aquella frecuencia existen en el volumen y en el instante considerados), Einstein, en cambio —y según Wolfke—, consideró en 1905 quanta espacialmente independientes (la probabilidad de que un átomo de luz esté en una posición determinada es independiente de la posición de los otros átomos de luz de la misma frecuencia en ese mismo instante). Es por ello que la teoría de Einstein conduce a la fórmula de Wien que, como es sabido, se trata de un caso especial –de un caso límite– de la de Planck[154].

En su respuesta, Krutkow prácticamente se limita a manifestar su estupefacción ante la falta de soporte matemático de la argumentación de Wolfke, remitiéndolo a su objeción original[155]. Wolfke no es mucho más explícito en su contrarréplica: prácticamente afirma que las suposiciones (A) y (B), sobre las que Krutkow ha basado esencialmente su crítica, nada tienen que ver con su deducción de la ley de Planck; su aclaración es más bien *oscura*[156]:

> Esta fórmula (...) [nuestra (2.44)] no significa el "número de distribuciones equiprobables de N_ν elementos independientes sobre ω_ν resonadores (o modos propios de vibración)" [cita a Krutkow] sino el número de distribuciones equiprobables de N_ν átomos sobre ω_ν posibilidades de realización en uno y el mismo intervalo de frecuencia $d\nu$.

La controversia se había convertido rápidamente en un diálogo de sordos; y así lo debieron interpretar los protagonistas, pues la cosa —que yo sepa— no fue más allá. Este cruce de publicaciones constituye unos de los escasísimos ejemplos en los que se cita –aunque sea por parte de su discípulo Krutkow– la memoria de Ehrenfest de 1911. Y se hace en tono elogioso, pues se afirma ni más ni menos que el tratamiento allí expuesto aclara el problema al presentar las condiciones necesarias para obtener las respectivas fórmulas de Wien y Planck.

Esencialmente, la objeción que Krutkow plantea a Wolfke es la misma que Ehrenfest, seguramente junto a Krutkow, sugerirá en 1924 a Einstein, acerca de la pérdida de la independencia estadística de las moléculas del gas ideal cuántico (*cfr. Epílogo*). Como ya he dicho más arriba, la objeción fue reconocida como tal por

[154] *Ibíd.*, 309.
[155] KRUTKOW (1914b).
[156] WOLFKE (1914b), 463.

Einstein, y parcialmente resuelta: si las moléculas de un gas ideal se distribuyen de acuerdo al tratamiento de Bose para los fotones –o de Wolfke para los átomos de luz– se obtiene la teoría cuántica del gas ideal, mientras que si se consideran las moléculas como entidades estadísticamente independientes se obtiene la teoría clásica del gas ideal, o la ley de Wien, si se tratan fotones en lugar de moléculas.

Cerraré este episodio dejando constancia de que Wolfke volvió al ataque en 1921, sugiriendo –aunque sin desdecirse expresamente de las afirmaciones que acabamos de reseñar– una nueva propuesta basada en una posible interpretación de la energía "termodinámicamente independiente". Para ello apela a las moléculas de luz, pero sin citar a ninguno de los autores que antes que él ya habían hecho esa propuesta (*cfr. Epílogo*)[157].

2.5.3.3 La hipótesis formal de Planck

Ehrenfest y Kamerlingh-Onnes publicaron un artículo en 1914 en el que esclarecieron, con un didáctico y original empleo de la combinatoria, parte de las oscuridades que aún seguían dificultando la detección de las diferencias entre la naturaleza de los quanta de Planck y de Einstein[158]. La obtención de la ley de Planck requería una condición adicional, un cierto tipo de asociación entre los quanta, que limitara –o hiciera desaparecer– aquella supuesta independencia. Pero ni Krutkow ni nadie había sido capaz de concretar esta limitación de forma que se prestase a ser interpretada físicamente. Éste es el mérito de esta breve contribución, un trabajo en cierto sentido atípico, entre otras cosas porque el apéndice y las notas al pie ocupan más que el texto propiamente dicho. En el apéndice se contraponen los 'Energiestufen' de Planck y los 'Lichtquanta' de Einstein, y es más que probable que fuera escrito exclusivamente por Ehrenfest[159].

Se publicó en tres revistas: *Annalen der Physik*, *Philosophical Magazine*, y *Proceedings of the Amsterdam Academy* (en versión inglesa y holandesa), difiriendo los tres textos sólo en una nota que únicamente aparece en la revista holandesa. Ehrenfest volverá a hacer una publicación múltiple de estas características en 1916, con el artículo *definitivo* sobre la hipótesis adiabática (normalmente, si publicaba un trabajo presentado en la Academia en otra revista, lo hacía sólo en *Annalen*). Entiendo que Ehrenfest tenía especial interés en que este artículo escrito con Kamerlingh-Onnes se conociera, sin olvidar además que la guerra pudo haber cortado algunas vías de

[157] WOLFKE (1921).
[158] EHRENFEST & KAMERLINGH-ONNES (1914).
[159] Véase la carta de Ehrenfest a Lorentz, 24 de octubre, 1914. En *AHQP*, microf. AHQP/LTZ-5.

comunicación hasta entonces fluidas (como por ejemplo la distribución de las actas de la Academia de Amsterdam).

En este trabajo, los autores recurren a un ingenioso procedimiento para deducir la fórmula de las combinaciones con repetición usada por Planck (y tantos otros). La deducción es suficientemente conocida y aparece explicada en muchos lugares –aunque no siempre se cita asociada a Ehrenfest y Kamerlingh-Onnes–, así que no me detendré en ella; sí quiero destacar que los autores, en una nota al pie, afirman que la demostración hasta entonces existente basada en el método de la inducción no ayudaba a interpretar la expresión final[160]. A fin de visualizar el problema de la distribución de *N* resonadores sobre los grados (hoy diríamos niveles) de energía, los autores proponen el siguiente símil[161]:

> On a rod, whose length is a multiple $P\varepsilon$ of a given length ε, notches have been cut at distances ε, 2ε, etc. from one of the ends. At each of the notches, and only there, the rod may be broken, the separate pieces may subsequently be joined together in arbitrary numbers and in arbitrary order, the rods thus obtained not being distinguishable from each other otherwise than by a possible difference in length. The question is, in how many different manners (comp. Appendix) the rod may be divided and the pieces distributed over a given number of boxes, to be distinguished from each other as the 1st, 2nd, ... *N*th, when no box may contain more than one rod.

En el mencionado apéndice –titulado "*The contrast between* PLANCK*'s hypothesis of the energy-grades and* EINSTEIN*'s hypothesis of energy-quanta*"– se ataca directamente el tema. La conclusión es clara[162]:

> More than once the analogous, equally formal device used by PLANCK, viz. distribution of *P* energy-elements over *N* resonators, has by a misundertanding been given a physical interpretation, which is absolutely in conflict with PLANCK's radiation formula and would lead to WIEN's radiation formula.
>
> As a matter of fact PLANCK's energy-elements were in that case almost entirely identified with EINSTEIN's light-quanta and accordingly it was said, that the latter assumes the existence of mutually independent energy-quanta also in empty space, the former only in the interior of matter, in the resonators. The confusion which underlies this view has been more than once pointed out [ref.

[160] EHRENFEST & KAMERLINGH-ONNES. En KLEIN (1959a), 354, nota al pie 1.
[161] *Ibíd.*, 355, nota al pie 1. Esta es precisamente la nota que Ehrenfest quitó de la versión de *Annalen* y *Philosophical Magazine*.
[162] *Ibíd.*, 355.

EHRENFEST (1911) y KRUTKOW (1914ay 1914b)]. EINSTEIN really considers P similar quanta, existing *independently of each other*.

Para justificar su conclusión, los autores presentan una argumentación original, basada en la de Einstein de 1905. Contraponen la expresión

$$N_1^P : N_2^P$$

a la encontrada por Planck

$$\frac{(N_1 - 1 + P)!}{(N_1 - 1)!P!} : \frac{(N_2 - 1 + P)!}{(N_2 - 1)!P!} \quad .$$

N_1 y N_2 representan el número de celdas en el espacio en el primer caso (proporcional a los volúmenes), y el número de resonadores en el segundo; P es el número de quanta. Afirman que Planck no trata con quanta libres mutuamente independientes cuando distribuye resonadores en niveles de energía. En un ejemplo numérico –como en los ejercicios didácticos hoy empleados para poner de manifiesto la noción de indistinguibilidad– calculan las posibles ordenaciones según se siga a Einstein o a Planck. Concluyen el trabajo destacando que el recurso de este último es meramente formal[163].

¿Qué significado da entonces Ehrenfest a sus resultados de 1911? No hay duda de que está convencido de la necesidad de introducir discontinuidades para obtener la distribución energética *correcta* entre los modos de vibración, pero esta conclusión dista mucho de ser compatible con las tesis corpuscularistas. Desde 1905 Ehrenfest trata con el problema del cuerpo negro con la ayuda de los modos propios, habiendo realizado en 1911 una caracterización corpuscular de la hipótesis de Einstein precisamente para diferenciarla de la de Planck. El método de Planck —y eso lo deja claro en este artículo de 1914— representa una manera de calcular el número de distribuciones de resonadores en grados de energía diferente de la que se seguiría de la hipótesis de Einstein. Hay que reparar en que Ehrenfest nunca se posiciona en este sentido: se limita a cuestionar la interpretación de la hipótesis de Planck, y en ningún caso se manifiesta en favor de unos u otros quanta.

En definitiva, este artículo de 1914 nos ayuda a matizar y entender el significado de la demostración de la necesidad del quantum hecha por Ehrenfest en 1911: dicha *cuantización*, en Ehrenfest, implica *discontinuidad*, pero en ningún caso *corpuscularidad*.

---

163 *Ibíd.*, 356.

2.6 El artículo de Ehrenfest y el desarrollo de la teoría cuántica

Vengamos finalmente a presentar el resultado de las investigaciones sobre las reacciones que originó la memoria de Ehrenfest de 1911, a la que está consagrado este capítulo. Veremos que en realidad tales reacciones apenas existieron, pues no he encontrado publicaciones de la época dedicadas a la aportación de Ehrenfest, sólo algunas referencias que se limitan a citarla –sin entrar a explorar sus interioridades– en algún contexto no siempre ligado con la cuestión de la necesidad de discretizar la energía. No iré mucho más allá de 1914 porque en aquellos tiempos el modelo atómico de Bohr —sin olvidar el desbarajuste ocasionado por la irrupción de la Gran Guerra— relegó a un segundo plano las investigaciones sobre radiación térmica.

El primer congreso Solvay tuvo lugar entre el 29 de octubre y el 3 de noviembre de 1911 en Bruselas. Bajo el lema *La théorie du rayonnement et les quanta* se reunieron algunos de los más prestigiosos líderes de la física del momento[164]. Como ya dije más arriba, allí apenas se habló de la hipótesis de los quanta de Einstein.

En su comunicación, Planck presentó ni más ni menos que cuatro formas de deducir la ley de radiación a partir de la hipótesis cuántica: la original basada en las complexiones, otra articulada sobre la distribución canónica de estados y que remitía al artículo de Einstein de los calores específicos, la de Lorentz de 1910, más cercana –en principio– a los métodos de Boltzmann, y, por último, una deducción ideada por Nernst. Así, la etapa de la suficiencia de la hipótesis cuántica para obtener la ley de radiación de Planck estaba definitivamente superada. Planck menciona también las contribuciones de Larmor y Debye, a las que tilda de fenomenológicas por no profundizar en el significado físico de la constante h[165]. La memoria de Ehrenfest no aparece citada.

Sí la citará en la segunda edición revisada de *Vorlesungen* (1913). Lo hace en una nota de pie de página –en la que también se refiere a los trabajos de Lorentz y Poincaré, de 1910 y 1912 respectivamente, y al de Ehrenfest de 1905– en el último párrafo del libro, donde admite que los resonadores son incapaces de alterar la distribución de frecuencias de la radiación de la cavidad, y al que ya aludí en el capítulo anterior (*cfr.* 1.2)[166]. Allí, Planck no se refiere a la necesidad de la discontinuidad, que era el tema central en los artículos de Ehrenfest y de Poincaré. En la versión inglesa de esta segunda edición, que apareció en 1914, el traductor Morton Masius incluyó además un apéndice "with Professor *Planck*'s permission", que contenía "a list of the most

[164] Las actas fueron publicadas en 1912: LANGEVIN & DE BROGLIE (1912).
[165] *Ibíd.*, 100.
[166] PLANCK (1913b). Versión inglesa en PLANCK (1988), 229.

important papers on the subjects treated of in this book and others closely related to them"[167]. Masius cita, entre otros, los artículos de Ehrenfest, Joffé, Jeans, Debye, Natanson y Poincaré; no comenta el de Ehrenfest y sí el de Poincaré, que asocia con la demostración de la necesidad de la discontinuidad[168]:

> *H. Poincaré*, in a profound mathematical investigation [ref.] reached the conclusion that whatever the law of radiation may be, it must always, if the total radiation is assumed as finite, lead to a function presenting similar discontinuities as the one obtained from the hypothesis of quanta.

Así que no sólo el impacto inmediato de los logros de Ehrenfest en 1911 fue aparentemente nulo, sino que, tres años después, el artículo de Ehrenfest no pasaba de ser, al menos para Planck y sus seguidores, uno de los muchos artículos (aunque importantes) escritos hasta el momento sobre el tema de la radiación térmica.

Por lo que a Planck personalmente respecta, hay que señalar además que, en el lapso de tiempo que pasó entre el primer congreso Solvay y la publicación de la segunda edición de *Vorlesungen*, había recibido la visita de Ehrenfest en Berlín, en el curso del viaje que éste hizo por diversas ciudades europeas de habla alemana para buscar una plaza en algún centro de prestigio[169]. Ehrenfest y Planck —quien tuvo la deferencia de invitarlo a su casa y presentarle a su familia— tuvieron oportunidad de charlar, constatando el primero que a pesar de que el segundo sí había hojeado su trabajo, sólo había entendido algunos puntos. Trató allí mismo de explicarle los matices de su contenido, empezando por el cuestionamiento de la validez general de la expresión[170]:

$$\log W = \int \frac{\delta Q}{T} \quad .$$

Ehrenfest escribió a Tatiana que Planck reconoció haber usado muchas veces esta expresión sin demostrar su aplicabilidad. Su anfitrión también mostró especial interés en la contraposición grados (niveles) de energía/quanta de luz ('*Energiestufen*/*Lichtquanten*'), y en los rasgos de la función peso necesarios para evitar la catástrofe ultravioleta, recriminando a Ehrenfest el no haber publicado algo sobre estos temas (o haberlo publicado a medias). En definitiva, de las líneas que

---

[167] *Ibíd.*, 3.
[168] *Ibíd.*, 237-238.
[169] Véase KLEIN (1985), 171-180.
[170] Cartas de Ehrenfest a Tatiana, 20/21 de enero y 22 de enero, 1912. En *EA*, microf. AHQP/EHR-29, section 5.

Ehrenfest escribió a Tatiana se deduce que Planck, en enero de 1912, aún no conocía demasiado a fondo la memoria de 1911; Ehrenfest resume las respuestas de Planck con la frase “Oh. Pero esto es muy interesante. Nunca había considerado estas cuestiones desde este punto de vista”.

Fue en el curso de ese mismo viaje, y estando Ehrenfest en Leipzig (donde residía su amigo Herglotz), cuando salió publicada en *Comptes Rendus* la nota de Poincaré en que anunciaba su futura publicación[171]. El mismo día que Ehrenfest leyó los resultados obtenidos por el físico francés vaticinó que, aunque lo anunciado constituía uno de los resultados principales de su memoria, nunca le atribuirían el haberlo obtenido primero[172]. Léon Brillouin rememoraba años después cómo Ehrenfest no cejó en su empeño de reivindicar su prioridad echando mano de todo tipo de argumentos[173]:

> Well Poincaré did it wonderfully, but he did so many wonderful things, and this is the one of the few things I have done nicely… So please, please say that I did it.

Ehrenfest tuvo la oportunidad de leer las actas de Solvay antes de que fueran publicadas, cuando visitó a Sommerfeld en Munich en enero de 1912[174]. En una postal que envió a su esposa se lamentaba de que no lo hubieran invitado, preguntándose qué hubiera ocurrido de haber publicado su trabajo 2 o 3 meses antes. En Munich, Ehrenfest pudo conversar, además de con Sommerfeld, con von Laue, Epstein y Wagner, entre otros, sobre su “trabajo de radiación”, la “cuestión ergódica” y los “Lichtquanta”[175]. El 5 de febrero expuso, en una de las sesiones que tenían lugar semanalmente entre los físicos del círculo de Munich, los trabajos sobre relatividad de su difunto amigo Ritz[176]. Von Laue, en una carta que envió a Ehrenfest una vez éste ya había regresado a Rusia, le hizo saber que estaba leyendo tanto el artículo de la *Encyklopädie* como el de los *Lichtquanta*, acerca del cual le formulaba alguna pregunta[177].

---

[171] POINCARÉ (1911). Véase la carta de Ehrenfest a Tatiana, 26/27 de enero, 1912. En *EA*, microf. AHQP/EHR-29, section 5.

[172] Carta de Ehrenfest a Tatiana, 26/27 de enero, 1912. En *EA*, microf. AHQP/EHR-29, section 5.

[173] Citado por Brillouin en: entrevista de Kuhn a Brillouin, 3 de abril, 1962. Trascripción en *AHQP*, microf. AHQP/OHI-1.

[174] Carta de Ehrenfest a Tatiana, 26 de enero (CR), 1912. En *EA*, microf. AHQP/EHR-29, section 5. A este respecto, véase también KLEIN(1985), 173-174.

[175] Entradas del 16, 17, 21 y 23 de enero de 1912 (CR), ENB:4-09. En *EA*, microf. AHQP/EHR-11.

[176] *Register volume for Münchener physikalisches Mittwochs-Colloquium*. En *AHQP*, microf. AHQP-20.

[177] Carta de von Laue a Ehrenfest, 24 de marzo de 1912. En *EA*, microf. AHQP/EHR-23, section 2.

En sus diarios, Ehrenfest dejó constancia de las discusiones que mantuvo con Sommerfeld acerca de la forma en que éste usaba la "combinatoria"[178]. Supongo que se refiere a la comunicación que Sommerfeld había presentado en Karlsruhe en setiembre de 1911, donde había hecho uso del modelo de urnas[179]. Estas discrepancias parecen indicar que tampoco Sommerfeld había profundizado demasiado en algunos de los puntos tratados por Ehrenfest en el párrafo final de su memoria. Aún así, cuando Lorentz, inmerso en sus cavilaciones para designar a su sucesor, le consultó acerca de la impresión que Ehrenfest le había causado, aquél contestó[180]:

> He lectures *like a master*. I have ever heard a man speak with such fascination and brilliance. Significant phrases, witty points and dialectic are all at his disposal in an extraordinary manner (...) I had the impression from personal contact with him, more than from his papers, that he cares about the *physical facts*. In his papers he is more of a logician and dialectician. Mathematics is not an end in itself for him, which is as it should be. He shows himself to be much more versatile in personal contact than he does in his publications. He follows up experimental results so long as they concern questions of principle.

Esta última frase resume de forma precisa el contenido y la intención de la memoria de Ehrenfest. Tampoco me parece superfluo que Sommerfeld ponga de relieve su capacidad dialéctica que, como ya vimos, se troca en estilo analítico en sus publicaciones.

Consta que Sommerfeld conocía la memoria de Ehrenfest antes de acudir al congreso Solvay. Y es que hubo un intercambio epistolar entre ambos físicos que empezó aproximadamente en verano de 1911 y que estuvo motivado por la petición que le hizo Ehrenfest de realizar bajo su tutela un segundo doctorado, esta vez alemán (se lo requerían para optar a una posición de docente en Leipzig)[181]. En un principio Sommerfeld le dejó claro que en Munich no tenía posibilidades de conseguir un puesto de docente, dada la presencia de candidatos locales, a los que otorgaba prioridad. Más adelante sí hubo la posibilidad de que Ehrenfest fuera a Munich a trabajar, pero esa opción nunca se llegó a consumar.

Para semejante requerimiento, Ehrenfest estaba dispuesto a desarrollar alguno de los temas que dominaba, como por ejemplo analizar los —según él— tres conceptos de entropía imputables a la mecánica estadística de Gibbs. También pensó en sacar

---

[178] Entrada del 16 de enero de 1912 (CR), ENB:4-09. En *ibíd.*

[179] Entrada del 24 de enero de 1912 (CR), ENB:4-09. En *ibíd.* La comunicación de Sommerfeld se publicó en SOMMERFELD (1911). El modelo de urnas y bolas puede verse en SOMMERFELD (1968), 4-5, nota 1.

[180] Carta de Sommerfeld a Lorentz, 24 de abril, 1912. Citada y traducida en KLEIN (1985), 185.

[181] KLEIN (1985), 166-171.

provecho de este obstáculo burocrático para aprender ciertas técnicas de cálculo en las que Sommerfeld era un experto[182]. Éste, en una carta en la que le informaba de que finalmente sí sería posible que Ehrenfest llevara a cabo un nuevo doctorado en Munich, le propuso ampliar el contenido de su recientísimo artículo sobre la hipótesis de los quanta de luz, cuyas pruebas de imprenta había leído con "mucho interés"[183]. En la contestación, Ehrenfest se muestra eufórico, y toma la palabra al principal representante del círculo de Munich, dado que el tema que éste le sugiere dice ya haberlo empezado a trabajar[184]. Además, continúa, de buen seguro le iba a resultar menos laborioso que la tarea calculística propuesta por él mismo. Afirma poseer material acabado para completar (al menos de forma esencial) el trabajo de los "quanta de radiación" en dos aspectos:

A) Profundizar en los fundamentos de su análisis. Para ello propone investigar si el cociente $\delta Q/T$ es una diferencial total y en qué casos se mantiene válida la igualdad[185]

$$\frac{\delta Q}{T} = \delta \log W \ , \tag{2.45}$$

que, si bien Boltzmann y Gibbs mostraron que era válida sólo para sistemas ergódicos, las mediciones de los calores específicos a bajas temperaturas obtenidas por el grupo de Nernst y el propio tratamiento realizado por Ehrenfest en su memoria, prueban que también mantiene su vigencia en ciertos sistemas no ergódicos. Pero es sencillo comprobar –afirma Ehrenfest– que no es válida para cualquier sistema. Se propone averiguar exactamente para qué tipo de sistemas es válida, y dice haber demostrado que en su tratamiento de la radiación publicado ese mismo mes, se satisfacen todas las condiciones que justifican su uso.

B) Desarrollar las observaciones realizadas al final de la susodicha memoria sobre el contraste existente entre las hipótesis cuánticas de Planck y Einstein. Hace referencia a la charla que dio en San Petersburgo en abril de 1911, en la que dice ya haber expuesto los comentarios publicados por Natanson acerca de los fundamentos combinatorios de la teoría de Planck antes de que éstos aparecieran en *Physikalische Zeitschrift*. Según Ehrenfest, Natanson no acertó a advertir la diferencia que había entre una y otra

---

[182] Carta de Ehrenfest a Sommerfeld, 17 de setiembre (CR), 1911. En SOMMERFELD (2000)M 402-404.
[183] Carta de Sommerfeld a Ehrenfest, 13 de octubre, 1911. En *ibíd.*, 404-406.
[184] Carta de Ehrenfest a Sommerfeld, 3 de octubre (CR), 1911. En *ibíd.*, 406-408.
[185] En la carta no aparece tampoco la constante κ de Boltzmann.

hipótesis. Afirma también que la hipótesis de Einstein no conduce a la ley de Planck, sino a la de Wien o Rayleigh y, en general, a cualquiera del tipo

$$\alpha \nu^3 \cdot \left(\frac{T}{\nu}\right)^m \mathrm{e}^{-\frac{h\nu}{\kappa T}} \quad ,$$

donde reconocemos la solución que había encontrado en marzo del problema de Joffé, o sea, nuestra (2.35), salvo algunos factores irrelevantes.

Ehrenfest promete que en dos semanas le enviará algo legible acerca de estos puntos. Que yo sepa, nunca llegó a hacerlo. Entre sus manuscritos hay dos conatos de artículo que bien podrían ser los intentos que hizo de poner en claro los resultados que había prometido a Sommerfeld. Llevan por título "Sobre los fundamentos teórico-probabilísticos de la teoría de la radiación" y "Sobre la teoría de Planck de la distribución «más probable» de quanta de luz sobre resonadores"[186]. Cristalizarán respectivamente en dos publicaciones de 1914[187]. A la primera, dedicaremos nuestro capítulo 4. La segunda es la que firmó junto a Kamerlingh-Onnes. En este último caso, el apéndice del artículo tiene una estructura prácticamente idéntica al manuscrito citado.

En posteriores cartas, Sommerfeld y Ehrenfest no hablan tanto de estos temas como de la posibilidad de tratar algunos otros, o sencillamente del acontecer de los sucesos meramente burocráticos. Disponemos finalmente de una carta que dirigió a Sommerfeld ya en junio de 1912 (después de su periplo europeo), en la que le confiesa que no es capaz de escribir nada en claro, y que ya ha perdido totalmente la esperanza de enviar algo antes del plazo prescrito para presentar el trabajo de *Habilitation*[188]; dedica el resto de la carta (la mayor parte) a tratar otros temas de física, sin mencionar ya su futuro profesional. En todo caso, parece claro que Sommerfeld consideró seriamente, e incluso decidió, en la primavera de 1912, poner todas las facilidades posibles para que Ehrenfest se incorporara como profesor en el círculo de Munich, y eso contra las reticencias —teñidas de antisemitismo— de algunos de sus consejeros[189].

Ehrenfest también visitó a Einstein, en Praga, donde dio una charla sobre teoría de la radiación que Einstein sacó a colación al recomendarle para sustituir a Debye en Zurich[190]: "He gave such a good lecture on the radiation problem before our

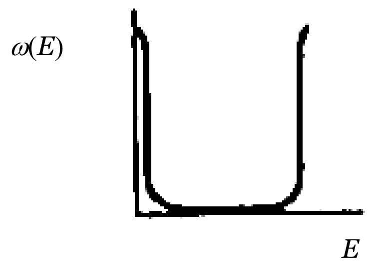
[186] Dossieres EMS:1 y EMS:5. En *EA* (no microfilmados).
[187] EHRENFEST (1914) y EHRENFEST & KAMERLINGH-ONNES (1914).
[188] Carta de Ehrenfest a Sommerfeld, 23 de junio (CR), 1912. En SOMMERFELD (2000), 423-425.
[189] Carta de Röntgen a Sommerfeld, 12 de abril, 1912. En *ibíd.*, 416. Carta de Debye a Sommerfeld, 29 de marzo, 1912. En BENZ (1975), 66.
[190] Carta de Einstein a Kleiner, 3 de abril, 1912. Versión inglesa en BECK (1995), 285.

mathematical society that my colleagues want very much to have him here". Por esa misma época Einstein también recomendó a Ehrenfest para sustituirle a él mismo en Praga, refiriéndose a su artículo de 1911 como "a through and ingenious study of the question: what statistical properties must we attribute to radiation in order to satisfy the radiation formula, insofar as the latter is confirmed by experience"[191].

Einstein era otro de los participantes en el congreso Solvay que ya había leído el artículo de Ehrenfest antes de ir a Bruselas. Leo en una carta dirigida a su amigo Besso, fechada unos días antes del comienzo de la reunión[192]:

> The question as to what can be concluded about $\omega(E)$ from the radiation formula has recently been discussed by Ehrenfest in the Annalen. The following character of the ω-curve seems to be necessary so that Wien's limiting law can be obtained from a law of the character
>
> $$W = const.\ e^{-\frac{E}{\kappa T}} \cdot \omega\ (E)$$

Adjunta un dibujo que indica que $\omega(E)$ es no nula sólo en determinados puntos:



Resulta curioso el comentario de Einstein en el que aparentemente da más importancia al hecho de recuperar la ley de Wien —que él utilizó para proponer la hipótesis de los quanta en 1905 — que la propia ley de Planck. Estrictamente –como la memoria de Ehrenfest ponía de manifiesto– la $\omega(E)$ que conduce a la ley de radiación de Wien debería contener un factorial en el denominador del peso estadístico, sin embargo el dibujo de Einstein parece corresponder a la $\omega(E)$ de Planck.

---

[191] "Report to the Philosophical Faculty of the German University on a successor to the chair of theoretical physics". Praga, antes de 23 de mayo de 1912. Versión inglesa en BECK (1995), 301. La charla sobre radiación que Ehrenfest dio en Praga quedó registrada en su diario: entrada del 27 de febrero de 1912, ENB:4-11. En *EA*, microf. AHQP/EHR-12.

[192] Carta de Einstein a Besso, 21 de octubre, 1911. Versión inglesa en BECK (1995), 215.

Otros físicos con los que Ehrenfest se entrevistó fueron, por ejemplo: Gustav Herglotz en Leipzig —donde dio también una charla sobre su trabajo de radiación—, con quien trató una vez más la solución de la ecuación integral que aparecía en la memoria de 1911[193]; Wilhelm Wien en Würzburg, con quien habló, entre otras cosas, de ergodicidad, del trabajo de Joffé, de la combinatoria de Planck y del principio de Boltzmann[194]; su amigo Hans Hahn en Czernovitz, con quien habló acerca de la ecuación integral y de los quanta de luz[195].

En Zurich visitó a Debye, a quien no debieron gustarle demasiado las dotes dialécticas de Ehrenfest, según deducimos de lo que escribiría poco después a Sommerfeld; describe a Ehrenfest como un judío "of the 'high-priest' type who can, with his seductive Talmudic logic, exert an extremly pernicious influence" [196]. Ehrenfest envió su memoria a Debye (cuando éste ya era profesor en Zurich) poco después de que fuera publicada. Tras estudiarla, Debye le escribió manifestando su interés por todo lo expuesto, especialmente lo relacionado con el método de la ecuación integral, y reconociendo al mismo tiempo no haber entendido algunos puntos, que especifica[197]. Se refiere en concreto a una observación hecha en una nota al pie del apartado §3 del trabajo de Ehrenfest. Seguramente es la siguiente[198]:

> Desgraciadamente, es común decir que la elección de pesos de Boltzmann es la *única posible* en el caso en que el sistema tratado obedezca el principio de Hamilton y, por tanto, el teorema de Liouville. Esto —que a corto plazo es seguramente un aserto inextricable— carece totalmente de fundamento. Ésta [elección] sería la única posible solamente si además de eso se añadiera la hipótesis de que el sistema, abandonado a sí mismo, pasara finalmente "por" (!) todos los estados compatibles con la energía total dada (hipótesis ergódica). Formalmente, dicho sea de paso, se puede evitar la introducción de una función peso no constante, si en su lugar se introducen las correspondientes condiciones de contorno al buscar el mínimo de *H*…

Debye —aventuro— refiriéndose a este fragmento, pregunta en su carta a Ehrenfest:

> ¿Cree usted realmente que un sistema no pasa por cada fase? ¿Cómo se distinguen las fases por las que eventualmente no pasa [el sistema] de las

193 Entradas del 9 y 13 de enero de 1912 (CR), ENB:4-09. En *EA*, microf. AHQP/EHR-11.
194 Entradas del 18 y 19 de enero de 1912 (CR), ENB:4-09. En *ibíd.*
195 Entradas del 5 y 6 de marzo de 1912, ENB:4-11. En *EA*, microf. AHQP/EHR-12.
196 Carta de Debye a Sommerfeld, 29 de mayo, 1912. Versión inglesa en KLEIN *et al.* (1993), 447, nota 15.
197 Carta de Debye a Ehrenfest, 13 de octubre, 1911. En *EA*, microf. AHQP/EHR-19, section 3.
198 EHRENFEST (1911). En KLEIN (1959a), 189. [*Cfr. Apéndice I*, 523, nota 1]

> demás? Más exactamente: ¿Las fases por las que el sistema no evoluciona han de venir dadas por las particularidades del propio sistema o deben imponerse mediante una modificación de las ecuaciones fundamentales de la mecánica, esto es, mediante la adición de condiciones de contorno que van más allá de la mecánica?

No conozco posteriores comunicaciones entre ambos, aunque es probable que la cuestión se zanjara con el envío por parte de Ehrenfest de su futura publicación acerca de los fundamentos de la mecánica estadística. No descarto —y esto, otra vez, es pura especulación— que esa nota al pie de Ehrenfest hubiera tenido originariamente la intención de desautorizar los métodos que autores como Debye venían desarrollando, y que desatendían el rigor en su aplicación de los métodos estadísticos. En un pasaje de un artículo de 1910 al que me he referido repetidas veces, Debye se encuentra en el trance de justificar la fórmula combinatoria utilizada, y añade una llamada al pie en la que establece una analogía con la teoría de los gases y equipara un cubo lleno de radiación a una molécula con infinitos grados de libertad (*cfr.* 1.2)[199]. Es una nota algo críptica, que parece tener un valor más bien ilustrativo o justificativo. Ehrenfest establecerá en la memoria de 1911 una analogía con la teoría de los gases bastante más rigurosa. Quizá la nota al pie sobre la que Debye le preguntaba meses después, había sido destinada precisamente a desarticular el tratamiento presentado por éste en 1910.

Volvamos al periplo de Ehrenfest. Cómo no, tuvo su etapa vienesa. En su ciudad natal también dio charlas sobre teoría cuántica y relatividad. Resulta especialmente ilustrativa la huella que dejó en la memoria del por entonces joven Karl Herzfeld[200]:

> ... Ehrenfest visited (*sic*) in 1910 or '11 and he give two talks. One was on the relativity theory, on the comparison between emission theory, that is the Ritz theory and relativity theory. But the other was in the black-body field, in which he showed that you cannot avoid a discontinuity. That was a mathematical investigation which went backwards from a black-body radiation formula to the statistics.

Resumiendo: existe la certeza de que Sommerfeld, Einstein y Debye conocieron el artículo de Ehrenfest de 1911 antes de acudir a Bruselas. Aunque no he encontrado evidencia completa de ello, es altamente probable que Lorentz, Planck y Wien también lo conocieran. En todo caso, en enero de 1912, Ehrenfest pudo explicarles a muchos de los físicos de más renombre las sutilezas de su trabajo en su ronda por la Europa de

---

[199] DEBYE (1910), 1430-1431, nota 3.
[200] Entrevista de Kuhn a Herzfeld, 14 de junio, 1962. Trascripción en *AHQP*, microf. AHQP/OHI-3.

habla alemana. A algunos de los que no visitó les envió por la misma época una separata de su artículo. Consta que así lo hizo con Poincaré, Langevin, Rayleigh, Jeans, y Lorentz[201]. Según explica Johannes D. van der Waals hijo, este último quedó gratamente impresionado por "his ability to disentangle a very complex theoretical situation"[202]. Ya vimos que Poincaré no tuvo reparos en reconocer posteriormente que alguno de los contenidos de su artículo ya los había obtenido Ehrenfest meses antes, lo que parece indicar que nadie le había hecho saber de su existencia[203].

Respecto a Jeans, que había iniciado su viraje hacia posiciones más benévolas para con la teoría cuántica, leo en el informe de su intervención en el congreso de la *British Association* de 1913, que Peter P. Ewald redactó para los lectores de *Physikalische Zeitschrift*, cómo apelaba al hecho de que Poincaré hubiera estudiado detenidamente si la no equipartición de la energía que implicaba la ley de radiación de Planck dependía de la validez exacta de dicha ley[204]. Junto al nombre de Poincaré hay una llamada al pie en la que se lee "y por Ehrenfest. (observación del ponente)"[205]. Entiendo que Jeans mandó añadir esta nota en la reseña que Ewald escribió para *Physikalische Zeitschrift*, lo cual no implica que mencionara el trabajo de Ehrenfest en la reunión celebrada en Birmingham. Es una de las pocas veces que he visto citada (en una publicación de la época) la memoria de Ehrenfest con una intención que está a la altura de las pretensiones de la misma, aunque la forma en que está citada parece indicar que Jeans conoció de su existencia (o trascendencia) después del mencionado congreso y de su *conversión*. No es descartable que el propio Ehrenfest le hiciera notar la relevancia de los resultados por él obtenidos. De hecho, en el *Report on radiation and the quantum-theory* que Jeans publicó en 1914, la memoria de Ehrenfest no aparece citada, y sí en cambio los trabajos de Poincaré, que tienen además un papel protagonista[206].

Años después, en 1919, el también británico Charles G. Darwin, al analizar el estado de la teoría cuántica, considerará las pruebas, ahora ya con perspectiva, de la necesidad de introducir la discontinuidad. Se refiere a trabajos de Poincaré, Lorentz, Jeans y Debye[207]. Ehrenfest no es siquiera mencionado en sus notas. Tampoco Richard

---

[201] Entrada del 23 de enero de 1911 (CR), ENB:4-09. En *EA*, microf. AHQP/EHR-11.
[202] J.D. van der Waals, Jr. "In memoriam Prof. Dr. P.Ehrenfest". Citado en KLEIN (1985), 184.
[203] Carta de Poincaré a Ehrenfest, circa enero, 1912. En *EA*, microf. AHQP/EHR-24, section 8.
[204] EWALD (1913).
[205] *Ibíd.*, 1298, nota al pie.
[206] JEANS (1914).
[207] *Darwin papers. Notes on atom mechanics from 1919*. En *AHQP*, microf. AHQP-36, section 3. Véase también SÁNCHEZ RON (2001), 373-378.

H. Fowler citará la demostración del vienés en un artículo, de 1921, dedicado íntegramente a mejorar la deducción de Poincaré[208].

Aparte de las contribuciones antes mencionadas de Krutkow y Bauer —que curiosamente nacen como objeciones a publicaciones de otros autores (Wolfke y de Boissoudy)— no he encontrado ningún atisbo de continuidad de la vía de investigación iniciada por Ehrenfest. En capítulos posteriores veremos que Krutkow aún acompañó a Ehrenfest varios años en sus desvelos adiabáticos, cosa que no hará Bauer. El caso de este último no deja de ser curioso, pues siendo paisano de Poincaré, parece ser quien —al menos hasta donde yo he podido averiguar— más se apercibió del alcance del análisis de Ehrenfest, valorándolo incluso por encima del de Poincaré. En 1963, entrevistado por Kuhn, dijo[209]:

> ... I must say that one thing which convinced me, only it was later that it convinced me, of the necessity of quanta was the work of Ehrenfest. I don't know if you remember it; [that was the work] of Ehrenfest which showed that distribution of probability must be discontinuous, if formulae like Planck's formula [are] valid.

Subrayemos una vez más lo extraordinario de esta afirmación del físico francés, pues no he hallado ningún pronunciamiento similar en ningún otro contemporáneo suyo. Es el único testimonio que he encontrado que afirme haberse convencido de la necesidad de la discontinuidad gracias al trabajo de Ehrenfest.

En definitiva, queda claro que ninguno de los líderes de la física de entonces puso el más mínimo empeño en promocionar el artículo de Ehrenfest. No sólo la deducción de la necesidad de la cuantización de la energía de la radiación no tuvo la menor resonancia; tampoco la tuvieron otras cuestiones potencialmente importantes para el desarrollo posterior de la teoría cuántica, como la nueva justificación de la ley del desplazamiento o de la dependencia de la magnitud del quantum con la frecuencia, o el posible papel fundamental de los invariantes adiabáticos. Y no olvidemos que la memoria salió publicada en *Annalen*, una de la revistas científicas de más prestigio por aquel entonces.

La elección de Ehrenfest por parte de Lorentz como sucesor no parece que pueda relacionarse directamente con la obtención de estos resultados, aunque tampoco debe descartarse que Lorentz los conociera a fondo. Su hija atribuía, años después, esta elección, principalmente a dos motivos[210]:

---

[208] FOWLER (1921).
[209] Entrevista de Kuhn a Bauer, 8 de enero, 1963. Trascripción en *AHQP*, microf. AHQP/OHI-1.
[210] GAAS-LORENTZ (1957), 103.

> Who was to become Lorentz's successor? This was a difficult problem and Lorentz was aware of it. It was only after considering all the available candidates that my father advised the faculty to place on the list for possible appointment as Professor of Theoretical Physics Paul Ehrenfest, an Austrian by birth, a pupil of Boltzmann's and at the time living in St. Petersburg. His scientific work, particularly the article by Ehrenfest and his wife Tatiana Afanassjewa concerning the greater probability of the H-function to decrease than to increase, followed by their joint encyclopaedia article about the mechanics of systems with many degrees of freedom, was of great importance in his decision. But equally weightily, no doubt, was the well known brilliant manner in which Ehrenfest at the Polytechnicum at St. Petersburg presented to teachers and the more advanced students, capita selecta from modern physics.

Además de la fiabilidad del testimonio, por su cercanía a Lorentz, parece más que razonable que el haber creado un grupo de investigación a partir de pocos recursos fuera —además de la hondura de sus primeras investigaciones en física estadística— un argumento de peso para designar a Ehrenfest responsable de la enseñanza de física en la Universidad de Leiden. En efecto, el seminario de física de San Petersburgo, cuyos miembros más asiduos eran inicialmente Ehrenfest, Joffé y Rozhdestvensky, es considerado todavía hoy día en muchas ocasiones como una auténtica *escuela* de física inserta en el seno de la Rusia zarista prerrevolucionaria. Según Víctor Ia. Frenkel[211]:

> … the soul of the seminar was P.S. Ehrenfest, who knew all new directions of theoretical physics splendidly: the theory of quanta and theory of relativity, and who shared his knowledge with new friends with great enthusiasm.

Mídase por ejemplo el valor y mérito que los historiadores de la física soviética reconocen en Ehrenfest y este seminario por el hecho de que en Moscú se publicó una biografía suya en 1971[212]. Debe tenerse en cuenta también que tras su partida a los Países Bajos no cesó su colaboración con el seminario de San Petersburgo. De especial importancia es la ayuda que prestó para restablecer contactos entre los físicos europeos y los rusos tras la Revolución, así como la recolección tanto de fondos como de literatura para paliar la escasez que siguió al trance que encadenó la Gran Guerra con los primeros años de gobierno bolchevique.

Al considerar los posibles motivos del poco caso que sus colegas hicieron al artículo de 1911, no debe desdeñarse la influencia tanto del carácter del propio

---

[211] Citado en JOSEPHSON (1991), 356, nota 48.
[212] FRENKEL (1971).

Ehrenfest como del modo de presentar sus trabajos. Respecto a lo primero son numerosos los testimonios del ingenio y la habilidad dialéctica que mostraba tanto al impartir lecciones como en sus intervenciones en coloquios, congresos y reuniones varias. Röntgen caracteriza en una carta el proceder de Ehrenfest como "ingenioso, crítico, dialéctico", lo cual no le parece garantía de que algún día pueda convertirse en un físico productivo[213]. También Debye criticaba en una carta escrita a Sommerfeld, que ya he citado, la demoledora lógica de Ehrenfest, hasta el punto de considerarla perniciosa, dado que —según Debye— provocaba que cualquier pensamiento no totalmente acabado fuera triturado implacablemente casi antes de nacer[214]. Sommerfeld, quien por esos mismos días recomendó a Lorentz su contratación, ya vimos que recibió una grata impresión de la visita de Ehrenfest. Escribió al profesor holandés[215]:

> Me gustaría mucho tenerlo aquí, después de haber visto con su visita que no es, como anteriormente me había parecido a partir de sus trabajos, un dialéctico abstracto, sino que posee una robusta madera de físico.

¿A qué se refiere Sommerfeld con "dialéctico abstracto"? Supongo que al talante analítico, a la intención crítica de las contribuciones de Ehrenfest. En general se puede decir que —en lo que llevamos visto— Ehrenfest no se preocupa más que de señalar vacíos o contradicciones en el seno de las teorías que considera. En ninguno de los trabajos que he reseñado carga las tintas ni en su posicionamiento ni en cómo debe salirse del atolladero en que su análisis ha sumido a la teoría considerada. Ni tan siquiera en relación a los quanta de Einstein manifiesta su oposición, y nunca presentó su propuesta inspirada en un umbral de excitación como una auténtica alternativa. Un estilo muy distinto al de los creativos Einstein, Debye o Joffé.

Finalmente, debemos también tener en cuenta que los Ehrenfest estaban instalados en San Petersburgo, esto es, lejos de los centros influyentes donde se cocía la nueva física. La publicación en *Annalen* quizá no bastó para que los supuestamente interesados se detuvieran a considerar el alcance del trabajo de un desconocido, pues éste ni asistía a los congresos ni impartía clases en ninguna universidad de prestigio. A ello hay que añadir que Ehrenfest no se preocupó excesivamente de dar a su trabajo, en

---

[213] Carta de Röntgen a Sommerfeld, 12 de abril, 1912. En SOMMERFELD (2000), 416.

[214] Carta de Debye a Sommerfeld, 29 de marzo, 1912. En BENZ (1975), 66. En la nota 196 me refiero, en su versión inglesa, a una carta del 29 de mayo de 1912 también de Debye a Sommerfeld. Por el contenido es claro que se trata de la misma. No he averiguado cuál de los dos meses (el citado por Benz o el citado por Klein —y otros—, marzo o mayo) es el correcto.

[215] Carta de Sommerfeld a Lorentz, 24 de abril, 1912. En SOMMERFELD (2000), 418.

gran parte difícil de seguir, una presentación vistosa. Quién sabe si el escaso efecto que tuvo en sus colegas tuvo que ver con que sencillamente no fue leído. De hecho, son contadísimos los contemporáneos que dieron muestras de haberlo entendido.

Anticiparé que, tras la formulación de la hipótesis adiabática en 1916, las contribuciones de Ehrenfest merecieron más atención (y no hay que olvidar que ésta constituye su primera aportación constructiva a la teoría de los quanta). En sucesivos capítulos veremos algunos trabajos de sus colegas que contienen referencias a la memoria de 1911, en los que incluso hallamos por ejemplo refinamientos bastante depurados de la justificación estadística de la ley del desplazamiento presentada por Ehrenfest[216]. Pero sería erróneo considerarlos reacciones al artículo de 1911: el interés de sus autores por estas investigaciones había sido despertado por trabajos posteriores de Ehrenfest.

---

[216] BRILLOUIN (1922) y PAULI (1929).

PARTE SEGUNDA

1913 ~ 1918

Ehrenfest en su despacho
de la Universidad de Leiden,
circa 1916.

Introducción

Tras Solvay, y tras Poincaré, la necesidad de diseñar una nueva teoría que contuviera magnitudes —como por ejemplo la energía o la acción— cuyos valores pudieran estar discretizados se hizo más acuciante. La tarea consistía nada menos que en dar cuenta, de manera unificada, de la ingente cantidad de fenómenos que a la sazón ya habían puesto en evidencia las limitaciones de la mecánica newtoniana y del electromagnetismo maxwelliano.

Ehrenfest no permaneció ajeno a la transformación que estaba reorientando y ampliando los objetivos inmediatos de los físicos interesados en la todavía indefinida cosa cuántica. Tras su exhaustivo estudio del sistema de la cavidad radiante, empezó a buscar la forma de generalizar los procedimientos utilizados. En sus siguientes artículos sobre teoría cuántica ya no consideró exclusivamente la radiación, sino que también sometió a estudio a sistemas propiamente mecánicos.

Paralelamente, compelido por la avalancha de observaciones que se apartaban de hecho de lo esperable en virtud de la equiprobabilidad de regiones fásicas de igual volumen, indagó hasta dónde se podía defender la validez del principio de Boltzmann, analogía mecánico-probabilística del segundo principio de la termodinámica que su maestro había ideado.

Ambas vías nunca fueron del todo independientes y, en 1916, Ehrenfest escribió un artículo —en el que enunció la hipótesis adiabática— donde encontramos resultados provenientes de sus lucubraciones sobre una y otra cuestión. Este trabajo —que vino seguido de los brillantes corolarios de Johannes M. Burgers— pasó a formar parte de las contribuciones cuánticas más respetadas del momento, y hay que enmarcarlo en el periodo de búsqueda, con vistas a unificar y ampliar todas las aplicaciones y derivaciones de la hipótesis de Planck por entonces suficientemente contrastadas de unas reglas de cuantización.

Del mismo modo que hice en el comienzo de la parte primera, escribiré aquí unas pocas líneas sobre el contexto en el que surgieron, se acogieron y se desarrollaron las ideas de Ehrenfest en el periodo considerado. Las contribuciones de físicos —como Bohr o Sommerfeld, por ejemplo— más íntimamente relacionadas con nuestros intereses, serán resumidas y comentadas más profusamente cuando sea oportuno. Paso entonces a dibujar, a grandes rasgos, el escenario en el que se desarrollará la acción de este acto central[1].

El primer hito en esta segunda etapa habrá de ser la propuesta de un modelo atómico cuántico, publicada en las páginas de la revista inglesa *Philosophical Magazine* en 1913 por el físico danés Niels Bohr. Antes de pasar a ello, me detendré en la celebración de dos simposios que tuvieron lugar en el mismo año 1913. Además de poseer una trascendencia innegable en la conformación de la comunidad de físicos cuánticos, me servirán de enganche con el final de la primera etapa, que hice coincidir con la celebración del primer congreso Solvay y sus consecuencias más tempranas.

Las conferencias Wolfskehl y los congresos Solvay

En 1913, en el mes de abril, se celebraron en Gotinga —ciudad alemana conocida, entre otras cosas, por su prestigiosa universidad— las conferencias Wolfskehl. Estas jornadas estaban costeadas por la fundación que llevaba ese mismo nombre, y cuyos fondos —con sus sustanciosos intereses— habían sido destinados en su testamento por el adinerado matemático Paul Wolfskehl (fallecido en 1906) a premiar a quien lograra demostrar el teorema de Fermat. Pocos años después de la muerte del mecenas, los administradores decidieron dedicar la fortuna también a otros menesteres como, por ejemplo, la organización de las conferencias Wolfskehl, que solieron consistir en una serie de lecciones (4 o 5) dictadas por expertos científicos. Aunque no con regularidad inquebrantable, se celebraban anualmente durante la primavera o el verano.

Algunos de los ponentes de los primeros años fueron Lorentz, Poincaré, Sommerfeld, Planck y Bohr. El gran interés de los organizadores por la física convirtió más de un encuentro de Gotinga en un suceso de referencia obligada en la historia de esta disciplina. En 1913, por ejemplo, el matemático David Hilbert —miembro de la fundación— invitó a varios entendidos en teoría cinética. Acudieron, entre otros, Planck, Debye, Nernst, Sommerfeld, Lorentz, Kamerlingh-Onnes y Keesom. La teoría

[1] Lo que sigue está extraído principalmente de: BERGIA & NAVARRO (2000), DARRIGOL (1992), HOYER (1981), JAMMER (1966), KLEIN (1959b), KRAGH (1985), MEHRA (1975), MEHRA & RECHENBERG (1982, vol. 1), NAVARRO (1990), NIELSEN (1976) y SÁNCHEZ RON (2001).

cuántica fue tratada o mencionada en la práctica totalidad de las ponencias, y allí se presentaron incluso tentativas de aplicar las nuevas hipótesis al cálculo de la energía cinética de las moléculas de un gas y de extenderlas a cualquier sistema de un grado de libertad.

Esto último fue lo que hizo Debye en una comunicación dedicada principalmente a perfeccionar la teoría cuántica de los sólidos cristalinos ideada por Einstein en 1907; así, en Gotinga se habló por primera vez del hoy conocido modelo de Debye. El físico holandés también propuso una generalización simple de la hipótesis cuántica de Planck válida para cualquier sistema unidimensional (por ejemplo, un oscilador anarmónico).

Durante esos días los ponentes también debatieron ampliamente la consecuencia más llamativa de la segunda teoría de Planck: el punto de energía cero. En general, en este congreso —conocido como *Gaswoche* (la semana del gas)— se trató de alargar los tentáculos de la cuantización hasta zonas todavía ajenas a la nueva legislación discreta. De hecho, las primeras aplicaciones de las nuevas ideas cuánticas al cálculo de las propiedades termodinámicas de los gases monoatómicos —o sea, a la cuantización de los movimientos de traslación— ya habían sido realizadas con éxito: Otto Sackur y Hugo M. Tetrode se habían encargado, en 1911 y 1912 respectivamente, de hacer uso de la cuantización para obtener la entropía de un gas ideal monoatómico. En los años sucesivos estas demostraciones fueron objeto de discusión —relacionadas mayormente con la extensividad de la entropía—, participando vivamente en ellas el propio Planck, Debye, Sommerfeld y Ehrenfest, entre otros.

En Gotinga apenas se habló del descubrimiento de Knipping, Friedrichs, y von Laue, pero es que de ello ya se había ocupado el invitado del año anterior, Sommerfeld, quien en mayo de 1912 había dado un repaso a varios progresos recientes de la física, explayándose especialmente en la difracción de los rayos X.

También se habló —y mucho— de este hallazgo en Bruselas, en otoño de 1913, cuando tuvo lugar la segunda edición de la saga Solvay. Ernst Solvay —que, recordemos, había sufragado los gastos del primer congreso de física cuántica de la historia— había decidido dar continuidad a su onerosa colaboración, instigado por Lorentz, presidente de la reunión de 1911. No sólo eso: en mayo de 1912, este empresario belga fundó en Bruselas un Instituto Internacional de Física al que puso su nombre, instituto que en los años sucesivos proveería de numerosas becas y ayudas varias a investigadores de todo el mundo, y que aportaría los fondos necesarios para organizar un congreso de física cada tres años (lo que retroactivamente rebautizó la reunión de 1911 como ‘primer congreso Solvay’).

El segundo congreso —primero tras la fundación del Instituto Solvay— se celebró en octubre de 1913, sólo dos años después del primero (la periodicidad trianual se pretendía establecer a partir de entonces, pero la Gran Guerra lo impidió). Estuvo dedicado a la estructura de la materia: la difracción de los rayos X alumbraba un campo enorme con observaciones precisas aún por hacer, que podrían aportar información inaudita de las intimidades de la materia. Esta cuestión monopolizó los temas de las ponencias presentadas por los Bragg (William Henry y William Lawrence, especialistas en experimentos con sólidos cristalinos), Marie Curie, Joseph J. Thomson —que expuso ampliamente su modelo atómico, sobre el que volveré más abajo (sólo Ernst Rutherford hizo referencia al que él mismo había propuesto en 1911)— y Max von Laue, entre otros. Debido al estallido de la Gran Guerra —que desgraciadamente los posteriores acontecimientos obligaron también a rebautizar— las actas no se publicaron hasta 1921.

Ehrenfest acudió a Gotinga, pero no a Bruselas. De hecho, como explicaré en el capítulo 3, parece que la asistencia a las conferencias Wolfskehl —en las que no leyó ninguna comunicación— pudo decidirle finalmente a publicar su particular e innovadora contribución al cálculo del calor específico de un gas diatómico. Aunque no explícito, se trata de un primer ensayo de la futura hipótesis adiabática. Esta aportación de Ehrenfest fue más citada que todas sus anteriores contribuciones a la teoría cuántica. Hablaré de ello con detalle más abajo.

El modelo atómico de Bohr

Hubo un acontecimiento que recompuso el escenario cuántico después del primer congreso Solvay y después del descubrimiento de la difracción de los rayos X: el éxito con el que Bohr, en 1913, dio cuenta de la posición de las líneas espectrales del hidrógeno a partir de un modelo atómico construido sobre la suposición de que el momento angular de los estados atómicos estaba cuantizado.

Las medidas espectroscópicas, desde hacía algunos años, concomitantemente al perfeccionamiento de las técnicas experimentales, venían adquiriendo una relevancia cada vez mayor. Los espectros atómicos (análisis, mediante redes de difracción, de las distintas longitudes de onda que componen un haz de luz emitido por el elemento estudiado,) se interpretaban como la parte visible, la manifestación más peculiar y distintiva, el *alma* de cada elemento. El estudio de las descomposiciones espectrales se remonta a principios del siglo XIX, cuando se ideó una técnica para analizar la radiación solar primero, y la de llamas varias después. Gustav Kirchhoff, el mismo que estaría luego involucrado en las primeras investigaciones sobre la radiación del cuerpo negro, llevó a cabo junto a Robert Bunsen, principalmente a principios de la década de 1860, una serie sistemática de observaciones de los espectros de muchos materiales.

Se abría entonces la puerta a posibles explicaciones de la forma de esos espectros. En el curso de los ensayos llevados a cabo por diversos autores en los años sucesivos, destacó la labor de Johanes J. Balmer, quien en 1884 dio con una fórmula que reproducía las posiciones de las líneas del espectro del hidrógeno conocidas hasta entonces. Es la hoy denominada fórmula de Balmer:

$$\lambda = const. \frac{m^2}{m^2 - 4} \quad , \quad \text{con} \quad m = 3, 4, \ldots$$

(λ es la longitud de onda; Balmer llegó incluso a generalizar esta fórmula, apuntando la posibilidad de que el 4 que aparece en el denominador fuera un caso particular —con $n=2$— de un término más general n^2). Este primer éxito se intentó extender a otros elementos, con fortuna dispar. Janne Rydberg, por ejemplo, consiguió detectar un número elevado de regularidades partiendo sólo —como Balmer y otros— de relaciones entre números enteros. En este ámbito experimental, cada vez más sofisticado debido a la rápida sucesión de refinamientos técnicos, el holandés Pieter Zeeman observó en su laboratorio de Leiden, en 1896, un fenómeno digno de ser resaltado: el desdoblamiento de las líneas espectrales bajo la acción de un campo magnético. Esto es, el efecto Zeeman. Ello dio pie nuevamente a especulaciones acerca de la naturaleza de los emisores y, por tanto, a renovados intentos de desentrañar el misterio de la constitución última de la materia. Aunque personajes de la talla de Lorentz explicaron este fenómeno a partir del comportamiento de los electrones, una explicación considerada mayoritariamente satisfactoria no se alcanzó hasta una vez aparecida la mecánica cuántica. El otro efecto espectroscópico que siempre se le apareja, el denominado efecto Stark —desdoblamiento debido a la acción de un campo eléctrico— no hizo acto de presencia hasta 1913.

El primer intento reconocido de justificar las fórmulas espectroscópicas a partir de un modelo físico del átomo fue obra de Walther Ritz —malogrado amigo de Ehrenfest—, quien entre 1903 y 1907 formuló un principio de combinación gracias al cual cada línea podía expresarse como diferencia de dos términos espectrales que dependían de un número entero y de constantes, y quien en 1908 dio cuenta de la serie de Balmer a partir de un modelo de imanes que formaban parte de una determinada estructura atómica. También Stark trató de explicar la forma de los espectros, introduciendo para ello la cuantización en el corazón mismo de las configuraciones electrónicas. Pero ninguna de estas propuestas gozó de buena acogida. En este último caso, fue la defensa de estas ideas la que desembocó en las agrias polémicas tras las que Stark acabó un tanto excluido de los debates de sus colegas.

Unos años antes, en 1903-1904, y un poco al margen de estos intentos de buscar un modelo que recuperara las posiciones de las líneas espectrales, J.J. Thomson había propuesto un modelo atómico que en general sí fue visto con buenos ojos. Se trata del modelo del *plum-cake*, que consistía en un conjunto de electrones insertados en un *continuum* de masa cargada positivamente. Este modelo, que permitía relacionar el electrón, dado recientemente por descubierto (1897), con ciertas manifestaciones del fenómeno de dispersión de la llamada radiación β, no fue confrontado con los espectros hasta la intervención de Arthur E. Haas, quien en 1910 propuso que los electrones del modelo de Thomson recorrieran órbitas circulares. Haas vinculó además la medida del átomo con la nueva constante universal h, proporcionada por la joven teoría cuántica.

El modelo que a la postre resultó más exitoso fue el ideado por Rutherford en 1911: el modelo planetario. Llegó a él en el curso de sus investigaciones sobre radiación y dispersión (fue el propio Rutherford quien identificó la radiación α con núcleos de helio). El modelo —hoy día el más extendido en las exposiciones divulgativas— consiste en un núcleo positivo de carga Ze (e es la carga del electrón y Z el número atómico del elemento) situado en el mismo centro atómico, alrededor del cual orbitan Z electrones. Aunque Rutherford propuso inicialmente que el movimiento de estos últimos viniera regido únicamente por la atracción coulombiana, ya se veía uno de los graves problemas que ello planteaba: cualquier carga acelerada —según la electrodinámica de Maxwell— debía radiar y, por tanto, los electrones del átomo de Rutherford necesariamente irían perdiendo energía, imposibilitando con ello la estabilidad exigible a cualquier modelo atómico.

Vimos que, ya fuera por eso, ya fuera por otro motivo, tampoco inicialmente la idea de Rutherford tuvo muchos seguidores (sólo él habló de ella en el congreso Solvay dedicado precisamente a la estructura de la materia, en 1913). Fueron los intentos de introducir en ese modelo algún tipo de hipótesis cuántica los que acabaron por hacerlo célebre. El inglés John W. Nicholson propuso el primer modelo cuántico en esta dirección, aunque sin lograr recuperar satisfactoriamente la citada fórmula de Balmer. Fue Niels Bohr, danés que se había trasladado a Manchester en marzo de 1912 para trabajar junto a Rutherford, quien, en tres entregas publicadas a lo largo de 1913, ideó una teoría atómica que requería diseñar una nueva física para los átomos, desestimando la utilización indiscriminada de las teorías ordinarias y tomando en un principio el modelo planetario de Rutherford. A su principal defecto respondía con un postulado de carácter meramente operacional: la existencia de estados estacionarios. Éstos, son estados en los que un átomo (electrón) no radia. Las órbitas estacionarias sí satisfacen la mecánica ordinaria, con la desconcertante restricción de que no todas las trayectorias mecánicamente posibles son admisibles, sino sólo aquellas cuyo momento angular es un múltiplo entero de

$$\frac{h}{2\pi} \quad .$$

Así es como Bohr desahucia del mundo atómico —al menos parcialmente— las leyes de la mecánica y de la electrodinámica. Por si fuera poco, este marcado carácter anticlásico de los estados estacionarios quedaba acentuado en los procesos radiativos, pues cuando un átomo (electrón) cambia de estado, no sólo no lo hace sufriendo un proceso continuo, sino que la frecuencia ν de la radiación emitida (o absorbida) no tiene relación alguna ni con la de la órbita inicial ni con la de la final, pues —siempre según el modelo de Bohr— viene dada por la diferencia de la energía de ambas órbitas:

$$E_f - E_i = h\nu \quad .$$

Con estos dos sencillos postulados (existencia de estados estacionarios y relación entre la frecuencia de la energía radiada y la diferencia de energía de los estados electrónicos involucrados en el proceso) Bohr pudo modelar teóricamente un átomo de hidrógeno cuyas transiciones electrónicas correspondientes al rango del visible coincidían en buena aproximación (muchísimo mejor en todo caso de lo que lo habían hecho anteriormente las de cualquier otro modelo) con los valores empíricos recogidos en la fórmula de Balmer. En años sucesivos trató también de dar cuenta de los efectos Stark y Zeeman, sin conseguir resultados tan brillantes. En esta primera versión de su teoría atómica de 1913 (Bohr ya no abandonaría el escenario cuántico, reformulando su teoría en los años venideros), apenas fue más allá, aunque su presentación ya contemplaba tratar de dar cuenta de fenómenos atómicos varios, como el origen de la radiación α o β, o de los espectros de los demás elementos de la tabla periódica.

En el mismo año 1913, el inglés Henry J. Moseley realizó unas mediciones de los espectros de rayos X de diferentes metales que parecían confirmar la buena dirección de las especulaciones de Bohr. Obtuvo, entre otras, las posiciones de las denominadas líneas K_α y K_β, que en el modelo de Bohr correspondían a las transiciones entre los niveles con $n_{inicial}=2$ y $n_{final}=1$ para la primera, y $n_i=3$ y $n_f=1$ para la segunda. Tanto Bohr como Moseley se preocuparon de justificar las medidas del segundo a partir de las ideas del primero. Según esto, los datos recogidos por Moseley ponían de manifiesto la aparición de unas líneas pronunciadas cuya posición era específica para cada elemento, lo que debía entenderse como una evidencia cuantitativa importante del carácter discreto del universo atómico. También la estimación de la carga nuclear —de valor *Ze*, y objeto por entonces de numerosas polémicas— recibió un fuerte apoyo con estas observaciones. Habían pasado sólo dos años desde el descubrimiento de la difracción de los rayos X.

Otro hallazgo experimental en favor de la condición discontinua de las leyes atómicas y de la propuesta de Bohr vino de la mano de Gustav Franck y James Hertz, físicos alemanes que, a diferencia de Moseley, se resistieron inicialmente a interpretar sus observaciones en este sentido. Desde 1911 se habían dedicado a medir potenciales de ionización en tubos de descarga, y en 1914 presentaron el correspondiente al del vapor de mercurio. En 1915, Bohr señaló que lo que era presentado como el potencial de ionización del mercurio no era más que la diferencia de energías entre su primer estado excitado y su nivel fundamental. Los experimentales Franck y Hertz no estuvieron de acuerdo con esta apreciación hasta 1919, una vez las teorías de Bohr estaban ya ampliamente aceptadas.

Como bien ilustra esta actitud, la acogida inicial de los trabajos de Bohr no fue muy entusiasta. Pero paulatinamente sus ideas fueron calando en las mentes de sus colegas, hasta el punto de que, tras la publicación en 1918 de una versión de su teoría más pulida y de mayor alcance, en la que podían encontrarse algunos de los importantísimos descubrimientos que habían tenido lugar tras su primera intentona, 'teoría de Bohr' se convirtió prácticamente en sinónimo de 'teoría cuántica'.

A difundir sus ideas había contribuido el propio Bohr. En uno de los múltiples desplazamientos en los que expuso su teoría en institutos de física y universidades, viajó hasta Munich, en 1914. Tras su visita, sus ideas germinaron en el grupo de investigación a la sazón ya sólidamente establecido en la ciudad alemana. Prácticamente desde entonces se inició allí una etapa altamente productiva en la que la escuela de Sommerfeld no sólo asumió las ideas de Bohr, sino que las refinó y colaboró a darles consistencia. El propio Bohr detuvo en abril de 1916 una publicación suya que iba a aparecer en *Philosophical Magazine*, tras leer las sorprendentes novedades sobre las que le acababa de informar Sommerfeld en una carta.

Las reglas de cuantización

Después del asentamiento de las ideas de Bohr, había que unificar las diversas cuantizaciones, ya que no estaban conectadas entre sí ni respondían a ningún *principio fundamental de cuantización*. Recordemos algunas de las que nos han salido: la hipótesis de Planck (resonadores) —que incluye la cuantización de la energía elástica de los sólidos cristalinos—, la energía de rotación de las moléculas diatómicas, la energía de los osciladores anarmónicos y el momento angular de las órbitas electrónicas.

Planck, en 1915, protagonizó uno de los primeros intentos de formular una teoría cuántica más general, insistiendo en su vieja idea de dotar de estructura *cuántica* al espacio fásico. Descartó así definitivamente la equiprobabilidad clásica de volúmenes de igual magnitud en el continuo del espacio fásico, parcelándolo en celdas cuya forma dependía del sistema considerado, todas ellas equiprobables entre sí. No restringió su planteamiento a sistemas unidimensionales, sino que construyó una teoría para sistemas con varios grados de libertad aplicable, por ejemplo, a osciladores bidimensionales o a movimientos más generales en un plano. Aunque equivalente a la propuesta de Sommerfeld —que enseguida paso a referir—, la alternativa de Planck no gozó de tanta aceptación ni tuvo tantos seguidores ni continuadores.

En los mismos días en que Arnold Sommerfeld presentaba sus hoy célebres trabajos en diversas revistas —finales de 1915 y a lo largo de 1916— el japonés Jun Ishiwara y el británico William Wilson publicaron sendas reglas, prácticamente idénticas a las del alemán, en virtud de lo cual éstas a veces se designan mediante el nombre de dos o tres de ellos. Hay que tener en cuenta, sin embargo, que tanto el alcance de los planteamientos como el número de aplicaciones era muy superior en los trabajos del catedrático de Munich.

Las reglas de cuantización prescribían que, de entre el continuo de movimientos perfectamente posibles según la mecánica clásica, sólo eran admisibles desde un punto de vista cuántico, aquellos que cumplían, para cado grado de libertad *i*, la relación:

$$\oint p_i dq_i = n_i h$$

(q_i es una coordenada canónica de posición, p_i su momento canónico conjugado, h la constate de Planck y n_i un número entero). La integral se extiende sobre un periodo, y es que las reglas de cuantización de Sommerfeld sólo eran aplicables a movimientos multiperiódicos (también llamados quasi-periódicos o condicionalmente periódicos). En estos sistemas —para los que la ecuación de Hamilton-Jacobi es separable— cada pareja (p_i, q_i) describe una trayectoria cerrada (periódica): cada p_i puede escribirse como función únicamente de su coordenada conjugada q_i y por tanto —si los valores tanto de p_i como de q_i no se hacen infinitamente grandes— la proyección del movimiento en cada plano (p_i, q_i) consiste en una trayectoria —*parcial*— periódica. En general, esto no implica que el movimiento total tenga apariencia (o esencia) periódica, pues la superposición de los periodos de las distintas parejas puede provocar movimientos conjuntos no recurrentes.

En la primera versión de la teoría de Sommerfeld había tantas reglas como grados de libertad tuviera el sistema. Así, de manera trivial podían recuperarse a partir de ellas las cuantizaciones conocidas. En lo que respecta al átomo de Bohr, la regla de Sommerfeld permitía caracterizar las órbitas con dos números cuánticos (n_r y n_ψ), referidos uno a la coordenada radial y otro a la angular, de manera que se correspondían con las distintas órbitas. En este primer ataque, la energía sólo dependía del número cuántico principal n (suma del radial n_r y el azimutal n_ψ). La teoría proporcionaba así familias de elipses —tipo de órbita ajena a la teoría original de Bohr— con la misma energía (la misma n) y distinta forma (distinta n_ψ), pero no nuevos niveles energéticos; es decir, que se obtenía la fórmula de Balmer.

Fue al llevar a cabo un tratamiento relativista cuando Sommerfeld obtuvo nuevos niveles energéticos, dando razón de lo que se conoce como la estructura fina del espectro: líneas de longitud de onda tan cercana que, para ser distinguidas, requieren mayor precisión de los espectrógrafos que la necesaria para ver la serie de Balmer; puede decirse, a nivel teórico, que son líneas que la fórmula de Balmer no discrimina. Esta mayor precisión experimental se fue adquiriendo a la par que surgían nuevas explicaciones teóricas, de manera que no puede decirse que el dar cuenta de la estructura fina fuera una tarea que apremiase a los teóricos. Parece ser que fue más bien al contrario, los físicos experimentales se encargaron de ir contrastando las sucesivas predicciones teóricas —en este caso— de Sommerfeld.

Pero en la larga publicación en que Sommerfeld dio a conocer a la mayoría de sus colegas estos descubrimientos —esto es, en la versión que redactó para *Annalen der Physik* y que se publicó en el otoño de 1916—, incorporaba también otros descubrimientos provenientes también de Munich, obra de Epstein y Schwarzschild. Éstos se habían encargado de solventar un problema nada banal que amenazaba la aplicabilidad de las reglas de Sommerfeld y que consistía nada menos que en la obtención —como resultado de aplicarlas con coordenadas distintas— de cuantizaciones diferentes para un mismo sistema. Epstein y Schwarzschild, de forma independiente, acudieron a la teoría de Hamilton-Jacobi para eliminar esa ambigüedad y sacar a la palestra unos nuevos pertrechos, que acompañarían a los exploradores cuánticos prácticamente hasta el día del mismísimo naufragio de su expedición.

Si entre las que denominaremos ‘frecuencias parciales’ de los movimientos correspondientes a los distintos planos (q_k,p_k) existen relaciones de conmensurabilidad:

$$a\nu_1 + b\nu_2 + c\nu_3 + ... = 0$$

(a, b, c, ... son números enteros y ν_1, ν_2, y ν_3,... las frecuencias parciales de los movimientos asociados a los diversos pares de coordenadas) el movimiento recibe la etiqueta de degenerado (un movimiento totalmente degenerado sería aquél que es simplemente periódico: todas las frecuencias parciales son conmensurables entre sí). Es en esos casos cuando aparecen ambigüedades en la elección de las coordenadas, pues la separación de variables de la ecuación de Hamilton-Jacobi puede hacerse en una infinitud de sistemas. Las investigaciones de Epstein y Schwarzschild aclararon esta cuestión: las reglas de cuantización sólo eran aplicables a movimientos multiperiódicos no degenerados. Para el caso degenerado no había más remedio que imaginar estrategias de supresión de la degeneración (*cfr*. 5.2.1).

El tratamiento de Schwarzschild, mucho más potente que el de Epstein, introducía a ese efecto las variables de acción y ángulo, que permitían asegurar finalmente —gracias a propiedades que no me detendré a detallar aquí— la unicidad de la aplicación del resultado de Sommerfeld: se había logrado extender la hipótesis cuántica a todo tipo de movimientos multiperiódicos. Estos resultados se utilizaron para dar cuenta de los efectos Zeeman y Stark, cosechándose un éxito con claroscuros.

Es en este contexto donde toma su significado más propio la hipótesis adiabática de Ehrenfest. Antes de la publicación de los trabajos de Epstein y Schwarzschild, Ehrenfest había logrado demostrar que aquélla era compatible con las reglas de Sommerfeld (y por tanto con la hipótesis de Planck y su generalización a sistemas multidimensionales). Su doctorando, Burgers, se encargó de demostrar a finales de 1916 y principios de 1917 que los nuevos resultados basados en la teoría de Hamilton-Jacobi refrendaban también la hipótesis de Ehrenfest, pues las integrales fásicas que debían cuantizarse eran invariantes bajo una transformación adiabática reversible.

Los quanta de luz de Einstein

Einstein, que andaba por esos años intentando formular una teoría general de la relatividad, no abandonó ni mucho menos sus investigaciones cuánticas. En 1912, por ejemplo, a partir de la ley del equivalente fotoquímico descubierta experimentalmente por Emil Warburg, aportó nuevos argumentos en favor de la hipótesis de los quanta de luz (*cfr*. 2.5.3.1). Esta ley prescribía que la energía radiativa necesaria para descomponer un mol de cualquier sustancia mediante radiación monocromática de frecuencia ν era $Nh\nu$, esto es, que dependía de la frecuencia y no de la intensidad de la radiación. Einstein la dedujo considerando dos procesos elementales, uno de absorción y otro de emisión espontánea, y empleando la ley de radiación de Wien (de manera que su procedimiento era válido sólo en la región de longitudes de onda cortas). Al final de su razonamiento pretendía haber obtenido una prueba del comportamiento cuántico de la radiación.

En 1914, en otra contribución, partió por primera vez de la hipótesis cuántica para extraer consecuencias de ella, en lugar de buscarle apoyos en forma de nuevas deducciones. En este caso recuperó la ley de Planck y el principio de Nernst sirviéndose prácticamente sólo de métodos termodinámicos, evitando suponer incluso la validez del principio de Boltzmann. En este trabajo bautizó la hipótesis adiabática de Ehrenfest, pero hizo un uso de ella que posteriormente fue censurado por su colega.

En 1916, Einstein analizó unas moléculas bohrianas —con estados estacionarios— a las que daba la posibilidad de experimentar un nuevo proceso elemental (nuevo respecto a los dos empleados en su estudio de la ley del equivalente fotoquímico): la emisión inducida. Halló así un camino sencillo y casi exclusivamente cuántico que le condujo a la ley de radiación de Planck.

Este tratamiento de Einstein no atañía únicamente ni a la radiación ni a la materia, atañía al proceso de interacción entre ambos. La introducción de unas probabilidades a priori para cada uno de los tres procesos elementales le permitió imponer una condición de equilibrio estadístico, obviando el funcionamiento detallado de los mecanismos de excitación y desexcitación de los átomos involucrados, sólo a partir de consideraciones energéticas. En el posterior desarrollo de la teoría cuántica, estas probabilidades, concebidas inicialmente por Einstein como parte de un tratamiento provisional, nunca desaparecieron; de hecho, la mecánica cuántica incluso les dio carta de naturaleza.

Pero en el trabajo de 1916 Einstein todavía presentaba otro descubrimiento más: la direccionalidad de los procesos elementales. En su opinión este resultado equivalía a dotar de momento lineal a los quanta. A través de un análisis de las fluctuaciones parecido al que había presentado en su trabajo de 1909 (pero ahora sin espejos), Einstein estudió la influencia que la radiación ejercía sobre los movimientos de las moléculas de un gas material, y llegó a la importante conclusión de que los quanta no sólo venían caracterizados por la energía que transportaban,

$$h\nu \ ,$$

sino también por su momento lineal, de valor

$$\frac{h\nu}{c}$$

(*c* es la velocidad de la luz). A partir de entonces, Einstein consideró prácticamente probada la existencia de los quanta de luz, años después también llamados fotones.

Este nuevo resultado se sumó a la confirmación experimental de la ley del efecto fotoeléctrico propuesta por Einstein en 1905, tarea que fue llevada a cabo en una investigación de varios años por el físico estadounidense Robert A. Millikan, quien publicó sus resultados (una determinación precisa de la constante *h* a partir de la ley de Einstein) también en 1916.

Pero nada de esto acabó dando en una aceptación más o menos generalizada de la hipótesis de Einstein. Tan insoslayable era su aparente incompatibilidad con la admirada y contrastada teoría electromagnética de Maxwell.

La teoría cuántica de Bohr de 1918

La aparición de los trabajos de los físicos de Munich, la intervención de Ehrenfest y Burgers, y este último trabajo de Einstein, variaron sustancialmente el panorama cuántico. El átomo de Bohr de 1913 no recogía ninguno de esos resultados, y desde entonces el danés ya había intentado al menos una vez (en 1916) presentar una nueva teoría aplicable a todo tipo de movimientos periódicos. Finalmente, en 1918, publicó la primera entrega de una monografía que contenía su teoría revisada: *On the quantum theory of line spectra (OQTLS).*

La hipótesis de Ehrenfest, que proclamaba que en una transformación adiabática reversible los movimientos permitidos por la teoría cuántica se convertían en permitidos, representó una de las incorporaciones estelares de la nueva teoría de Bohr. Rebautizada con el nombre de principio de transformabilidad mecánica, era esgrimida ahora para garantizar la estabilidad de los estados estacionarios, tras haber sido despojada de toda reminiscencia termodinámico-estadística. Las magnitudes a cuantizar habían de ser invariantes adiabáticos y la función peso estadístico había de depender de invariantes adiabáticos.

Bohr integró todas estas novedades a su teoría —la hipótesis de Ehrenfest, las reglas de cuantización de Sommerfeld, refinamientos de Schwarzschild y Epstein incluidos, y las probabilidades de transición de Einstein— manteniendo al mismo tiempo las dos asunciones fundamentales de su primer modelo: la existencia de estados estacionarios y la emisión (o absorción) de radiación de frecuencia

$$\nu = \frac{\Delta E}{h}$$

en los procesos de transición. El trabajo de Schwarzschild, que señalaba las variables de acción como las variables a cuantizar, le permitió relacionar la cuantización del momento angular de los electrones atómicos que presentó en 1913 con la hipótesis de Planck y, cómo no, con los trabajos de Sommerfeld y Epstein. La teoría de Bohr de 1918 era aplicable a todo tipo de movimientos multiperiódicos, quedando por entonces asociada la aperiodicidad a la no cuantización, esto es, a un *continuum* de movimientos permitidos.

Sin embargo, Bohr no calculó los espectros siguiendo los métodos de la escuela de Munich, sino que adaptó a la teoría cuántica un cálculo de perturbaciones que permitía solventar problemas insolubles si se atacaban con la teoría de Jacobi. Así, a partir de un movimiento no perturbado conocido —como, por ejemplo, uno de entre los del electrón del átomo de hidrógeno— podían calcularse ciertas propiedades del mismo movimiento, pero ahora perturbado —como, por ejemplo, el correspondiente de entre los del electrón del átomo de hidrógeno bajo la acción de un campo eléctrico o, sencillamente, del átomo sin perturbar pero teniendo en cuenta los efectos relativistas—. Este método, corrientemente utilizado en mecánica celeste, estaba fuertemente inspirado en una idea de la que Bohr fue sacando más y más jugo a medida que iba afinando sus tesis: el principio de correspondencia.

Este principio —en 1918 aún por bautizar— implicaba la coincidencia, para números cuánticos altos, de las predicciones sobre la frecuencia de la radiación que se desprendían de la electrodinámica clásica y de la teoría cuántica. Fue un principio muy productivo, pues proporcionó abundante información sobre las intensidades y las polarizaciones (amén de sugerir el cálculo perturbativo), aspectos sobre los que los principios fundamentales apenas decían nada. Hendrik A. Kramers, discípulo de Ehrenfest que se convirtió después en ayudante y colaborador de Bohr en Copenhague, fue seguramente uno de los que más apuró las prestaciones de este principio.

El estado de guerra y su publicación, aunque en inglés, como memoria de la Real Academia Danesa —hechos seguramente relacionados— no permitieron una rápida difusión de esta nueva contribución de Bohr. Pero poco a poco, y en parte gracias a las numerosas conferencias que éste pronunció en sus también numerosas visitas al extranjero, su monografía se convirtió —inicialmente junto a la detallada exposición realizada por Sommerfeld en 1919 en su libro *Atombau und Spektrallinien*— en el principal referente de la teoría cuántica.

3

Invariantes adiabáticos y teoría cuántica *1913*

En octubre de 1912 los Ehrenfest se trasladaron a Leiden, donde Paul había sido nombrado profesor de física teórica tras la jubilación de Lorentz, quien había ejercido activamente en su puesto durante más de veinte años. La manera de impartir clases del recién llegado, los seminarios que pronto impulsó, la creación de una sala de estudio provista con las publicaciones más renombradas del momento y las frecuentes visitas que a partir de entonces hubo tanto de eminentes físicos como de jóvenes estudiantes, convirtieron Leiden en pocos años en un centro de reconocido prestigio en el campo de la física. Recordemos que además allí ya se encontraban trabajando, amén de Lorentz, los ya célebres Zeeman y Kamerlingh-Onnes.

En Holanda, Ehrenfest inició una nueva etapa de sus investigaciones, que arrancaba en los logros conseguidos en Rusia. Si ha de destacarse algún resultado de sus primeros años de trabajo en Leiden, es sin lugar a dudas la formulación de la hipótesis adiabática. Eso ocurrió en 1916, pero en este capítulo veremos cómo ya asomó en un trabajo incluido en la revista de la Sociedad Alemana de Física en 1913, y en el que Ehrenfest traspuso algo de los métodos con que había tratado la radiación térmica a un nuevo campo de aplicación: un sistema gaseoso[1]. Si bien es innegable el atractivo que para Ehrenfest debió de tener esta su primera aplicación de la hipótesis cuántica a un sistema distinto de la cavidad radiante, la motivación principal de esta publicación bien pudo ser otra: refutar una propuesta de Albert Einstein y Otto Stern de cómo calcular el calor específico del hidrógeno. Ésta, abogaba en favor de la existencia de un punto cero de energía, una novedosa y llamativa consecuencia de la segunda teoría de Planck. Ehrenfest se limitó a presentar un tratamiento estadístico más refinado en el que incluyó la cuantización de la energía de rotación de las moléculas diatómicas. Como resultado obtuvo, para el calor específico del hidrógeno, un comportamiento igual de satisfactorio a bajas temperaturas que el presentado por Einstein y Stern, pero sin utilizar el punto cero.

Este trabajo de Ehrenfest sobre el calor específico de los gases diatómicos —a diferencia de otras contribuciones suyas— sí fue leído y citado. Planck –uno de los que se refirió a él–, mientras preparaba su propia extensión de la hipótesis cuántica, y en particular su aplicación al sistema de los gases diatómicos, escribió a Ehrenfest una postal en la que podemos leer[2]:

---

[1] EHRENFEST (1913a). En NAVARRO & PÉREZ (2006) hemos publicado un anticipo del contenido esencial de este capítulo y del siguiente. El lector podrá encontrar allí una versión sintetizada de lo dicho aquí.

[2] Carta de Planck a Ehrenfest, 28 de noviembre, 1914. En *EA*, microf. AHQP/EHR-24, section 7.

> En su artículo [ref. EHRENFEST (1913a)] dice en una nota que la hipótesis cuántica debe operar con múltiplos enteros de $h\nu/2$ para la energía cinética de rotación, en virtud de una consideración "más general". ¿Tendría usted la amabilidad de esbozarme brevemente, si es posible, este tipo de consideración, o bien indicarme un lugar donde usted ya se haya pronunciado sobre ella?

Esta postal está fechada en noviembre de 1914, justo un año después de la publicación de un artículo de Ehrenfest sobre un teorema mecánico de Boltzmann en el que había hecho pública esa "consideración «más general»" a la que Planck aludía[3]. El desconocimiento que de él tenía Planck no constituye ni mucho menos un caso aislado. En general, el impacto de este segundo trabajo de Ehrenfest de 1913 en el desarrollo de la teoría cuántica fue más bien escaso. La única excepción la constituye un artículo de Bohr redactado a principios de 1916, pero cuya publicación él mismo decidió suspender tras la aparición de las nuevas contribuciones de Sommerfeld a la teoría cuántica[4]. En dicho artículo, Bohr tomaba el mencionado teorema de Boltzmann rescatado por Ehrenfest para la teoría cuántica con la intención de fundamentar su teoría atómica de 1913. Pero hasta 1918 –año de la publicación de *On the quantum theory of line spectra*– Bohr no dio a conocer su profundo interés en los trabajos de Ehrenfest[5].

En vista de todo ello, abordaré en posteriores capítulos gran parte de las discusiones y episodios relacionados indirectamente con este artículo de 1913, que aquí me limitaré a resumir y glosar. Y es que la práctica totalidad de las reacciones a esta idea de Ehrenfest fue posterior a un trabajo que él mismo publicó en 1916, que se cuidó de enviar a varias revistas para que no pasara desapercibido, y donde recogía y ampliaba sus anteriores descubrimientos[6]. De él me ocuparé en el capítulo 5.

3.1 De la radiación a la materia

Cuando el interés por los calores específicos estaba adquiriendo un protagonismo creciente en detrimento de la radiación térmica, siempre en el contexto de las investigaciones cuánticas, Planck formuló lo que se conoce como su "segunda teoría". En ella, restringía la cuantización de la energía de los resonadores a los procesos de emisión, proponiendo que la absorción se diera de manera continua[7]. Una

---

[3] EHRENFEST (1913b).
[4] BOHR (1916).
[5] BOHR (1918a).
[6] EHRENFEST (1916a, 1916b y 1917).
[7] PLANCK (1911a y 1911b).

de sus consecuencias más visibles era que la expresión correspondiente a la energía media por oscilador aparecía ahora con un sumando adicional $h\nu/2$, que significaba que a temperatura cero la energía no se anulaba. Así, la nueva expresión (3.2) para la energía media de un resonador monocromático de frecuencia ν a temperatura T sólo difería de la antigua (3.1) en este término:

$$\bar{E}_I = \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{\kappa T}} - 1} \quad , \tag{3.1}$$

$$\bar{E}_{II} = \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{\kappa T}} - 1} + \frac{h\nu}{2} \quad . \tag{3.2}$$

Según pensaba inicialmente Planck, este añadido no modificaría la expresión de los calores específicos, dado que era un término independiente de la temperatura[8]:

> La medida del calor específico no conduce a ninguna discriminación entre las fórmulas [(3.1)] y [(3.2)], pues al derivar U [la energía] respecto a T la constante aditiva $h\nu/2$ desaparece. Por ello parece que una prueba experimental directa de la nueva expresión de U no es, de momento, posible.

3.1.1 El artículo de Einstein y Stern y la hipótesis del punto cero de energía

Einstein y Stern vieron en unas medidas del calor específico del hidrógeno recientemente publicadas por Arnold Eucken una posibilidad de contrastar la tesis del punto cero de energía[9]. En un trabajo conjunto, señalaron que en un sistema en el que la frecuencia dependiera de la temperatura, el término de la discordia entre las dos teorías de Planck sí influiría en el cálculo del calor específico. Ni los osciladores de Planck ni los iones de una red parecían poderse ajustar a este requisito, pero sí las moléculas diatómicas de un gas.

Partiendo de la expresión de la energía cinética de rotación al uso,

$$E_r = \frac{1}{2} L \left(2\pi\nu\right)^2 \tag{3.3}$$

[8] PLANCK (1911a). En PLANCK (1958), vol. 2, 257.
[9] EINSTEIN & STERN (1913) y EUCKEN (1912).

(con L designando el momento de inercia de una molécula), igualaron después esta expresión a la energía media de un resonador planckiano, tanto en su versión antigua (3.1) como en la nueva (3.2). Supusieron –y este paso es el que Ehrenfest perfeccionará– que "approximately, all dipoles of our gas rotate with the same speed at a given temperature"[10], o sea, que todas las moléculas del gas giran con la misma frecuencia. Tras igualar (3.3) con (3.1) y (3.2), respectivamente, obtienen:

$$T = \frac{h}{\kappa} \frac{\nu}{\ln\left(\frac{h}{p\nu} + 1\right)} \tag{3.4}$$

y

$$T = \frac{h}{\kappa} \frac{\nu}{\ln\left(\frac{h}{p\nu - \frac{h}{2}} + 1\right)} \tag{3.5}$$

(p es igual a $2\pi^2 L$). Para dar con el calor específico de rotación los autores tienen en cuenta que:

$$C_r = \frac{dE_r}{dT} = \frac{dE_r}{d\nu}\frac{d\nu}{dT} \quad . \tag{3.6}$$

El primer factor del término de la derecha se obtiene derivando la expresión (3.3), y el segundo la (3.4) y la (3.5), respectivamente. Como se puede observar en la figura que adjuntan –*cfr.* 3.1– para bajas temperaturas la pendiente de las dos expresiones obtenidas con y sin punto cero difiere radicalmente, mostrando un resultado más acorde con los experimentos la primera. Los datos de Eucken (en la figura, crucecitas) en ese rango parecen describir un comportamiento asintótico horizontal, al igual que las curvas I y IV (calculadas por Einstein y Stern con punto cero de valor $h\nu/2$ y $h\nu$ respectivamente). La curva II (calculada sin punto cero), presenta en cambio una asíntota vertical.

Todo ello, según los autores, invitaba a considerar seriamente la aceptación del punto cero de energía. Este hecho adquiere mayor relevancia si se tiene en cuenta el contenido de la segunda parte del artículo.

---

[10] EINSTEIN & STERN (1913). Versión inglesa en BECK (1996), 138.

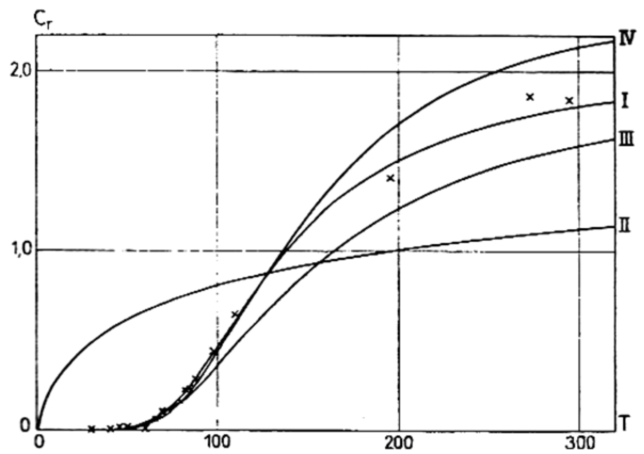


Fig. 3.1. Gráfico presentado por Einstein y Stern. En él se observa la diferente manera en que tienden a cero las curvas obtenidas para el calor específico del hidrógeno. Las crucecitas son los datos de Eucken. Las curvas I y IV provienen de los procedimientos en que se ha supuesto la existencia del punto cero de energía, en el primer caso con el valor $h\nu/2$, y en el segundo, $h\nu$. La curva II la proporciona nuestra fórmula (3.4), deducida sin punto cero. Finalmente, la curva III sería la que el propio Eucken habría obtenido considerando una frecuencia independiente de la temperatura. Einstein y Stern justifican que esta última proporcione un comportamiento relativamente aceptable a bajas temperaturas aduciendo que la frecuencia, en su modelo, varía muy poco en el rango considerado.

En ella, deducen la ley de radiación de Planck prescindiendo de la cuantización e incluyendo una energía fundamental no nula. ¿Cómo lo logran? Echando mano del formalismo diseñado en 1910 por el propio Einstein y su colaborador Hopf para estudiar un sistema de resonadores en equilibrio con radiación[11]. Allí, tras desglosar el efecto de la radiación sobre las partículas (resonadores) en una parte continua (presión de radiación) y otra estocástica (fluctuaciones del impulso electromagnético transmitido a los resonadores), habían dado con la siguiente ecuación de equilibrio:

$$\frac{c^3 N}{24\pi R T \nu^2}\rho^2 = \rho - \frac{\nu}{3}\frac{d\rho}{d\nu} \tag{3.7}$$

(ρ es la densidad espectral de radiación, R la constante de los gases, c la velocidad de la luz y N el número de Avogadro). La solución de esta ecuación diferencial para ρ no era otra que la ley de Rayleigh-Jeans. Como Einstein y Hopf sólo habían supuesto la validez del principio de equipartición en los cálculos referentes a las moléculas —para las que,

[11] EINSTEIN & HOPF (1910).

en su opinión, la teoría cinética había demostrado aportar resultados muy fiables—, eliminaban definitivamente las sospechas que apuntaban a los métodos estadísticos como responsables del fracaso de las teorías clásicas en la deducción de la ley de radiación. Prescindiendo de la cuantización, el electromagnetismo —ayudado de un tratamiento adecuado de las fluctuaciones— también conducía de manera inexorable a la ley de Rayleigh-Jeans.

Si no tenemos más remedio que interpretar este resultado de Einstein y Hopf de 1910 como un argumento más en favor de la necesidad de la cuantización —pues no se trata sino de una prueba de su suficiencia— ocurre algo bien distinto con el artículo de Einstein y Stern de 1913. Éstos, recalculan el término izquierdo de la expresión (3.7) considerando esta vez la existencia de un punto cero de energía. Llegan a una ecuación de equilibrio modificada,

$$\frac{Nh\rho\nu}{3R}+\frac{c^3}{24\pi RT\nu^2}\rho^2=\rho-\frac{\nu}{3}\frac{d\rho}{d\nu} \quad , \tag{3.8}$$

cuya solución es ahora la ley de radiación de Planck. Esto, aparentemente, ponía en tela de juicio la necesidad de introducir hipótesis cuánticas, o así lo pretendían los autores en la recapitulación con que concluían su artículo[12]:

> 1. Eucken's results on the specific heat of hydrogen make probable the existence of a zero–point energy equal to $h\nu/2$.
> 2. The assumption of the zero-point energy opens a way for deriving Planck's radiation formula without recourse to any kind of discontinuities. Nevertheless, it seems doubtful that the other difficulties can also be overcome without the assumption of quanta.

Reparemos en la prudencia con que presentan el resultado. Admiten tener sus reservas, y dudan que se pueda eliminar alguna de las suposiciones que han empleado sin que ello obligue a introducir algún tipo de discontinuidad para igualar —o mejorar, se entiende— la buena correspondencia de la curva obtenida con los datos de Eucken.

Una de las suposiciones que más llama la atención es la excesiva simpleza del tratamiento estadístico, punto flaco que reconocen los propios autores. Como ya he dicho más arriba, Einstein y Stern operan con una especie de frecuencia efectiva o media a la que giran todas y cada una de las moléculas del gas; dicha frecuencia efectiva varía con la temperatura según las fórmulas (3.4) o (3.5). Ehrenfest se limita a aplicar más cuidadosamente los procedimientos mecánico-estadísticos y cuantiza la energía

---

[12] EINSTEIN & STERN (1913). Versión inglesa en BECK (1996), 145.

cinética de rotación. De este modo, trabajando con una distribución estadística de frecuencias, logra una curva que al menos es tan buena como la de Einstein y Stern.

3.1.2. La contrapropuesta de Ehrenfest

El artículo de Einstein y Stern salió publicado en *Annalen* en el número de marzo de 1913. Dos meses después, Ehrenfest ultimaba el manuscrito que envió a la revista de la Sociedad Alemana de Física, donde los artículos tardaban menos en salir publicados que en otro tipo de revistas[13]. En la introducción, Ehrenfest resume los puntos esenciales del trabajo de Einstein y Stern y avanza su propio hallazgo: la obtención de una curva del calor específico del hidrógeno prescindiendo totalmente de la hipótesis del punto cero de energía que para bajas temperaturas tiende a cero aproximándose a una asíntota horizontal,. Resumiré el contenido de este ya de por sí breve artículo, sirviéndome de una partición temática más afín a nuestros intereses. En el *Apéndice I* adjunto una traducción al castellano.

Planteamiento y suposiciones

Ehrenfest considera sólo un grado de libertad rotacional (rotación alrededor de un eje fijo). Detalla, como es lógico, nada más empezar, las dos hipótesis a partir de las cuales calculará la distribución más probable de energía entre moléculas:

A. Sólo son posibles las velocidades de rotación de las moléculas correspondientes a una energía cinética que sea múltiplo de $h\nu/2$. O sea:

$$\varepsilon_n = \frac{L}{2}(2\pi\nu)^2 = n\frac{h\nu}{2} \qquad (n = 0, 1, 2, 3, \dots), \tag{3.9}$$

que no es más que aplicar la cuantización directamente a la energía de rotación –como propuso Lorentz en Solvay (a quien Ehrenfest cita)– con la peculiaridad de usar un paso energético de magnitud $h\nu/2$ en lugar de $h\nu$[14]. En una nota al pie, Ehrenfest explica que el hecho de operar con múltiplos enteros de $h\nu/2$ –en lugar de $h\nu$– se apoya en un punto de vista más general que no expone. Sin embargo, no le otorga a este hecho mayor trascendencia, pues la magnitud del quantum, en este cálculo, sólo afecta al valor numérico del momento de inercia molecular L, que debe ajustarse al final del

[13] EHRENFEST (1913a).
[14] LANGEVIN & DE BROGLIE (1912), 447.

procedimiento para lograr un buen acuerdo entre los resultados experimentales y el gráfico obtenido.

Si q es el ángulo de rotación de la molécula y p su momento conjugado ($p = L\dot{q} = 2\pi\nu L$), las regiones fásicas permitidas para la rotación de un dipolo las constituirán —con arreglo a la suposición **A**— el punto $q=p=0$ y las parejas de segmentos definidos por

$$p = \pm\frac{h}{2\pi}, \pm 2\frac{h}{2\pi}, \pm 3\frac{h}{2\pi}, \ldots \quad , \tag{3.10}$$

en el rango $-\pi \leq q < \pi$ (*cfr. fig.* 3.4 (b)/*pág.* 178).

B. Las regiones equiprobables son: cada una de las parejas de segmentos colocadas simétricamente respecto al eje q, y el punto $q=p=0$. En una nota al pie, Ehrenfest justifica tal determinación planteando una transformación adiabática que conecta las elipses de Planck y los segmentos citados, transformación que por hipótesis no alterará la equiprobabilidad de las primeras. Como ocurría en el caso de los resonadores planckianos, todas las regiones permitidas son equiprobables (teniendo en cuenta que ahora cada elipse se ha deshebrado en dos líneas horizontales simétricamente dispuestas respecto al eje de las abscisas).

Cálculo de la distribución "más probable"

Un vez pertrechado con las herramientas necesarias para definir rigurosamente la distribución "más probable" de N moléculas diatómicas en las regiones fásicas permitidas, Ehrenfest advierte que introduce la temperatura como el "recíproco del llamado cociente diferencial de la entropía respecto a la energía" siguiendo el procedimiento habitual y remitiendo al método utilizado por el propio Planck. De este modo se obtiene, "como siempre":

$$a_n = N\frac{e^{-\frac{\varepsilon_n}{\kappa T}}}{\sum_0^\infty e^{-\frac{\varepsilon_n}{\kappa T}}} \quad , \tag{3.11}$$

donde a_n es el número de moléculas que hay en la región de energía ε_n. Según esto, la energía total de rotación valdrá:

$$E_r = \sum a_n \varepsilon_n = N \frac{\sum_0^\infty \varepsilon_n e^{-\frac{\varepsilon_n}{\kappa T}}}{\sum_0^\infty e^{-\frac{\varepsilon_n}{\kappa T}}} \quad . \tag{3.12}$$

Es ahora —continúa Ehrenfest— cuando entran en juego las peculiaridades del sistema considerado: los valores ε_n de la energía cinética de rotación asociada a las regiones fásicas son, en virtud de (3.9):

$$\varepsilon_n = n^2 \frac{h^2}{8\pi^2 L} \qquad (n=0, 1, 2, \ldots). \tag{3.13}$$

Cálculo del calor específico

Finalmente, derivando la expresión de la energía E_r respecto a la temperatura, y teniendo en cuenta la forma de ε_n, Ehrenfest obtiene el calor específico del hidrógeno:

$$c_r = N\kappa\sigma^2 \frac{d^2 \ln Q(\sigma)}{d\sigma^2} \quad , \tag{3.14}$$

donde

$$\sigma = \frac{h^2}{8\pi^2 L\kappa T} \qquad \text{y} \qquad Q(\sigma) = 1 + e^{-\sigma} + e^{-4\sigma} + e^{-9\sigma} + \ldots e^{-n^2\sigma} + \ldots$$

Este resultado es válido para una sola rotación, para un único grado de libertad (molécula fija que rota en el plano). Para obtener el valor del calor específico rotacional total de una molécula que se mueve en un espacio tridimensional, basta —según Ehrenfest— con multiplicar por 2 este resultado.

En la parte final del trabajo encontramos las pautas para conseguir valores numéricos de la expresión (3.14) en los límites de altas y bajas temperaturas. Ehrenfest adjunta un gráfico (*cfr. fig.* 3.2) en el que se superponen la curva obtenida por Einstein y Stern, los datos de Eucken y la curva que él ha obtenido ajustando el valor del momento de inercia de manera que la curva coincida lo mejor posible con los puntos experimentales.

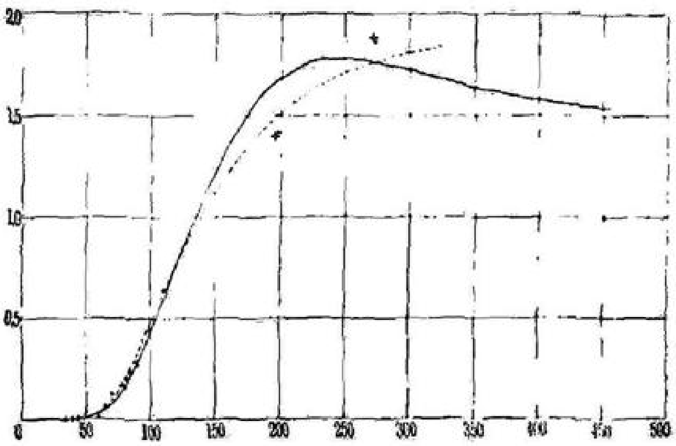


Fig. 3.2. Gráfico que aparece en el artículo de Ehrenfest. La línea continua corresponde a la curva que él ha encontrado, y la discreta a la de Einstein y Stern. He destacado los únicos dos puntos de Eucken a temperaturas medias ($T \cong 195^{o}$ K y $T \cong 270^{o}$ K). A bajas temperaturas la correspondencia de ambas curvas con los datos de Eucken parece muy buena.

Observa que a bajas temperaturas tiene un comportamiento satisfactorio, y coincide con lo esperado según el teorema de equipartición ($N\kappa$) para las muy altas ($T > 550^{o}$K), aunque este rango ya no aparezca en el gráfico. La curva presenta un máximo ($T \cong 250^{o}$ K) y un mínimo ($T \cong 550^{o}$ K) –este último tampoco aparece en el gráfico– en contraste con el crecimiento ininterrumpido –sigue Ehrenfest– que caracteriza el calor específico de los resonadores de Planck. También señala que los valores superiores al predicho por el principio de equipartición, medidos por Bjerrum en el rango entre 1700^{o} K y 2700^{o} K, pueden interpretarse suponiendo la aparición de grados de libertad adicionales (debidos a vibraciones o rotaciones "alrededor del eje de simetría").

3.1.3 Ehrenfest *vs*. Einstein y Stern

Salvando las distancias, se puede establecer cierto paralelismo entre lo que Debye aportó en 1912 al cálculo del calor específico de los sólidos presentado por Einstein en 1907, y el refinamiento de Ehrenfest de 1913 a los cálculos de Einstein y Stern. El modelo de Einstein de un sólido asigna la misma frecuencia a todos los osciladores, mientras que Einstein y Stern suponen igual frecuencia de rotación a todas las moléculas, frecuencia que en este caso varía con la temperatura. Debye consideró una distribución continua de frecuencias sobre el grupo de osciladores, mientras que Ehrenfest trabajó con una distribución estadística de frecuencias de rotación para las moléculas diatómicas. Aunque este paralelismo es de alcance limitado, pues la disparidad de ambos sistemas es demasiado grande como para llevarlo muy lejos, la siguiente anotación de los cuadernos de Ehrenfest fechada unos meses antes de redactar su artículo indica que una relación parecida pudo pasar por su cabeza[15]:

> Traducir el método de Debye de los calores específicos a los gases.

Pero analicemos con detenimiento cuál fue exactamente la aportación de Ehrenfest al cálculo del calor específico del hidrógeno. De forma breve, podemos decir que consistió en considerar una distribución de frecuencias que variara en función de la temperatura. Y no sólo eso, sino que aplicó la cuantización directamente a la energía rotacional de cada una de las moléculas diatómicas, cosa que no habían hecho Einstein y Stern. Éstos, habían igualado la energía rotacional de una molécula a la energía media de un oscilador, a saber

$$\frac{L}{2}(2\pi\nu)^2 = \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{\kappa T}} - 1}\left(+\frac{h\nu}{2}\right) \quad . \tag{3.15}$$

Por el contrario, Ehrenfest plantea

$$\frac{L}{2}(2\pi\nu)^2 = n\frac{h\nu}{2} \quad . \tag{3.16}$$

En este caso, el término derecho no es una energía media, sino uno cualesquiera de los valores energéticos permitidos que puede adquirir una molécula, en el mismo sentido en que la energía de un resonador tenía que ser múltipla de $h\nu$. Sin embargo, la energía de éstos tenía una dependencia lineal con n, y para las moléculas diatómicas la dependencia es cuadrática. O sea:

$$\varepsilon_n = nh\nu \qquad \text{frente a} \qquad \varepsilon_n = n^2\frac{h^2}{8\pi^2 L} \quad , \tag{3.17}$$

como hace notar Ehrenfest. Esto ocurre porque la frecuencia ya no es fija (ya no es propia de cada elemento, como ocurría con los resonadores), sino que depende a su vez de n, según se impone con la ecuación (3.16):

[15] Anotación 916, 3 de enero, 1913, ENB:1-17. En *EA*, microf. AHQP/EHR-3.

$$\varepsilon_n = n\frac{h}{2}(\nu) = n\frac{h}{2}\left(n\frac{h}{4\pi^2 L}\right) \quad . \tag{3.18}$$

Dicho en otras palabras: cada resonador tiene su energía cuantizada y una frecuencia fija, pero cada molécula diatómica tiene una frecuencia de las del conjunto discreto dado por (3.16), a la que le corresponde una ε_n proporcional a n^2, dada por (3.17). Esta distinción esencial –que Ehrenfest no señala en estos términos– está totalmente ausente en el tratamiento de Einstein y Stern, porque igualan la energía individual de un rotor a dos veces la energía cinética media de un resonador unidimensional.

No puede afirmarse sin más que la utilización de la fórmula (3.16), esto es, que la aplicación directa de la cuantización a la energía de rotación, fuera una aportación inédita. Niels Bjerrum, miembro del laboratorio de Nernst en Berlín, había obtenido nuevos datos espectroscópicos, e incluso se había aventurado a dar cuenta de ellos, en 1912[16]. En particular, había estudiado el espectro infrarrojo de absorción de algunos gases, especulando con que el movimiento de rotación fuera el responsable del ensanchamiento de las líneas del que las teorías ordinarias no podían dar cuenta. Propuso aplicar la cuantización a la energía cinética de rotación de una molécula diatómica de momento de inercia L y frecuencia de rotación ν como sigue:

$$\frac{1}{2}L(2\pi\nu)^2 = nh\nu \quad . \tag{3.19}$$

Con ello Bjerrum limitaba las posibles frecuencias de rotación de las moléculas. Las medidas de que disponía no concordaban del todo bien con sus resultados teóricos, discrepancia que no atribuyó a lo básico de su planteamiento.

De hecho, ya Lorentz en el primer congreso Solvay, y precisamente en un debate en el que salieron a la palestra las transformaciones infinitamente lentas —referidas a la variación de la longitud de un péndulo— propuso cuantizar la energía de rotación E_r a la manera en que Bjerrum y Ehrenfest lo hicieron después, imponiendo[17]

$$E_r = q\nu^2 = nh\nu \tag{3.20}$$

(q es una constante). Kuhn cita todavía dos antecedentes más del empleo de esta fórmula en sendos trabajos de Pierre Weiss y John W. Nicholson (que datan de 1911 y 1912, respectivamente)[18].

---

[16] BJERRUM (1912).
[17] LANGEVIN & DE BROGLIE (1912), 447.
[18] Véase KUHN (1980), 256.

Muchos años después de publicado su artículo, Ehrenfest explicaba por carta a Bohr que en el momento de redactar su trabajo no sabía que nadie hubiera cuantizado antes la energía de rotación[19]; del comentario de Lorentz en Solvay —que Ehrenfest cita en su artículo— le hizo conocedor William H. Keesom tras asisitir a una exposición que de estos resultados Ehrenfest hizo ante sus colegas en Leiden.

Sin embargo, hay que distinguir el mero recurso a la cuantización de la energía de rotación, de su combinación con un tratamiento estadístico que contempla la distribución de frecuencias en función de la temperatura. Ni Bjerrum, ni que yo sepa nadie antes que Ehrenfest, había calculado la distribución "más probable" de un sistema de moléculas diatómicas con dos grados de libertad de rotación. Para ello, Ehrenfest se encargó de establecer cuáles eran las regiones equiprobables en el espacio fásico, paso ineludible antes de calcular la entropía y maximizarla.

Ehrenfest presentó una curva del calor específico que para bajas temperaturas se correspondía igual de bien con los datos de Eucken que el de Einstein y Stern. Por contra, para temperaturas superiores, observamos en la *fig.* 3.2 (*cfr. pág.* 173) que el gráfico que proporciona el propio Ehrenfest no privilegia ninguna de las dos curvas, si es que no se ajusta mejor a los pocos puntos experimentales que hay en ese rango la propuesta por Einstein y Stern. El mismo Ehrenfest comenta —pues se abstiene incluso de extender el gráfico a temperaturas más altas— que su curva presenta un mínimo a $T \cong 250$ y un máximo a $T \cong 550^{\circ}$ K. O sea, algo así:

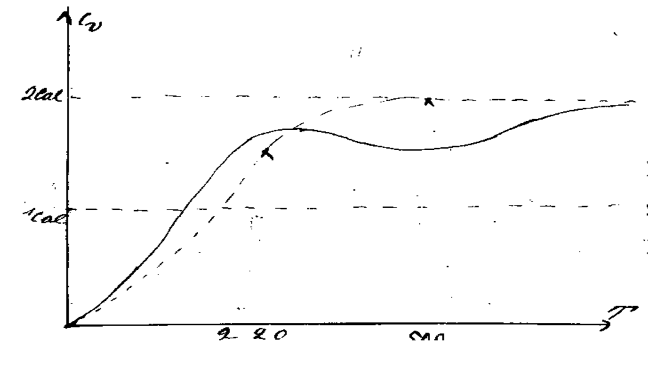


Fig. 3.3. La curva continua es la que se obtiene siguiendo el procedimiento expuesto por Ehrenfest en 1913. Este dibujo se encuentra en los apuntes del curso "Quantentheorie" que impartió Debye en la Universidad de Gotinga en el semestre del curso 1914-1915[20]. Debye dio con la misma curva que Ehrenfest aplicando su propio método de generalización de la hipótesis de Planck a sistemas unidimensionales.

[19] Carta de Ehrenfest a Bohr, 8 de mayo, 1922. En *AHQP*, microf. AHQP/BSC-2.

[20] *P. Debye lectures on quantum theory. Quantentheorie*, 17. En *AHQP*, microf. AHQP-24.

Este máximo y este mínimo parecen ir también en su contra, pues a priori indican un comportamiento cuando menos extraño. En uno de los manuscritos del artículo Ehrenfest afirmaba que había conseguido la deseada asíntota horizontal a bajas temperaturas sin *empeorar* la correspondencia obtenida por Einstein y Stern a temperaturas altas[21]. Esta última valoración se *cayó* de la versión definitiva.

Todo ello parece indicar que a Ehrenfest sólo le interesaban los resultados obtenidos a bajas temperaturas, rango en el que las medidas experimentales habían obligado a descartar la aplicabilidad del teorema de equipartición, y en el que Einstein y Stern habían centrado su argumento en favor del punto cero de energía.

El interés que en Ehrenfest despertó el artículo de Einstein y Stern presumiblemente respondía a motivaciones más profundas que una simple mejora del tratamiento estadístico. Debemos recordar que había llegado en 1911 a un resultado que convertía la discontinuidad en nada menos que una necesidad, al menos en el sistema de la cavidad radiante. Aunque no la eliminaba totalmente, la nueva teoría de Planck restringía su dominio a la emisión, lo que no era compatible con las conclusiones obtenidas por Ehrenfest en términos de la función peso estadístico. Pero más grave era aún la propuesta de Einstein y Stern, quienes pretendían haber hallado una posible vía, dicho esto —eso sí— con cautela, para liquidar todo atisbo de discontinuidad. La energía del punto cero debió preocupar a Ehrenfest sobremanera.

3.1.4 Una primera versión de la hipótesis adiabática

Este artículo de Ehrenfest de 1913 merece también que le dediquemos especial atención por un motivo no directamente relacionado con la segunda teoría de Planck. Se trata de la primera aparición, digamos, indirecta, de la hipótesis adiabática, aún por bautizar. Un primer enunciado explícito de la hipótesis —aunque primitivo—no irá a imprenta hasta varios meses después, y habremos de detenernos más adelante en tratar de averiguar por qué motivos Ehrenfest retardó tanto su publicación. En cualquier caso, como pondré de manifiesto, al publicarse su trabajo sobre los calores específicos, Ehrenfest ya había dado con una versión primigenia de la hipótesis adiabática.

Las dos suposiciones relativas a la generalización de la hipótesis cuántica de Planck –la antigua, se entiende– que Ehrenfest señala en el artículo, las justifica en sendas notas al pie. Y es ahí donde remite, de forma vaga, a resultados más generales que no detalla. Según podemos deducir del contenido de los manuscritos del artículo, no parece que Ehrenfest tuviera inicialmente la intención de añadir dichas notas, pues

---

[21] Dossier EMS:7 (no microfilmado).

no las incluye sino en la versión final[22]. Por otro lado, resulta evidente que la manera velada en que Ehrenfest se refiere a su hallazgo justifica el caso omiso que inicialmente hicieron de él sus colegas.

Recordemos que la primera suposición (**A**) atañe a la limitación de las velocidades de rotación posibles de las moléculas. Ehrenfest aclara que las regiones fásicas permitidas son —siendo la coordenada q el ángulo de rotación y p su momento conjugado— pares de tiras horizontales que abarcan el rango $-\pi<q<\pi$, con valores de p permitidos

$$\pm\frac{h}{2\pi}, \pm 2\frac{h}{2\pi}, \pm 3\frac{h}{2\pi}, \dots \tag{3.21}$$

junto con el punto $q=p=0$. Si lo dibujamos en un gráfico obtenemos la *fig.* 3.4 (b):

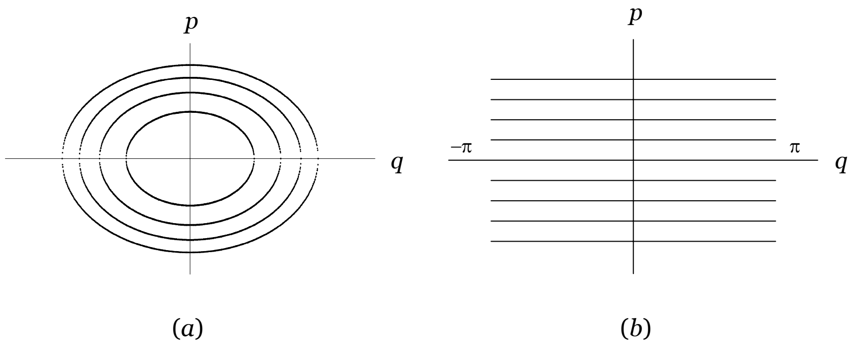


Fig. 3.4. (a) Las elipses –y el punto $(0,0)$– constituyen las regiones equiprobables en el espacio fásico cuando se trata de resonadores de Planck. (b) Los pares de segmentos y el punto $(0,0)$ cumplen idéntica función para las moléculas diatómicas que rotan uniformemente.

Ehrenfest señala que Lorentz ya propuso este planteamiento en Solvay, pero con saltos energéticos de magnitud $h\nu$, en lugar de $h\nu/2$ como él propone ahora[23]. Afirma

> Que aquí la hipótesis cuántica deba operar con múltiplos enteros de $h\nu/2$ en lugar de $h\nu$, puede demostrarse desde un punto de vista mucho más general.

Y no aclara más. Eso sí, advierte que en este caso la diferencia de magnitud del quantum sólo afecta al valor numérico del momento de inercia que se obtendrá al ajustar el resultado final a los datos experimentales.

[22] *Ibíd.*
[23] EHRENFEST (1913a). En KLEIN (1959a), 335, nota 1. [*Cfr. Apéndice I, pág.* 553, nota 1]

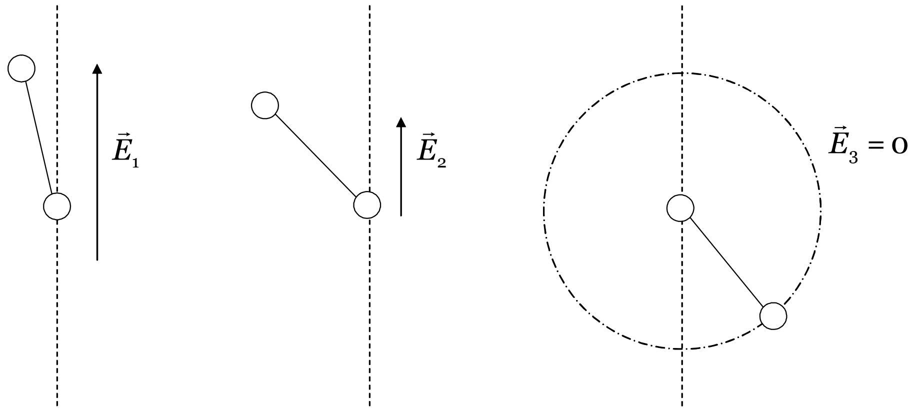


Fig. 3.5. Tres etapas de la transformación adiabática que plantea Ehrenfest. La primera —el origen— consistiría en un dipolo realizando pequeñas vibraciones, dado que a pesar de tener energía cinética, hay un campo orientador intenso que hace que la energía potencial sea muy superior; en este caso el dipolo se comportará como un resonador planckiano. En la segunda fase se reduciría el campo, esto es:

$$\left|\vec{E}_2\right| < \left|\vec{E}_1\right| \quad ,$$

de manera que las oscilaciones serán mayores, y dejarán de poderse considerar sinusoidales. La tercera fase —el destino— ya supone ausencia de campo externo, de forma que los dipolos giran con velocidad uniforme. Para que esta transformación sea adiabática y reversible el campo ha de variar de manera infinitamente lenta.

La segunda suposición, la **B**, consiste en dotar al punto $p=q=0$ y a cada pareja de segmentos definidos por la expresión (3.21), y representadas en la *fig.* 3.4 (b), de igual probabilidad. De nuevo presenta la justificación en una nota al pie, describiendo ahora para ello una transformación adiabática (en la *fig.* 3.5 he representado tres fases del proceso adiabático propuesto por Ehrenfest desde una perspectiva espacial, no según las regiones fásicas)[24]:

> Supóngase por un momento que se aplica un campo orientador sobre la molécula (dipolo). Para valores muy pequeños de la energía cinética, la molécula oscilará de forma sinusoidal. Las correspondientes curvas fásicas en el plano *q-p* serían elipses alrededor del punto $q=p=0$, como ocurre para los resonadores de PLANCK; con ello, se consideran entonces "igualmente posibles" las elipses entre ellas y con el punto $q=p=0$. Para energías cinéticas superiores, la molécula dará una vuelta completa y girará en uno u otro sentido: la elipse se ha disuelto en una par de fragmentos de curva ondulados entre $q=\mp\pi$. Para energías cinéticas superiores, estos fragmentos de curva degeneran en las

[24] *Ibíd.*, 335-336, nota 2. [*Cfr. Apéndice I*, *pág.* 553, nota 2]

> parejas de segmentos [(3.21)]. Mediante una disminución infinitamente lenta del campo orientador se pueden transformar “adiabáticamente” todas las moléculas oscilantes en uniformemente rotatorias: las elipses en torno a $q = p = 0$ en parejas de segmentos [(3.21)].

Es importante reparar en que Ehrenfest no explicita que en esta transformación adiabática las regiones equiprobables mantienen esta propiedad a lo largo del proceso. Es decir, que el mero hecho de poder conectar adiabáticamente las nuevas regiones fásicas permitidas con las elipses de Planck —o sea nuestra *fig*. 3.4 (a) con nuestra 3.4 (b)—, constituye el único argumento para defender esta nueva asignación de regiones equiprobables.

Señalaré, para acabar, que Ehrenfest no distingue la transformación ejercida sobre el campo, que afecta directamente a las condiciones externas de las moléculas, de la ejercida sobre las regiones permitidas del espacio fásico. Con la expresión “objeción de Einstein” designaré a la crítica que su colega le hizo de esta confusión de dos tipos de transformaciones que no siempre conducen —como razonará Ehrenfest en posteriores publicaciones— al mismo resultado. Cuando publicó este artículo, Ehrenfest no parecía haber reparado en esta imprecisión.

3.1.5 La ruta de Ehrenfest hacia la hipótesis adiabática

Que el interés de Ehrenfest por calcular el calor específico del hidrógeno estaba totalmente supeditado a su preocupación por cuestiones teóricas de más alcance parece venir refrendado por este comentario de su —futuro— discípulo George Uhlenbeck, referido a este trabajo de 1913[25]:

> But he did it only on the plane, because there it was easy! And he never did it even for three dimensions, you see, because then he saw the point. He saw immediately the point that it was discrete, and that you then have also an effect on the specific heat (...) And that was typical of him. As soon as it became a longish calculation, then he didn't do it. He just didn't do it.

En efecto, son muy escasas las ocasiones en que Ehrenfest dedicó su tiempo a cuestiones meramente calculísticas. Además, en el caso que nos ocupa, las intenciones de Ehrenfest estaban claramente dirigidas a profundizar en el significado de la hipótesis cuántica.

---

[25] Entrevista de Kuhn a Uhlenbeck, 5 de abril, 1962. Trascripción en *AHQP*, microf. AHQP/OHI-5.

Por otro lado, el que Ehrenfest tratara de aplicar algunos de los resultados obtenidos en el contexto de la cavidad radiante a un sistema gaseoso no debe tenerse en absoluto por un hecho insólito. Sencillamente, significaba seguir el curso que estaban tomando los acontecimientos y, si interpretamos además este trabajo de Ehrenfest en clave de crítica (a la contribución de Einstein y Stern), resulta perfectamente entendible que reorientara sus esfuerzos hacia el campo de investigación cuántica por entonces más en boga.

La sistematización que había llevado a cabo de los métodos estadísticos le permitía precisamente tratar desde la misma perspectiva tanto gases como radiación. Los modos propios —o resonadores— posibilitaban además conectar fácilmente ambos sistemas, gracias a la argucia de considerar un campo eléctrico actuando sobre los dipolos: éstos se comportan, bajo la influencia de un campo intenso, como osciladores.

Pero creo que no fue el artículo de Einstein y Stern lo que llevó a Ehrenfest a preocuparse por sistemas no radiativos, sino su empeño en ampliar los importantes resultados de 1911. Trataré ahora de reconstruir el proceso por el cual Ehrenfest vino a dar en este cálculo de 1913. Como es lógico, tras la publicación de la memoria de 1911, aún siguió ahondando en la cuestión propiamente radiativa, cuestión que abandonaría sólo hacia las navidades de 1912, recién instalado en Leiden.

3.1.5.1 Fluctuaciones y radiación

En el apartado 2.2 ya vimos cómo Ehrenfest había dedicado algunas anotaciones de sus cuadernos al artículo de Einstein y Hopf de 1910. La cuestión de las fluctuaciones ya nunca dejó de interesarle. Antes incluso de enviar el manuscrito del artículo de 1911 el 22 de junio (CR), y durante los días que dedicó a su redacción, Ehrenfest se había propuesto establecer una relación entre las "fluctuaciones einstenianas" y la función peso $G(q)$. Encontramos, en ese contexto, una comparación del número medio de "átomos-h" a que conducen las diferentes leyes de radiación con un gas material en iguales condiciones de presión, volumen y temperatura[26]. Ehrenfest destaca el "bonito resultado" que se obtiene al calcular la energía media de dichos átomos-h cuando la distribución de energía viene dada por la ley de Wien:

[26] Anotación 50, mediados de junio, 1911, ENB:1-13. En *EA*, microf. AHQP/EHR-2.

$$\left(\frac{\overline{h\nu}}{\kappa T}\right)=\frac{\int_0^\infty d\nu\cdot\alpha\nu^3 f\left({}^{h\nu}\!/_{\kappa T}\right)}{\int_0^\infty d\nu\cdot\alpha\nu^3\,\dfrac{f\left({}^{h\nu}\!/_{\kappa T}\right)}{\left({}^{h\nu}\!/_{\kappa T}\right)}}=3\;\Rightarrow\overline{h\nu}=3\kappa T \tag{3.22}$$

(α es una constante). Recordemos que este resultado ya aparecía en el artículo de Einstein de 1905 sobre los quanta de luz y también en el trabajo de Wilson de 1910 a que me referí en 2.5[27]. Ehrenfest especula con la posibilidad de que los átomos-*h* tengan tres grados de libertad traslacionales y tres rotacionales, o incluso con la de asignarles, inspirado en las leyes de la relatividad especial, una masa[28]

$$\frac{h\nu}{c^2}\quad . \tag{3.23}$$

Aún así –y siempre según lo que leemos en sus cuadernos de notas– estos átomos-*h* no harían "newtoniana" la luz, pues si eso fuera así, la presión de radiación sería $2U/3$ y no $U/3$, como ocurre efectivamente con las ondas maxwellianas[29]. Pero Ehrenfest no profundiza en demasía en estos aspectos. Más bien parece que estas anotaciones sean fruto de conversaciones con un Joffé entusiasmado con la idea de los átomos-*h* de radiación.

En el estudio propiamente de las fluctuaciones sí llegó algo más lejos. Inicialmente Ehrenfest se propuso relacionar las mencionadas fluctuaciones einsteinianas de la radiación con un hipotético umbral de excitación de los resonadores (recordemos que la fórmula de radiación correspondiente a este supuesto, era la que Ehrenfest denominaba "mía", y que yo he designado como 'fórmula de Ehrenfest')[30]. Escribe[31]

$$dW=\mathrm{e}^{\frac{1}{\kappa}(\sigma-\sigma_0)}d\varepsilon\cong\mathrm{e}^{\kappa\left(\frac{\partial^2\sigma}{\partial\rho^2}\right)_0\frac{\varepsilon^2}{2}}d\varepsilon \tag{3.24}$$

(W es la probabilidad de un macroestado con entropía σ, cuyo valor es desarrollado en serie de potencias en el término de la derecha, cortando a segundo orden, y ε es una fluctuación energética). Esta expresión bien podría haberla sacado del escasamente citado artículo de Einstein de 1907 titulado "Sobre el límite de validez de la ley del

---

[27] EINSTEIN (1905), 143, y WILSON (1910), 123-124.
[28] Anotaciones 52 y 53, mediados de junio, 1911, ENB:1-13. En *EA*, microf. AHQP/EHR-2.
[29] Anotación 51, mediados de junio, 1911, ENB:1-13. En *ibíd.*
[30] Anotación 58, finales de junio, 1911, ENB: 1-13. En *ibíd.*
[31] Anotación 75, 4 de julio (CR), 1911, ENB: 1-14. En *ibíd.*

equilibrio termodinámico y sobre la posibilidad de una nueva determinación del quanta elemental", que a pesar del título, nada tiene que ver con la teoría cuántica[32]. En este trabajo, Einstein invierte la relación del principio de Boltzmann, obteniendo con ello una expresión para calcular fluctuaciones a partir de la entropía[33]. La expresión de la densidad de probabilidad que presenta Einstein es[34]

$$dW = const.\, \mathrm{e}^{-\frac{N}{RT}A} d\lambda = const.\, \mathrm{e}^{-\frac{N}{RT}\alpha\varepsilon^2} d\varepsilon \quad , \tag{3.25}$$

con $A = -T(S - S_o)$ y $\lambda = \lambda_o + \varepsilon$, siendo ahora la entropía S, λ la magnitud que fluctúa entorno al valor λ_o, y α una constante.

En este trance, Ehrenfest vuelve a invocar la condición de equilibrio aparecida en la colaboración de Einstein con Hopf. Se preocupa de demostrar que la expresión para las fluctuaciones de la energía de la radiación calculada mediante (3.24) coincide con la versión continua, que incluye la presión de radiación[35]. Esto es, que

$$\frac{\Delta^2}{\tau} = \kappa T \frac{3}{c}\left[\rho - \frac{1}{3}\nu \frac{d\rho}{d\nu}\right] = \frac{1}{c}\overline{\varepsilon^2} \quad . \tag{3.26}$$

Una vez llegado aquí, reescribe la expresión para las fluctuaciones de la energía de la radiación térmica con arreglo al formalismo de la función peso utilizada en la memoria de 1911[36]:

$$\overline{\varepsilon}^2 = h\nu \cdot \alpha\nu^3 \frac{d^2 \log Q(\sigma)}{d\sigma^2} \quad , \tag{3.27}$$

y finalmente las calcula para todas y cada una de las leyes de radiación que allí aparecían. Merece la pena escribirlas[37]:

•Wien $\qquad \overline{\varepsilon^2} = h\nu\rho$

---

[32] EINSTEIN (1907b).
[33] Véase NAVARRO & PÉREZ (2002b).
[34] EINSTEIN (1907b). En STACHEL (1989), 394.
[35] Anotación 79, principios de julio, 1911, ENB: 1-14. En *EA*, microf. AHQP/EHR-2.
[36] Anotación 81, principios de julio, 1911, ENB: 1-14. En *ibíd.*
[37] Anotación 85, principios de julio, 1911, ENB: 1-14. En *ibíd.*

$$
\begin{array}{ll}
\bullet\text{Planck} & \overline{\varepsilon^2} = h\nu\rho + \kappa T\rho\dfrac{\sigma}{e^{\sigma}-1} \\[2ex]
\bullet\text{Rayleigh} & \overline{\varepsilon^2} = h\nu\rho + \kappa T\rho \\[2ex]
\bullet\text{Rayleigh-Jeans} & \overline{\varepsilon^2} = \kappa T\rho \\[2ex]
\bullet\text{Ehrenfest} & \overline{\varepsilon^2} = h\nu\rho\dfrac{\sigma+1}{\sigma+e^{-\sigma}} + \kappa T\rho\dfrac{1}{1+\sigma}\quad .
\end{array}
\tag{3.28}
$$

Observemos que estas expresiones parecen incorporar distintas características susceptibles de asociarse a la radiación térmica. La de Wien sugiere los quanta *puros*, la de Rayleigh-Jeans las partículas clásicas, la de Rayleigh una mezcla de ambos, y la de Planck y de Ehrenfest conllevarían también características corpusculares y ondulatorias, pero mezcladas de distinta forma.

A finales de julio de 1911, Ehrenfest cambió la orientación de sus pesquisas, al ir tras una nueva pista relacionada con la combinatoria. Inicia una larga serie de cálculos que vienen a ser un intento de obtener distintas probabilidades, bajo epígrafes como "Confrontar: Planck y el método de cálculo de Boltzmann de la entropía"[38]. Empieza por su fórmula (la ley de Ehrenfest), y trata de deducir mediante consideraciones combinatorias (pues ahora parte de quanta de energía) las diferentes maneras en que puede configurarse una energía total fijada para un cierto número de resonadores, atendiendo a distintas leyes de radiación. También en esta ocasión fue a dar con las fluctuaciones. Aunque a finales de julio aparcó estos cálculos, encontramos en un cuaderno muy posterior (de enero de 1914) lo que parece un intento de dar forma ordenada a estos desarrollos. El escrito, que consta de cinco páginas, lleva por título "Fluctuaciones de la luz de Einstein calculadas exactamente"[39]. Pero tampoco hallamos en anotaciones de esa época nuevos descubrimientos en esa dirección.

Conviene aquí tener en cuenta que fue a finales de agosto de este verano de 1911, concretamente el día 23 (CR), cuando consta en los cuadernos de notas de Ehrenfest la

---

[38] Anotación 109, 22 de julio (CR), 1911, ENB: 1-14. En *ibíd.*

[39] Cuaderno ENB:1-17, enero de 1914. En *EA*, microf. AHQP/EHR-3.

reseña del trabajo de Natanson sobre combinatoria[40]. De poco después es la carta en la que le explica a Sommerfeld las posibles extensiones de la memoria sobre la hipótesis de los quanta de luz con las que pretendía confeccionar un trabajo que le permitiera acceder a un segundo doctorado en Alemania[41]. En dicha carta, Ehrenfest dividía los aspectos a desarrollar en dos bloques: uno atañía a los fundamentos estadísticos mismos del segundo principio de la termodinámica y el otro a la caracterización combinatoria de los quanta de Einstein y de Planck. En este segundo bloque, Ehrenfest no incluyó ningún comentario relativo a las fluctuaciones ni a los cálculos combinatorios en torno a las mismas que encontramos en los cuadernos datados en verano de ese mismo año.

Lo que sí empezamos a encontrar en sus diarios son anotaciones en las que Ehrenfest se pregunta cosas del estilo: ¿Cuáles son las colectividades de distribuciones no ergódicas más generales que siguen manteniendo la analogía con la segunda ley de la termodinámica[42]? Esta serie de anotaciones constituye la primera aproximación de Ehrenfest a un problema que atacará a fondo dos años más tarde y que cristalizará en una importantísima publicación a la que más adelante habremos de prestar atención[43]. Pero también en este final del verano de 1911 tuvo la intención de publicar algo a este respecto en la revista de la Sociedad Rusa de Física, pues en el artículo sobre mecánica estadística de la *Encyklopädie* los Ehrenfest citan un trabajo de Paul aparecido allí sobre este tema[44]. Dicho trabajo nunca se llegó a publicar[45].

Durante el periplo europeo que le llevó a visitar los principales centros de investigación de física de los países de habla alemana, y que duró aproximadamente dos meses, Ehrenfest no dejó apenas constancia en sus cuadernos de haber tratado la cuestión de las fluctuaciones en las múltiples conversaciones sobre radiación que mantuvo con sus colegas. A la vuelta, tratará temas afines a los arriba citados, como por ejemplo la ley del equivalente fotoquímico, a raíz sobre todo de la publicación del trabajo de Einstein (*cfr.* 2.5.3.1). Ya en marzo de 1912, el día 22 (CR), encontramos la primera de una larga ristra de anotaciones sobre la "nueva teoría de Planck"[46]. Ehrenfest estudiará a fondo esta nueva alternativa, para lo que echará mano de las armas de que se había provisto en su análisis de la teoría original de Planck.

---

[40] Anotación 172, 23 de agosto (CR), 1911, ENB:1-15. En *EA*, microf. AHQP/EHR-2. Me refiero a NATANSON (1911).

[41] Carta de Ehrenfest a Sommerfeld, 3 de octubre (CR), 1911. En SOMMERFELD (2000), 406-408.

[42] Anotación 182, 29 de agosto (CR), 1911, ENB: 1-15. En *EA*, microf. AHQP/EHR-2.

[43] EHRENFEST (1914).

[44] EHRENFEST & EHRENFEST (1912). En KLEIN (1959a), 298, nota 246.

[45] Véase EHRENFEST (1914). En KLEIN (1959a), 347, nota 2. [*Cfr. Apéndice I*, 561, nota 2]

[46] Anotación 363, 22 de marzo (CR), 1912, ENB: 1-15. Véanse también anotaciones 363 hasta la 410, marzo-abril, 1912, ENB:1-15. En *EA*, microf. AHQP/EHR-2.

Principalmente arremete en sus cuadernos contra la continuidad que Planck pretende haber reinstaurado en el mecanismo de absorción, mostrando así Ehrenfest plena confianza en su demostración de la inevitabilidad de introducir una hipótesis cuántica. Son numerosas las anotaciones de finales del mes de marzo en las que Paul deja constancia de las sesiones en las que, junto a Tatiana, abordó los nuevos trabajos de Planck[47]. Incluso hizo una exposición sobre éstos en uno de los coloquios que se celebraban por aquel entonces en San Petersburgo[48].

Estas páginas de sus cuadernos de investigación indican de forma inequívoca que Ehrenfest estudió a fondo la segunda teoría de Planck, y por lo tanto permiten suponer que el trabajo de Einstein y Stern de un año después debió llamarle mucho la atención, pues fue presentado como un argumento en favor de ésta. Recordemos, por si fuera poco, que Ehrenfest también se había interesado por el artículo de Einstein y Hopf, que el de Einstein y Stern en cierto modo refutaba. Queda en el aire por qué Ehrenfest no se decidió a publicar un análisis crítico de la propuesta de Planck y se limitó sencillamente a contestar a la publicación de una curva de un calor específico que venía a apoyar la existencia de un punto cero de energía.

En todo caso, a partir del mes de mayo de 1912, Ehrenfest se dedicó sobre todo a temas relacionados con la relatividad, con lo que sus pesquisas sobre la cuestión cuántica se quedaron colgadas durante algún tiempo. No las retomó seriamente hasta haberse instalado en su nuevo domicilio en Leiden. Fue entonces cuando emprendió la tarea de extender alguno de los resultados y procedimientos de la memoria de 1911 a sistemas mecánicos generales, habiendo en sus cuadernos un hiato que no permite hilvanar esta nueva serie de anotaciones con la anterior.

3.1.5.2 Sobre un teorema mecánico de Boltzmann

En noviembre de 1912 Ehrenfest se puso a buscar los invariantes adiabáticos de diferentes sistemas mecánicos, tratando de rastrear su carácter universal[49]. Su intención era hallar un invariante equivalente al usado en el estudio de la cavidad:

$$\frac{E_\nu}{\nu} \quad . \tag{3.29}$$

A despecho de las referencias en las que Ehrenfest remitía a Rayleigh, nuevamente no hallamos resto alguno de anotaciones que puedan relacionarse con a la consulta de los

---

[47] Por ejemplo: anotaciones 24, 25 y 28 de marzo, 1912 (CR), ENB:4-12. En *EA*, microf. AHQP/EHR-12.
[48] Entrada del 27 de marzo de 1912 (CR), ENB:4-12. En *ibíd.*
[49] Anotaciones 876, 879, 880, 5 de noviembre, 1912, ENB:1-17. En *EA*, microf. AHQP/EHR-3.

trabajos del físico británico. Lo que busca Ehrenfest con ahínco es la expresión general de un invariante adiabático válido para movimientos periódicos, de la que la expresión de Rayleigh (3.29) sólo sería un caso particular.

Pronto empezará a intuir una posible relación de esa aparente universalidad de los invariantes encontrados con un teorema mecánico de Szily. También en esos días se propone relacionar la invariancia relativa de la acción con la posible existencia de "magnitudes integrales" que sean invariantes bajo transformaciones adiabáticas[50]. En las navidades de 1912, las primeras que pasó en Leiden, Ehrenfest dedicó el tiempo que pudo a investigar las propiedades de los invariantes adiabáticos. El 20 de diciembre de 1912, escribió[51]:

> Sea θ el periodo de un movimiento con un grado de libertad – E su cantidad de energía. Quizá no haya una clase muy numerosa de sistemas en los que para una influencia adiabática
>
> $$\delta(E\theta)=0 \quad .$$
>
> De cualquier modo, comprobarlo para los siguientes casos
>
> 1) $\ddot{\varphi}=-\frac{\varepsilon}{M}\varphi$
> 2) Fuerza de una molécula libre entre dos paredes
> 3) Punto giratorio
> 4) Bola que se mueve en un campo gravitatorio

Y también[52]:

> a) ¿Relación con el teorema de Szily?
> b) Relación con el teorema del Virial
> c) Mono y policiclos
> d) Invariancia de $\int_{t_1}^{t_2} Hdt$ en la teoría de la relatividad

El estudio del péndulo, y algunas aplicaciones concretas, parecen sugerirle que no ha dado aún con la auténtica raíz de la invariancia. Al día siguiente, con la ayuda de Tatiana, da con la relación[53]

---

[50] Anotaciones 882, 883, 5 de noviembre 1912, ENB:1-17. En *ibíd.*
[51] Anotación 900, 20 de diciembre, 1912, ENB:1-17. En *ibíd.*
[52] Anotación 901, 20 de diciembre, 1912, ENB:1-17. En *ibíd.*
[53] Anotación 908, 21 de diciembre, 1912, ENB:1-17. En *ibíd.*

$$\delta'\left(\theta \cdot 2\bar{K}\right) = 0 \quad , \tag{3.30}$$

donde $\bar{K}$ es la energía cinética media. Ehrenfest detalla a continuación las cuestiones "a liquidar"[54]:

> a) ¡Cuestión de la invariancia bajo el principio de relatividad! (Sommerfeld, Planck, Laue)
> b) Extensión a movimientos <u>no</u> periódicos
> c) En aquellos problemas cuya $\bar{K}$ es una razón <u>fija</u> de E, también vale: $\delta'(\theta E) = 0$ [pone algunos ejemplos]
> d) Extensión al principio de Hamilton general

El día 23 de diciembre, Ehrenfest ya ha reparado en una de las consecuencias más vistosas del teorema, y cuya primera aplicación aparecerá en el artículo sobre los calores específicos:[55]

> ¡Si quanta -$(T, \bar{K})$ y no
> quanta -(T, E)
>
> son universales, entonces para la transición de resonadores, por ejemplo, a moléculas libres y a dipolos rotatorios, hay que advertir que los quanta-$(T, \bar{K})$ son $= h/2$ y $\neq h$!

Esta es la primera referencia de Ehrenfest que he encontrado a la posibilidad de aplicar este hallazgo a la cuantización de las moléculas diatómicas y, como vemos, nace en el mismo momento en que descubre que, según (3.30), los quanta de Planck, $h\nu$, perfectamente aplicables al oscilador armónico, encubren los quanta auténticamente universales, $h\nu/2$. Este resultado no contradice las conclusiones a las que Ehrenfest había llegado en 1911 para la radiación, pues obtuvo la discretización de la función peso utilizando la energía total que en el caso de los modos propios guarda una relación constante con la energía cinética media.

Del mismo 23 de diciembre data una larga carta que Ehrenfest escribió a Lorentz[56]. En ella encontramos una formulación primitiva de la hipótesis adiabática. Ehrenfest la presenta como una "pequeña cosa (sobre "hipótesis cuántica") (...) que

---

[54] Anotación 910, 21 de diciembre, 1912, ENB:1-17. En *ibíd.*
[55] Anotación 913, 23 de diciembre, 1912, ENB:1-17. En *ibíd.*
[56] Carta de Ehrenfest a Lorentz, 23 de diciembre, 1912. En *AHQP*, microf. AHQP/LTZ-4.

ayer encontré, y tras la que he andado indagando infructuosamente durante mucho tiempo".

Plantea la cuestión en los términos siguientes. Una vez descrito el invariante adiabático (3.29), característico de la radiación negra, se pregunta[57]:

> Si ahora lo trasladamos de vibraciones sinusoidales a cualquier otro movimiento periódico, ¿qué magnitud es la que permanece constante (en lugar de E/ν) en una influencia "adiabática-reversible"?

Justifica la relevancia de esta cuestión, no sólo con el nada desdeñable objetivo de extender la hipótesis cuántica, sino también por su conexión con los fundamentos del segundo principio de la termodinámica. Así se lo explica a Lorentz:

> Uno prácticamente se topa con la necesidad de preguntarse si se debe pensar para qué clase de colectividades de sistemas no ergódicos se sigue manteniendo el 2º principio. O también esto más concreto: ¿Cómo se debe extender la hipótesis de los quanta de luz de las oscilaciones sinusoidales a otros movimientos (periódicos)?

(No deja de ser extraño que aquí Ehrenfest emplee la expresión "quanta de luz", refiriéndose a la hipótesis de Planck. Recordemos que uno de los resultados más interesantes de la memoria de 1911 era precisamente la distinción precisa que estableció entre la hipótesis cuántica de Einstein y la de Planck, así que no me queda otra opción que atribuir el uso de esta expresión a un descuido). Dado que la teoría cuántica restringe los movimientos permitidos, en principio, los sistemas en los que rija no serán ergódicos (el punto fásico que represente su estado no pasará por todos los puntos compatibles con las condiciones del sistema). Así, Ehrenfest se pregunta aquí cuáles de esos sistemas siguen permitiendo mantener la relación establecida por Boltzmann entre el segundo principio y la probabilidad de un estado.

A continuación leemos "Respuesta a la pregunta", y pasa a enunciar un teorema. Dice así: sea un sistema mecánico con n grados de libertad, cuya función lagrangiana depende arbitrariamente de las coordenadas $q_1,\ldots,q_k$, es una función cuadrática homogénea de las velocidades $\dot{q}_1,\ldots,\dot{q}_k$, y también contiene en su argumento unos parámetros $r_1,\ldots,r_k$ (el tiempo no aparece explícitamente). Para todos los valores de $r_1,\ldots,r_k$ y para todos los movimientos posibles, este sistema se comporta de forma estrictamente periódica. El periodo puede ser diferente para distintos valores de $r_1,\ldots,r_k$ y para distintos tipos de movimientos compatibles con esos valores. Ehrenfest

[57] *Ibíd.*

pone el ejemplo de un péndulo de amplitud finita, cuyo periodo depende de su longitud, de la intensidad de la gravedad terrestre y de su amplitud.

Para un sistema de estas características puede afirmarse lo siguiente: bajo una influencia adiabática reversible, esto es, variando de forma infinitamente lenta los parámetros $r_1,\ldots,r_k$, se cumple la relación:

$$\delta'\left(T\cdot\bar{K}\right)=0 \quad \text{o} \quad \delta'\left(\frac{\bar{K}}{\nu}\right)=0 \quad , \tag{3.31}$$

donde la prima en δ' denota el tipo de transformación descrito, T el periodo del movimiento, ν su frecuencia, y $\bar{K}$ el promedio temporal de la energía cinética. Esta igualdad, escribe Ehrenfest, puede demostrarse mediante el principio de Hamilton o mediante un teorema variacional de Boltzmann-Clausius-Szily (Ehrenfest no envía la demostración a Lorentz, pero le insta a que se la solicite si así lo desea).

Observa que en los sistemas en que la energía potencial es cero en equilibrio (si se elimina la constante aditiva), el invariante puede expresarse como

$$\delta'\left(T\cdot E\right)=0 \quad \text{o} \quad \delta'\left(\frac{E}{\nu}\right)=0 \quad , \tag{3.32}$$

siendo E la energía total. Esto es justamente lo que ocurre en los sistemas en que la oscilación es sinusoidal, como es el caso de los modos propios de la cavidad radiante.

Subraya, en una observación, el hecho de que la variable de que depende la función peso en sistemas no ergódicos en los que la analogía mecánica del segundo principio sigue siendo válida (sistemas que denomina "sistemas térmicos no-ergódicos") ha de ser, a la luz de este descubrimiento, $\bar{K}/\nu$. De este modo —deduzco, pues en la carta no lo razona así— se puede asegurar que la entropía —esto es, la probabilidad— se mantendrá constante en una compresión adiabática reversible. Por el mismo motivo —continúa Ehrenfest— la generalización de la hipótesis cuántica debe confiarse a la universalidad de los quanta de magnitud $h/2$ y no h.

Señala también dos aspectos que le tienen intrigado, y sobre los que de momento no vislumbra modo de ataque:

1) ¿Cómo extender el resultado anterior a movimientos no periódicos? Ehrenfest muestra un profundo convencimiento de que el meollo de la cuestión (generalización de la hipótesis cuántica) nada tiene que ver con la periodicidad.

2) El invariante adiabático no es invariante bajo las transformaciones de la teoría de la relatividad.

En uno de los borradores de esta carta, Ehrenfest se preocupa de ejemplificar la aplicación del teorema en algunos casos concretos: un punto material oscilando en un cilindro, un punto rotando con un radio variable, y también una bola elástica botando en un campo de fuerzas variable[58]. Pero en la versión que le envió a Lorentz no adjuntó esos ejemplos.

Hasta aquí los aspectos de la carta que nos interesan. Podemos suponer que éste era el estado de la cuestión, más o menos, en el momento en que Ehrenfest envió el manuscrito de su artículo sobre los calores específicos a publicar, pues a partir de este mismo 23 de diciembre las anotaciones en sus cuadernos de notas acerca del teorema adiabático que presentó a Lorentz prácticamente desaparecen hasta... ¡más de dos años después! Eso podría significar que apenas desarrolló este resultado antes de presentarlo ante los académicos holandeses en noviembre de 1913[59]. Aún así, hay algunas diferencias entre dicha publicación y lo que escribía a Lorentz casi un año antes. Las analizaré con detalle en el siguiente apartado.

Pero, volviendo ahora a sus cuadernos de notas, sí nos topamos, en los prolegómenos de los esbozos de la publicación de primavera, con propuestas del estilo: "Equilibrio estadístico de dipolos rotando..." [60]. Que por esos días Ehrenfest se estaba planteando seriamente estudiar los gases diatómicos lo prueba una carta que envió a Joffé, y en la que le anunciaba que había dado con una generalización de su estudio de 1911 sobre radiación térmica, que su amigo ucraniano conocía tan bien[61]. El contenido es muy parecido al de la carta que recibió Lorentz, pero está un poco más sintetizado. Dado que Joffé conocía más en profundidad las antiguas investigaciones de Ehrenfest, éste pudo ser más breve pero también más preciso, al menos en lo que a la función peso se refiere[62]:

> If you contract a reflecting cavity infinitely slowly, then the frequency ν and the energy ε of each proper vibration increase simultaneously in such a way that ε/ν remains invariant under this 'adiabatic' influence. You remember that I told you that this is really at the root of the fact that the a priori probability of an

[58] Borrador de carta de Ehrenfest a Lorentz, 23 de diciembre, 1912. En *EA*, mircrof. AHQP/EHR-23, section 4.

[59] EHRENFEST (1913b).

[60] Anotación 951, 3 de febrero, 1913, ENB:1-17. En *EA*, microf. AHQP/EHR-3.

[61] Carta de Ehrenfest a Joffé, 20 de febrero, 1913. En MOSKOVCHENKO & FRENKEL (1990), 113-118.

[62] *Ibíd.* Versión inglesa en KLEIN (1985), 261.

> individual normal mode of frequency ν having energy between ε and $\varepsilon + d\varepsilon$ must have just the form $g(\varepsilon/\nu)$.
> *The a priori probability must always depend on only those quantities which remain invariant under adiabatic influencing, or else the quantity log*W *fail to satisfy the condition, imposed by the second law on the entropy, of remaining invariant under adiabatic changes.*

Retengamos en la memoria este último párrafo, pues más abajo veremos que Ehrenfest se vio obligado a cambiar de parecer. De hecho, este punto representa la variación más notable en relación a la formulación que publicó meses después en la revista de la Academia de Amsterdam. La extensión del principio de Boltzmann a "sistemas térmicos no ergódicos" no fue tan sencilla como estas líneas parecen indicar que Ehrenfest esperaba.

A Joffé, Ehrenfest le comenta dos posibles desarrollos con los que sacar provecho de su descubrimiento. Por un lado plantea la posibilidad de ensayar el nuevo quanta *h/2* con el cálculo del calor específico de los gases diatómicos, puesto que en ese caso la energía potencial es cero. Por otro, escribe: "If I can deepen this thing, it will throw the light of reason on Sommerfeld's generalization of the quantum hypothesis"[63]. Imagino que se refiere a los intentos de establecer la cuantización a partir de la acción, no de la energía, intentos que el mismo Sommerfeld abandonó.

Desgraciadamente, desconozco cómo acogieron sendas cartas tanto Lorentz como Joffé. Del primero he encontrado una carta, que podría ser la respuesta a Ehrenfest, con fecha 27 de diciembre de 1912; su alusión al teorema que éste le había eniado es más bien discreta[64].

3.1.5.3 La primera aplicación de la hipótesis adiabática

A finales de 1912 encontramos entre las anotaciones de Ehrenfest algunas referencias aisladas al sistema de los dipolos. Leemos cosas como, por ejemplo, "Contenido energético de un dipolo en rotación en un campo de radiación de Planck"[65]. Seguramente se refiere de nuevo a la investigación de Einstein y Hopf de 1910. Pudo dirigir su atención hacia esta cuestión Adrian D. Fokker, quien presentó su tesis doctoral bajo la tutela de Lorentz en 1913. Éste le propuso estudiar la energía media de un electrón en un campo de radiación, indicándole a su vez la relevancia de la ecuación

---

[63] *Ibíd.*, 263.
[64] Carta de Lorentz a Ehrenfest, 27 de diciembre, 1912. En *EA*, microf. AHQP/EHR-23, section 4.
[65] Anotación 892, 19 de noviembre, 1912, ENB:1-17. En *EA*, microf. AHQP/EHR-3.

que aparecía en el artículo de Einstein y Hopf[66]. Aunque –según el propio Fokker– Ehrenfest declinó supervisar sus estudios, se conserva alguna carta cuyo contenido parece dar cuenta de alguna anotación de los cuadernos de Ehrenfest que permite suponer que ambos discutieron acerca del uso de las fluctuaciones para calcular la energía media de los electrones en un campo de radiación[67].

Einstein, por su parte, le anunciaba a Ehrenfest en diciembre de 1912 que estaba estudiando el calor específico rotacional del hidrógeno[68]. Sin embargo, no será hasta finales del mismo mes de marzo cuando Ehrenfest proyecte estudiar el punto cero de energía de Planck mediante las fluctuaciones de Einstein o mediante un proceso en el que haya variación de la frecuencia[69]. En abril, parece decidido a relacionar el paso energético $h\nu/2$ con: la nueva hipótesis cuántica de Planck, el trabajo de Einstein y Stern, la "Combinatoria de Sommerfeld" y las "Discusiones de Solvay"[70].

Esta anotación está fechada sólo dos días antes de que Ehrenfest llegara a Gotinga para asistir a una reunión de físicos a la que él no había sido invitado como ponente. Me refiero a las conferencias Wolfskehl, celebradas entre el 24 y el 26 de abril de 1913. En las actas del congreso, que llevan por título "Teoría cinética de la materia y la electricidad", podemos leer las comunicaciones de Planck, Debye, Nernst, Smoluchowsky, Sommerfeld y Lorentz, por ejemplo[71]. Dichas jornadas suelen conocerse como las *Gaswoche* o como el *Kinetische Gaskongress*. Y es que en ellas se habló, entre otras cosas, de la teoría cinética de los gases, de la conducción térmica de los sólidos y de la validez del segundo principio de la termodinámica; todo ello con constantes alusiones a las nuevas perspectivas que abría la teoría cuántica. Durante la estancia de Ehrenfest en Gotinga parecen estar escritas dos anotaciones de sus cuadernos personales que rezan así [72]:

Generalización de $W(\varepsilon)d\varepsilon = A\mathrm{e}^{-\frac{N}{R\theta}\chi(\varepsilon)}d\varepsilon$ en la teoría cuántica

y

Calor específico de las moléculas rotatorias según la teoría cuántica

[66] Entrevista de Heilbron a Fokker, 1 de abril, 1963. Trascripción en *AHQP*, microf. AHQP/OHI-2.
[67] Carta de Fokker a Ehrenfest, 24 de diciembre, 1912. En *EA*, microf. AHQP/EHR-20, section 4.
[68] Carta de Einstein a Ehrenfest, 20/24 de diciembre, 1912. En KLEIN *et al.* (1993), 508-509.
[69] Anotación 891, 26 de marzo, 1913, ENB:1-17. En *EA*, microf. AHQP/EHR-3,
[70] Anotación 984, 16 de abril, 1913, ENB:1-17. En *ibíd.*
[71] PLANCK *et al.* (1914).
[72] Anotaciones 988 y 999, finales de abril, 1913, ENB:1-17. En *EA*, microf. AHQP/EHR-3.

Esta última está acompañada de un esbozo de lo que viene a ser nuestra *fig.* 3.4 (b) (*cfr. pág.* 178). Ehrenfest también dejó constancia, presumiblemente en Gotinga, de que Debye había considerado en su charla el punto cero de energía[73].

Al consultar las actas de este congreso, observamos que el punto cero de energía aparece, aunque sea de pasada, en casi todas las comunicaciones. Debye, efectivamente, lo cita, y con este propósito menciona también el trabajo de Einstein y Stern. Kamerlingh-Onnes y Keesom presentan una breve ponencia en la que pretenden emular el resultado de Einstein y Stern pero en el caso de un gas monoatómico, privilegiando en sus conclusiones los cálculos que suponían un punto cero de energía de cuantía, en este caso, $h\nu/4$[74]. Sommerfeld y Planck también se refieren a dicha hipótesis[75].

Lo oído en este congreso pudo ser el incentivo decisivo que llevó a Ehrenfest a escribir su artículo, pues fue a la vuelta a Leiden cuando elaboró, prácticamente de un tirón, sus cálculos del calor específico del hidrógeno[76]. El día 4 de junio, enviado ya el manuscrito, escribía en su cuaderno[77]: "Cálculo del calor específico de los gases ideales según la teoría $h\nu/2$". Quizá pensó en repetir lo hecho con el trabajo de Einstein y Stern, pero ahora para deslegitimar el pretendido argumento que en favor de la hipótesis del punto cero esgrimieron en la *Gaswoche* sus colegas Kamerlingh-Onnes y Keesom.

Fue el lunes de Pascua de 1913 cuando Ehrenfest empezó a preparar su contribución, planteando de entrada la igualdad[78]

$$\frac{L\nu^2}{2} = n\frac{h\nu}{2} \quad , \tag{3.33}$$

y realizando los cálculos de forma prácticamente seguida hasta el final, sin dar aparentemente demasiados rodeos. El 22 de mayo parece que ya había concluido la tarea (el artículo consta como recibido en la sede de la Sociedad Alemana de Física el día 27), pues compara el momento de inercia obtenido con el presentado por Einstein y Stern[79],

---

[73] Entrada de finales de abril de 1913, ENB:4-15. En *EA*, microf. AHQP/EHR-12.
[74] PLANCK *et al.* (1914), 19 y 193-194.
[75] *Ibíd.*, 6, 14 y 138-139.
[76] Anotaciones 995 a 1000, mayo, 1913, ENB:1-17. En *EA*, microf. AHQP/EHR-3.
[77] Anotación 1001, 4 de junio, 1913, ENB:1-17. En *ibíd.*
[78] Anotación 995, principios de mayo, 1913, ENB:1-17. En *ibíd.*
[79] Anotación 1000, 22 de mayo, 1913, ENB:1-17. En *ibíd.*

$$L = 0{,}69 \cdot 10^{-40} \qquad \text{frente a} \qquad L = 0{,}14 \cdot 10^{-40} \quad .$$

Esa misma jornada envió una carta a Joffé (quien, el mismo día 22, se examinaba en Rusia para optar al título de *Magister*) en que le daba cuenta de los resultados obtenidos. En ella, Ehrenfest insiste en el revés asestado al punto cero[80]. Le explica a su amigo esta "menudencia", obtenida —según Ehrenfest— por una vía "puramente calculística" pero "entretenida". Escribe[81]:

> Es interesante, porque se puede conseguir ¡*sin* introducir la «energía del cero absoluto»! Y es que Einstein obtuvo su curva con un cálculo no del todo correcto, por lo cual acudió a esta «energía del cero absoluto», obteniendo de nuevo por una vía no muy correcta la forma de curva del tipo [dibuja la asíntota horizontal]. ¡Aquí, en cambio, se llega a un cálculo absolutamente correcto sin emplear la «energía del cero absoluto»!

También explica a Joffé –y esto no lo dice en la publicación– que concibe este cálculo como "una aplicación simplísima" de sus "consideraciones sobre $h\nu/2$" respecto a los valores permitidos de la energía cinética[82].

En los meses siguientes a la publicación de este artículo, y en especial durante la visita que hizo, acompañado de Tatiana, a Einstein en Zurich (donde también se encontraban, entre otros, Stern y Herzfeld), y que duró unas tres o cuatro semanas, reprodujo en sus cuadernos los cálculos publicados pero introduciendo el punto cero[83]. Esto es, haciendo[84]:

$$L\frac{(2\pi\nu)^2}{2} = \left(n + \frac{1}{2}\right)\frac{h\nu}{2} \quad . \tag{3.34}$$

No he podido determinar si estos cálculos los inició antes de ir a Zurich o durante su estancia. Obtiene un momento de inercia que vale justamente el doble del que había obtenido sin suponerle punto cero a la energía de las moléculas diatómicas, resultado en principio irrelevante, dada la indeterminación del valor de L[85]. Pasado el

---

[80] Carta de Ehrenfest a Joffé, 22 de mayo, 1913. En MOSKOVCHENKO & FRENKEL (1990), 118-121.
[81] *Ibíd.*, 121.
[82] *Ibíd.*, 118.
[83] Anotaciones 1003, 1004-1006 y 1007, junio, 1913, ENB:1-17. En *EA*, microf. AHQP/EHR-3. Véase también, respecto a la visita de los Ehrenfest, la carta de Ehrenfest a Joffé, 28 de agosto, 1913. En MOSKOVCHENKO & FRENKEL (1990), 122.
[84] Anotación 1003, 5 de junio, 1913, ENB:1-17. En *EA*, microf. AHQP/EHR-3.
[85] Por ejemplo: anotaciones 1012 a 1026, julio, 1913, ENB:1-17. En *ibíd.*

verano, las variaciones sobre este tema desaparecen, y Ehrenfest se centra más (y esto ya será hacia invierno) en la segunda cuestión guía de sus pesquisas: la interpretación probabilística del segundo principio de la termodinámica.

Durante estas semanas, Ehrenfest y Einstein es muy probable que discutieran precisamente sobre el punto cero de energía, y en especial sobre el radical cambio de actitud de este último. En el segundo congreso Solvay (otoño de 1913), ante la pregunta de un sorprendido Nernst[86]

> Si vous n'admettez plus d'énergie au zéro absolu, le calcul que vous et M. Stern avez donné des chaleurs moléculaires mesurées par Eucken pour l'hydrogène aux basses températures doit évidemment être considéré comme non avenu ?

Einstein, respondió:

> Je dois évidemment me placer à ce point de vue que par là les considérations qui ont conduit à la formule pour l'hydrogène perdent leur fondement.

No sé en qué momento Einstein cambió de opinión, pero según explicaba a Hopf en noviembre de 1913, poco después de publicar el artículo que firmó junto a Stern vio con claridad que el tratamiento era incorrecto, aunque no especifica si era por la inclusión del punto cero o por otros motivos[87]. Lo mismo le comunicó a Ehrenfest, precisamente al escribirle sobre las transformaciones adiabáticas, en noviembre de 1913[88]:

> I hope that we will manage to accomplish something useful together. I cannot get your idea of adiabatic transformations off my mind. This may be our most valuable resource in our state of general hopelessness, especially since the zero-point energy is now as dead as a mouse. Mr. Keesom has badly aggravated its condition, even though he took great pains to improve it.

Supondremos que si Einstein insiste en admitir su rectificación es porque probablemente en verano ya no lo tenía muy claro, pues esta manera de comunicárselo a Ehrenfest parece dar por zanjada una discusión encetada anteriormente. Parece apoyar esta idea una carta que Ehrenfest escribió a Lorentz, estando en Zurich con Einstein (en julio de 1913), y en la que le dice que su anfitrión reniega de su tratamiento de las fluctuaciones presentado en el mencionado artículo[89]. Sin embargo —añade

---

[86] GOLDSCHMIDT (1921) *et al.*, 108.
[87] Carta de Einstein a Hopf, 2 de noviembre, 1913. En KLEIN *et al.* (1993), 562-563.
[88] Carta de Einstein a Ehrenfest, antes del 7 de noviembre, 1913. Versión inglesa en BECK (1995), 359.
[89] Carta de Ehrenfest a Lorentz, 2 de julio, 1913. En *AHQP*, microf. AHQP/LTZ-4.

Ehrenfest— el propio Einstein le ha rogado que informara a Lorentz de este grave defecto de su trabajo sólo verbalmente y no por carta.

Pero la cuestión es más peliaguda de lo que hasta aquí aparenta, pues en una carta que Einstein envió a Ehrenfest en julio del año siguiente, en 1914, el primero parecía reconsiderar la posibilidad de incluir un punto cero de energía en los tratamientos cuánticos. Lo hace en una carta donde le explica el contenido de su nueva contribución a la teoría cuántica (y en la que, por cierto, bautiza la hipótesis adiabática)[90]. Veamos el inicio[91]:

> The hydrogen affair is very interesting. It seems to prove finally that quanta without zero point energy do not conform with experience. The specific heat of heavily compressed gases also clamors for zero point energy. But now we must try it with quanta *and* zero p[oint] energy.

A continuación, le propone a Ehrenfest que rehaga sus cálculos de 1913 del calor específico del hidrógeno, pero incluyendo el punto cero. No tenemos más remedio que suponer que éste no le había comunicado que ya lo había hecho hacía casi un año, obteniendo resultados poco significativos. Einstein es contundente[92]:

> Would you not want to consider this case as well? If it also did not conform with experience, it would get the adiabatic theorem in trouble and surely also quantum theory in general. If you do, write me how the matter stands.

Así que Einstein parecía haber recobrado su confianza en la validez del punto cero, seguramente por las nuevas investigaciones que Sackur había publicado en ese sentido[93]. Más adelante, y tras unas investigaciones que realizará junto a Wander J. de Haas, al parecer, aún reforzará más esta opinión[94].

3.2 Un teorema mecánico de Boltzmann y la teoría de los quanta

En la sesión de la Academia de Amsterdam del 29 de noviembre de 1913, Lorentz presentó una comunicación de Ehrenfest titulada "A mechanical theorem of

[90] Carta de Einstein a Ehrenfest, 8 de julio, 1914. En SCHULMAN *et al.* (1998), 41-42.
[91] *Ibíd.* Versión inglesa en HENTSCHEL (1998), 31.
[92] *Ibíd.*, 42 y 31.
[93] SACKUR (1914). Véase la carta de Einstein a Ehrenfest, 18 de mayo, 1914. En SCHULMANN *et al.* (1998), 20.
[94] Véase la nota editorial "Einstein and Stern on zero-point energy". En KLEIN *et al.* (1995), 270-273.

Boltzmann and its relation to the theory of energy quanta"[95]. Es el primer trabajo dedicado a las transformaciones adiabáticas y su relación con la teoría cuántica.

Sólo lo publicó en las actas de la Academia y —al parecer— en una revista rusa, seguramente la misma en la que también publicó su artículo sobre el calor específico del hidrógeno. A partir de entonces, escarmentado por la poca difusión que tuvo este artículo, cuando enviaba una contribución a las actas de la Academia casi siempre enviaba una copia (o una versión poco modificada) a revistas que tuvieran una audiencia más amplia. Sin embargo, se echa de ver que no estamos ante un artículo especialmente brillante en su redacción, lo que invita a pensar que Ehrenfest no preparó una versión más acabada porque no quiso o no pudo. Recordemos que era un recién llegado a Leiden (esta era su segunda publicación en la revista de Amsterdam) y no debía ser poco el trabajo que tenía. En sus cuadernos de notas tampoco hay rastro de una elaboración muy meditada, al contrario de lo que ocurre, por ejemplo, con la memoria de 1911.

En este artículo, Ehrenfest trata de diseñar una vía de generalización de la hipótesis cuántica de Planck acudiendo a los invariantes adiabáticos. Su feliz ocurrencia, además, brindaba la posibilidad de fundamentar la hipótesis cuántica al establecer un vínculo con la mecánica clásica. Veamos ya el contenido de este trabajo, hito sin duda insoslayable en la sucesión de publicaciones que fueron a dar en la hipótesis adiabática, siguiendo una vez más una división que no presenta Ehrenfest, pero que me resulta más propicia para destacar los puntos que me interesan.

Introducción

El artículo arranca con el siguiente enunciado: si comprimimos de manera reversible y adiabática una cavidad con radiación —negra o no negra— la frecuencia ν_p y la energía E_p de cada uno de los modos propios de vibración variarán de forma que:

$$\delta\left(\frac{E_p}{\nu_p}\right)=0 \quad \left(p=1\ ,2\ ,\dots\ ,\infty\right)\ . \tag{3.35}$$

Esta igualdad es esencial no sólo para una determinación "puramente termodinámica" de la ley del desplazamiento de Wien, sino también para cualquier teoría estadística de la radiación que se precie, pues la ley del desplazamiento no es más que la forma que adopta el segundo principio de la termodinámica en el marco de la radiación térmica.

---

[95] EHRENFEST (1913b).

Como ya había explicado en su larga memoria de 1911 —que cita en esta primera página— esta ley está implícita en la forma de los grados de energía:

$$\frac{\varepsilon}{\nu} = 0, h, 2h, \ldots \tag{3.36}$$

Ehrenfest pone como ejemplo una relación de la forma

$$\frac{\varepsilon}{\nu^2} = 0, h, 2h, \ldots \quad , \tag{3.37}$$

que conduciría a una violación de la ley del desplazamiento, o sea, del segundo principio. El hecho de que esta suposición de Planck —(3.36)— haya sido aplicada, provisionalmente, a nuevos sistemas diferentes del originario, o sea, diferentes de un sistema que oscila sinusoidalmente, suscita dos cuestiones fundamentales[96]:

> 1. Does there continue to exist an adiabatic relation analogous to equation [(3.35)] in the transition of systems vibrating sinusoidally (in which the motion is governed by linear differential equations with constant coefficients) to general systems?
> 2. If so — how can it be applied heuristically, when PLANCK's assumption [(3.36)] is extended to systems vibrating not sinusoidally?

Ehrenfest anticipa las respuestas: para la primera cuestión es afirmativa, como podrá demostrar gracias a un teorema mecánico de Boltzmann y Clausius aplicable a cualquier tipo de movimiento periódico. Para la segunda, reconoce sólo poder responder acudiendo a ejemplos, pues no ha podido superar algunas de las dificultades —la más problemática, planteada por el "prof. Einstein"— con que se ha topado.

Antes ya de entrar en materia, Ehrenfest da réplica de antemano a una más que esperable crítica al espíritu general de su propuesta[97]:

> ... there is not sense –it may be argued– in combining a thesis, which is derived on the premise of the mechanical equations with the antimechanical hypothesis of energy quanta. Answer: WIEN's law holds out the hope to us that results which may be derived from classical mechanics and electrodynamics by the consideration of macroscopic-adiabatic processes, will continue to be valid in the future mechanics of energy quanta.

[96] *Ibíd.* En KLEIN (1959a), 341-342.
[97] *Ibíd.*, 341.

El teorema de Boltzmann-Clausius-Szily

Sean $q_1, q_2, \ldots, q_n$ las coordenadas de un sistema mecánico. Convengamos que la energía potencial Φ depende de las coordenadas q y de otros parámetros que varían lentamente $r_1, r_2, \ldots,$ y que la energía cinética T es una función cuadrática homogénea de las velocidades $\dot{q}$ y contiene en sus coeficientes tanto variables q como parámetros r. Supongamos además que, para unos valores definidos pero arbitrarios de estos parámetros r, todos los movimientos del sistema son periódicos independientemente de la fase inicial $\left(q_1^\circ, \ldots, q_n^\circ; p_1^\circ, \ldots, p_n^\circ\right)$. En general, el valor del periodo dependerá del valor de las r y de las condiciones iniciales.

Alterando de forma infinitamente lenta los parámetros r se puede transformar cada movimiento original A en otro B. Ehrenfest define este tipo de modificación ejercida sobre el sistema como influencia adiabática. Si $\bar{T}_A$ y $\bar{T}_B$ designan el promedio temporal de las energías cinéticas respectivas de estos movimientos, y ν_A y ν_B sus correspondientes frecuencias, puede demostrarse que

$$\left(\frac{\bar{T}}{\nu}\right)_A = \left(\frac{\bar{T}}{\nu}\right)_B \quad . \tag{3.38}$$

Si δ' designa un cambio adiabático infinitesimal y P el periodo inicial,

$$\delta'\left(\frac{\bar{T}}{\nu}\right) = \delta' \int_0^P dt \cdot T = 0 \quad , \tag{3.39}$$

o lo que es lo mismo: "The action calculated over a period remains constant on adiabatic influencing" (por acción, aquí Ehrenfest entiende la integral temporal de la energía cinética)[98]. Esto —continúa Ehrenfest— no es más que un caso especial de la tesis mecánica defendida independientemente por Boltzmann, Clausius, y Szily (el nombre de este último aparece aquí por primera vez), de la que ofrece varias referencias bibliográficas. Si acudimos a una de las referencias, *Vorlesungen über die Prinzipe der Mechanik* de Boltzmann, encontramos, en un capítulo dedicado a establecer analogías entre resultados válidos en determinados sistemas mecánicos y leyes de la teoría cinética del calor, un teorema más general, del que (3.39) sólo es un

[98] *Ibíd.*, 342.

caso particular[99]. En efecto, Boltzmann obtiene, para sistemas con movimientos periódicos que cumplen idénticas propiedades a las establecidas por Ehrenfest:

$$\delta' Q = \frac{2}{P}\delta'\left(P \cdot \bar{T}\right) \quad . \qquad (3.40)$$

Aquí, $\delta' Q$ $-$Boltzmann escribe δ en lugar de $\delta'$$-$ es la diferencia entre la variación infinitesimal de la energía mecánica del sistema (cinética y potencial) y el trabajo efectuado sobre el sistema en un cierto proceso provocado por fuerzas externas. Si, como supone Ehrenfest, el proceso es adiabático, todo el trabajo realizado sobre el sistema se invertirá en modificar su energía mecánica, y entonces (3.40) conduce a (3.39).

Si seguimos leyendo el artículo de Ehrenfest, encontramos las siguientes observaciones:

a. Si el sistema no tiene energía potencial, o si ésta mantiene una razón fija con la energía cinética (como ocurre en los sistemas que vibran sinusoidalmente), además de la relación (3.39), se satisface

$$\delta'\left(\frac{E}{\nu}\right) = 0 \quad , \qquad (3.41)$$

donde *E* es la energía total.

b. Aunque sería deseable generalizar el teorema (3.38) a movimientos no periódicos, de momento esto no parece posible. Así lo infiere Ehrenfest de las primeras investigaciones infructuosas de Boltzmann en este sentido, que se apoyaban "on the untenable hypotheses of ergodes"[100].

c. Para los casos en los que una influencia adiabática conduce a movimientos singulares, esto es, tales que el movimiento original se bifurca en dos o más a lo largo de la transformación, la igualdad (3.39) debe modificarse convenientemente para poder seguir siendo aplicable. Ehrenfest ilustra esta observación con un ejemplo que –según él mismo aclara– le propuso Karl F. Herzfeld. Consiste en un punto que va y viene dentro de un tubo, sin que inicialmente actúe sobre él fuerza ninguna $-$*cfr. fig.* 3.6

---

[99] BOLTZMANN (1922), vol. 2, 162-212.
[100] EHRENFEST (1913b). En KLEIN (1959a), 342.

(a)−. Si a continuación se introduce de forma lenta y progresiva una fuerza repulsiva cuyo centro se sitúa en el punto medio del tubo, llegará un momento en que la energía cinética del punto móvil no bastará para superar la barrera de potencial creada. A partir de entonces, el movimiento sólo tendrá lugar en una mitad del tubo, y se habrá doblado su frecuencia, pues si el campo de fuerzas es de extensión infinitamente pequeña, la energía cinética del punto será la misma que la inicial −*fig.* 3.6 (b)−. El movimiento original se ha quedado así escindido durante la influencia adiabática (hay dos posibles movimientos en los que se transforma el original), y eso hay que tenerlo en cuenta al considerar las magnitudes invariantes.

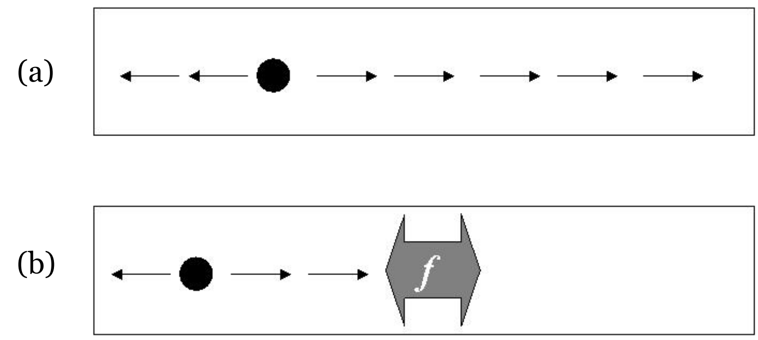


Fig. 3.6. Inicialmente, (a), el punto se mueve en un tubo de longitud L. Posteriormente, (b), se introduce en el esquema una fuerza repulsiva f situada en $L/2$ que, paulatinamente, se irá haciendo más intensa, hasta que el punto no pueda superar la barrera de potencial creada. En ese momento, éste ya sólo se moverá a lo largo de un recorrido $L/2$, que tanto puede ser el de la parte derecha como el de la izquierda. Este dibujo no aparece en el artículo de Ehrenfest.

Ejemplo de aplicación

Hechas las observaciones, Ehrenfest pasa a ilustrar, en un caso concreto, cómo puede utilizarse el teorema anterior para extender la hipótesis de Planck. Se centra en el estudio de un dipolo fijo que puede girar libremente alrededor del eje z. En el movimiento original, hay aplicado un campo muy intenso paralelo al eje x de manera que los dipolos efectúan oscilaciones infinitamente pequeñas; q es el ángulo de rotación −u oscilación−, p el momento conjugado (el momento angular) y ν_0 la frecuencia del movimiento. Ehrenfest continúa: "According to PLANCK's assumption [(3.36)] the image point (q,p) of such a dipole can lie nowhere else in the (q,p)-plane than on certain ellipses which belong to the quantities of energy $0, h\nu_0, 2h\nu_0, \ldots$"[101], y por lo tanto

$$\left(\frac{\bar{T}}{\nu}\right)_0 = 0, \frac{h}{2}, 2\frac{h}{2}, \ldots, n\frac{h}{2}, \ldots \quad , \tag{3.42}$$

ya que, al tratarse de vibraciones sinusoidales, se cumple

$$\bar{T} = \varepsilon/2 \quad .$$

Ehrenfest presenta una figura en la que podemos ver dichas elipses, centradas en los infinitos puntos de equilibrio $p=0$; $q=0, \pm 2\pi, \pm 4\pi, \pm 6\pi, \ldots$

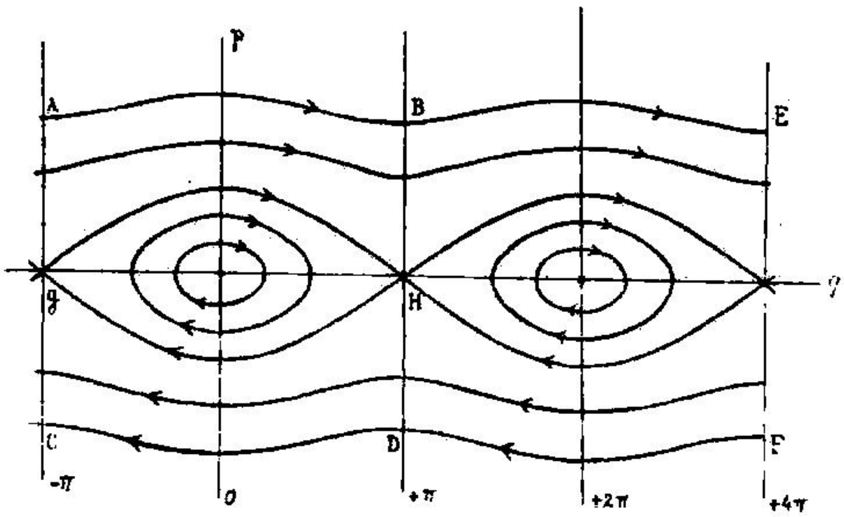


Fig. 3.7. Plano-(q,p). Las elipses de Planck, tras ser influidas adiabáticamente, se convierten en las líneas onduladas situadas simétricamente en la parte superior e inferior del eje q (hay una errata irrelevante: el primer eje por la derecha corresponde a 3π, y no a 4π).

Considérese ahora una influencia adiabática sobre el sistema descrito, con que se modifica de forma infinitamente lenta tanto el campo orientador como el momento de inercia de los dipolos. Mediante un proceso de este tipo es posible tornar las

[101] *Ibíd.*, 343.

oscilaciones infinitesimales en oscilaciones de amplitud finita, e incluso conseguir que el dipolo pase a rotar hacia la derecha o la izquierda. En la *fig.* 3.7 —adjuntada por Ehrenfest— puede observarse esta transición en el plano fásico: desde elipses hasta bandas onduladas, pasando por la curva *gH* (curva que representa el límite entre el movimiento de vibración y el de rotación). Y es que al concebir la transición entre uno y otro tipo de movimientos es inevitable pasar por uno de vibración en el que el dipolo se quede inmóvil al llegar a la máxima amplitud: es un movimiento de periodo ilimitado. Ehrenfest, de momento, no pasa de advertir la singularidad de este punto.

Finalmente, si se elimina el campo, el dipolo rotará de forma uniforme y las zonas permitidas del espacio fásico se convertirán en las bandas de nuestra *fig.* 3.4 (b) —*pág.* 178—. Ehrenfest continúa[102]:

> Hence if we wish to derive the kinetic energy T_1 of the uniform rotation by the aid of the "adiabatic relation" from the mean kinetic energy T_0 of the original oscillatory motion, we must take as corresponding period of time
>
> $$P_1 = \frac{4\pi}{\dot{q}_1} \quad .$$

Seguidamente, muestra cómo obtener la energía cinética del nuevo movimiento a partir del original. Según la expresión de esta última cita, y (3.38) y (3.42)

$$\left(\frac{\bar{T}}{\nu}\right)_1 = \frac{4\pi T_1}{\dot{q}_1} = \left(\frac{\bar{T}}{\nu}\right)_0 = 0, \frac{h}{2}, 2\frac{h}{2}, \cdots n\frac{h}{2}, \cdots \quad , \tag{3.43}$$

y entonces, dado que $T_1 = \frac{p_1 \dot{q}_1}{2}$,

$$p_1 = 0,\ \pm\frac{h}{4\pi},\ \pm 2\frac{h}{4\pi},\ \ldots \pm n\frac{h}{4\pi} \quad . \tag{3.44}$$

Es decir, que para la rotación uniforme el momento angular queda cuantizado. Ehrenfest subraya este resultado con las siguientes palabras[103]:

> *If other values of p were admitted for a uniformly rotating dipole, it would be possible that by reversal of the described adiabatic process sinusoidal*

[102] *Ibíd.*, 344. Ehrenfest remite a la curva *ABE* (*fig.* 3.7), refiriéndose al dipolo que gira uniformemente, pero se trata claramente de un desliz, pues en ese caso *p* tendría que ser constante.
[103] *Ibíd.* 345.

> *vibrations were obtained, with an amount of energy which would come in collision with* PLANCK*'s assumptions* [(3.42)] y [(3.36)].

Ehrenfest advierte en una nota al pie de un resultado incorrecto que se le pasó por alto en su artículo anterior[104]. En un movimiento de rotación se cumple la relación $2\pi\nu = \dot{q}$, pero para equiparar adecuadamente las coordenadas de vibración y las de rotación hay que reducir la frecuencia de ésta en un factor 2, pues una vibración completa *se convierte* en dos rotaciones. Por ello, ahora Ehrenfest escribe $4\pi\nu = \dot{q}$, dando con una cuantización distinta (3.43) a la presentada en el artículo de los calores específicos. Allí, las regiones permitidas eran otras:

$$p_n = \pm n \frac{h}{2\pi} \quad .$$

Pero el procedimiento utilizado, que deja para el final la determinación numérica del momento de inercia, relativiza los efectos de ese error.

La objeción de Einstein

Ehrenfest dedica la parte final del artículo —que es también la menos clara— a exponer una objeción formulada por Einstein, referida al empleo de las transformaciones adiabáticas. Consiste en percatarse de que a priori hay dos procedimientos diferentes y aparentemente equivalentes de calcular la distribución de equilibrio de los dipolos en rotación uniforme a partir de un sistema de dipolos oscilantes, procedimientos que conducen a resultados distintos. En la *fig.* 3.8 los he esquematizado.

Por un lado parece plausible que una vez sabido que las zonas permitidas del espacio fásico en el caso de Planck son elipses, y que a cada una le corresponden dos segmentos de longitud 2π simétricamente colocados en torno al eje q, se puedan hacer corresponder las probabilidades de las unas con las de las otras. Es decir, que si en el caso de Planck las diferentes elipses se consideraban equiprobables, se haga lo mismo con los pares de segmentos. Ehrenfest designa esta suposición *Hipótesis A*. Ésta permite calcular la distribución "más probable" —*distribución A*— de dipolos entre los estados permitidos dictaminados por (3.44). Pero —se pregunta Ehrenfest— "Is this hipotesis inevitable?"[105]

---

[104] *Ibíd.*, 345, nota 1.
[105] *Ibíd.*, 345.

Apliquemos aplica ahora una influencia adiabática sobre los *N* dipolos que vibran sinusoidalmente y cuyos puntos fásicos están distribuidos sobre las elipses de Planck de la manera "más probable". Es decir, que no nos fijemos ahora en la evolución de las regiones permitidas del espacio fásico, sino en los dipolos mismos. La distribución final —*distribución B*— no coincide con la *distribución A*. Así, este segundo procedimiento no parece compatible con la *Hipótesis A* (equiprobabilidad de los segmentos en que se han transformado las elipses de Planck).

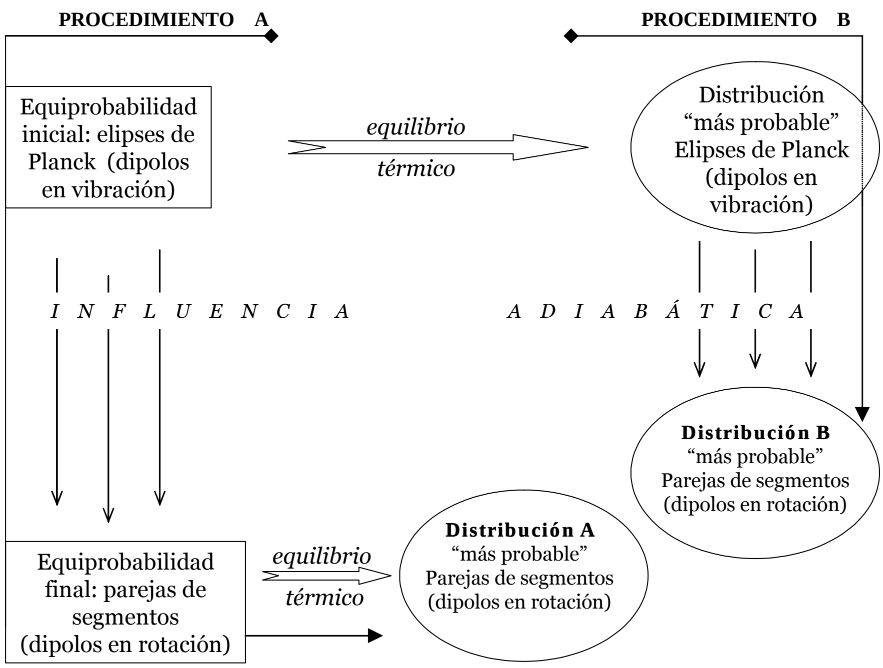


Fig. 3.8. Representación esquemática de las dos formas de obtener la distribución "más probable" para un sistema de dipolos en rotación contrapuestas por Ehrenfest. Con "equilibrio térmico" me refiero al método habitual en mecánica estadística de calcular dicha distribución. Significa el paso de la colectividad microcanónica (sistemas aislados) a canónica (sistemas con la misma temperatura).

Ehrenfest afirma que la llamada *distribución B* no es de equilibrio. Justifica su postura considerando la compresión adiabática de una cavidad con radiación negra. En este proceso la radiación sigue siendo negra, haya o no un catalizador (también llamado *partícula negra*) que permita mejorar el intercambio energético entre la radiación y la materia. Según Ehrenfest, también la distribución de equilibrio de Maxwell permanece si comprimimos de forma infinitamente lenta las paredes de un recipiente que contenga *N* moléculas monoatómicas que, se supone, inicialmente siguen una distribución de Maxwell, ya puedan éstas colisionar entre sí o traspasarse; en ambos casos la presión sólo depende de la energía total y no de cómo se distribuye esta última entre los diferentes grados de libertad. Así, aunque probablemente puedan encontrarse más ejemplos de estados de equilibrio que se convierten en nuevos estados de equilibrio tras ser sometidos a una influencia adiabática, en general eso no tiene por qué ocurrir. Por ejemplo, en el caso de moléculas con más de un átomo o de moléculas monoatómicas sometidas a un campo externo de fuerzas, la distribución final no será de equilibrio. "In an analogous way —concluye Ehrenfest en nota al pie— we can see that a canonical ensemble of gases generally does *not* remain canonical after an «adiabatic influencing» "[106].

3.2.1 Cómo generalizar la hipótesis cuántica

Lo que más llama la atención de esta segunda publicación de Ehrenfest sobre teoría cuántica de 1913 es su extraña estructura. Tras exponer la posible utilidad del teorema de Boltzmann-Clausius-Szily, rehabilitado para la naciente teoría cuántica, Ehrenfest lo enuncia y hace luego algunas observaciones que no se preocupa de relacionar con el ejemplo con el que ilustra cómo aplicarlo en un caso concreto, para acabar con otro comentario, un tanto oscuro, de carácter general.

No estoy de acuerdo con Klein cuando dice, refiriéndose a este artículo: "The short paper which Lorentz communicated on his behalf to the Academy of Amsterdam was in many ways typical of Ehrenfest's way of doing physics, much more so than his last paper had been"[107]. Entre otros argumentos, el biógrafo de Ehrenfest aduce: "The paper raised many more questions than it answered,..."[108]. Pero éste no es tanto un trabajo dedicado a analizar como a proponer una posible vía de generalización siguiendo la pista de un posible nexo entre la *nueva* mecánica y la *vieja*. Ni el cómo afrontar la problemática de los movimientos singulares, ni el cómo dar con una generalización satisfactoria de la versión boltzmanniana del segundo principio, ni el cómo extender su hipótesis a movimientos no periódicos, todos éstos temas que quedan abiertos, son objetivos prioritarios de su artículo. Además, este trabajo no es ni mucho menos un ejemplo de claridad expositiva. Hay que acudir a posteriores publicaciones, de 1916 y 1923, para captar —en la medida de lo posible— alguna de las ideas aquí tan

[106] *Ibíd.*, 346.
[107] KLEIN (1985), 270.
[108] *Ibíd.*

sólo insinuadas por Ehrenfest. En este sentido, el estilo del artículo recuerda más al apartado final de la memoria de 1911, que tuvimos que interpretar con ayuda principalmente de sus anotaciones personales. La claridad de este segundo artículo dista mucho de, por ejemplo, la del análisis de 1905 de la teoría de Planck o de la del grueso de la memoria de 1911[109].

En esta publicación, Ehrenfest diseña un procedimiento para extender la cuantización aplicada por Planck a los resonadores a otros sistemas. La piedra angular de su constructo es un teorema mecánico que proporciona un invariante adiabático para cualquier movimiento periódico, invariante que precisamente es el que Planck sometió a cuantización. De este modo, de cualquier sistema que pueda conectarse adiabáticamente con uno cuya cuantización sea conocida, pueden conocerse los estados permitidos.

Pero, ¿qué había de esto en la memoria de 1911? ¿Qué papel jugaban en ella los invariantes adiabáticos? ¿Y las transformaciones adiabáticas? Volvamos por un momento sobre el artículo de 1911, con la perspectiva que nos da esta nueva contribución de Ehrenfest.

Obviando ahora la catalogación de las características que debe satisfacer la ley de distribución espectral, y centrándonos en el planteamiento estadístico, nos percatamos de que las transformaciones adiabáticas no intervienen en los cálculos hasta después de obtenida –siguiendo los métodos habituales– la distribución 'más probable' $a(\nu,E)$ dada una función peso lo más general posible $\gamma(\nu,E)$. Intervienen de dos maneras:

1. Ehrenfest impone que la variación de la entropía en una compresión adiabática reversible de la cavidad es nula, lo que, según el principio de Boltzmann, viene a ser:

$$\log W - \log W' = 0 \quad . \tag{3.45}$$

Ello implica imponer la invariancia adiabática de la probabilidad y del principio de Boltzmann, principio que el maestro vienés de Ehrenfest había demostrado sólo para gases monoatómicos.

2. Echando mano en este cálculo del invariante adiabático característico del sistema de la cavidad radiante, E_ν/ν, llega a uno de los resultados más importantes de la memoria: la reducción del argumento de la función peso de dos variables (E_ν, ν) a una (E_ν/ν), que es precisamente el invariante adiabático de la cavidad.

[109] EHRENFEST (1905 y 1911).

En 1913, demostrada la necesidad de la discontinuidad de la función peso correspondiente a la cavidad radiante, se propone extenderla a cualquier sistema con movimientos periódicos. La extensión del punto **1** no parece —en principio— representar mayor problema, pues no se trata más que de imponer nuevamente la validez del principio de Boltzmann. Y al obtener la distribución 'más probable' como lo hace en su artículo sobre los calores específicos, presupone de hecho esta validez. En 1913, sobre este primer punto, directamente, Ehrenfest no dice nada. Pero otra cosa muy distinta es la invariancia adiabática de *W*. A tenor de las cartas escritas a Lorentz y Joffé en las que les explicaba su descubrimiento, podemos aventurar por qué apenas dice nada en este artículo sobre esta cuestión[110]. En 1911, la conclusión extraída es, hasta cierto punto, trivial. Si el $\log W$ ha de ser invariante en una influencia adiabática, y si resulta que E_ν/ν es un invariante adiabático, y si tenemos en cuenta además que W depende de la función peso, entonces la función peso ha de depender de ese invariante adiabático. Esquemáticamente, sería algo como esto:

$$\left.\begin{array}{c} \log \mathrm{W} \textit{ tiene que ser invariante adiabático} \\ + \\ \mathrm{W} \textit{ depende de la función peso } \gamma(\nu,\mathrm{E}) \\ + \\ \mathrm{E}_\nu/\nu \textit{ es un invariante adiabático} \end{array}\right\} \Rightarrow \textit{La función peso tiene que depender de } \mathrm{E}_\nu/\nu$$

Visto así, haciendo depender la función peso del invariante adiabático del sistema ya puede darse por satisfecho el principio de Boltzmann.

Esta es la idea que presumiblemente Ehrenfest tenía allá por las navidades de 1912. Su posterior visita a Einstein, quien le planteó una seria objeción a la idea misma de transformación adiabática, le obligó a repensar todo lo referente a este punto **1**. Estimo que es por esto —por las consecuencias que en este aspecto acarreaba la objeción de Einstein— por lo que Ehrenfest limita en esta su segunda publicación sobre teoría cuántica de 1913 las referencias al cumplimiento del segundo principio de la termodinámica a unas alusiones introductorias a la ley del desplazamiento. Cómo, cuándo, y por qué Ehrenfest acometió la tarea de estudiar la vigencia del principio de Boltzmann son cuestiones que consideraré ampliamente en el capítulo siguiente.

Para generalizar el punto **2** hace falta generalizar el invariante E_ν/ν. Ese es el resultado que le proporciona el teorema mecánico de Boltzmann-Clausius-Szily:

---

[110] Carta de Ehrenfest a Lorentz, 23 de diciembre, 1912. En *AHQP*, microf. AHQP/LTZ-4. Carta de Ehrenfest a Joffé, 20 de febrero, 1913. En MOSKOVCHENKO & FRENKEL (1990), 113-118.

nuestra expresión (3.38). Conociendo cómo se aplica la cuantización en un movimiento origen A sólo necesitamos saber la frecuencia del movimiento destino B para obtener —siempre que sea posible conectar ambos movimientos por medio de una transformación adiabática— qué valores de la energía cinética media de este movimiento B están permitidos y cuáles prohibidos. En los casos en los que la energía cinética y la potencial mantengan una proporción constante, la cuantización de la primera conduce directamente a la cuantización de la energía total. Esta es la hipótesis de Ehrenfest. Hipótesis tácita y no explícita en un trabajo en el que no aparece la expresión "hipótesis adiabática". Será Einstein quien la dé a conocer por primera vez en 1914.

En el artículo, Ehrenfest ejemplifica este método de cuantización que su hipótesis permite desarrollar aplicándolo a un sistema de dipolos fijos que rotan alrededor de un eje. La transformación propuesta consiste en variar adiabáticamente el campo orientador y el momento de inercia de las moléculas. Observemos que si bien el primero representa un proceso realizable, el segundo es forzosamente imaginario. Estas consideraciones, sin embargo, no afectan en nada al cálculo, que es calcado —salvo en la corrección de la frecuencia del movimiento de rotación— al que había presentado en su anterior artículo sobre los calores específicos.

En definitiva, a diferencia de la memoria de 1911, en la que infería la posible cuantización desde las propiedades de la radiación térmica, ahora Ehrenfest parte ya de la cuantización, o mejor dicho, de la discretización de la función peso estadístico. En 1911 trabajaba con la variable E_ν/ν, y no acudía al espacio fásico. En 1913, en busca ya de una versión general o generalizable de la hipótesis cuántica, Ehrenfest acude al espacio de las fases. Una de las novedades del tratamiento de Ehrenfest consistió en utilizar no la coordenada de posición, sino el ángulo de rotación. Aunque pueda parecer anecdótico a primera vista, abstraer la pareja (q,p) del sistema de osciladores, de manera que pueda representar otro par de variables canónicas, ya implica ciertamente la adopción de un planteamiento general en absoluto inmediato en relación a qué magnitud hay que cuantizar y cómo.

3.2.2 Cuestiones abiertas

En su presentación ante los académicos, Ehrenfest señaló tres cuestiones en las que no había profundizado, pero que merecen ser estudiadas con atención. Sólo encontramos una de ellas en las cartas escritas meses atrás a Lorentz y Joffé. Se trata de la carencia de una alternativa para generalizar el resultado a movimientos no periódicos. En noviembre de 1913, Ehrenfest no parece haber avanzado en ese terreno.

En comparación con los primeros desvelos con que se topó en las navidades de 1912, las otras dos cuestiones representan las únicas novedades llamativas de la publicación. Ello nos vuelve a llevar a la cuestión del lapso de tiempo que Ehrenfest dejó que transcurriera antes de publicar su descubrimiento. Klein ve en esta demora una medida cautelar: dejar pasar un tiempo prudencial para desvanecer las posibles dudas sobre lo acertado de su hipótesis, periodo durante el cual Ehrenfest aplicó el teorema adiabático, a modo de ensayo, al sistema del gas diatómico[111]:

> He did not rush into print with these ideas; what seemed so clear might, after all, not be correct. What he needs was a test case, a suitable physical problem on which he could try out his ideas...

(el "test case" al que se refiere Klein es la aplicación al cálculo del calor específico del hidrógeno). Pero, ¿explica esto que tras la aparición del artículo de los gases diatómicos, en mayo de 1913, pasaran cinco meses hasta la publicación de la primera versión de la hipótesis adiabática? Además, se deduce de lo que escribió el propio Ehrenfest que el cómo aplicar el invariante generalizado para extender la hipótesis de Planck era una de las dos cuestiones centrales de su investigación. En todo caso, el planteamiento de Klein presupone una equivalencia entre lo conseguido por Ehrenfest en diciembre de 1912 y lo escrito en noviembre de 1913 que no es del todo exacta.

La primera diferencia la constituye la observación *c*, en la que aparecen los *movimientos singulares*. Éstos, tienen lugar cuando durante el proceso adiabático el movimiento original se bifurca en dos o más movimientos diferentes, y como ocurre en el movimiento límite entre los movimientos vibratorios y rotatorios (*cfr*. curva *gH* de la *fig*. 3.7/*pág*. 203). La singularidad de este último viene dada porque a partir de él las oscilaciones pueden tornarse en rotaciones en uno u otro sentido, siendo ambas posibilidades compatibles con el proceso propuesto.

Pero el artículo es especialmente oscuro en lo que respecta a esta cuestión. Ehrenfest corrige el valor de la frecuencia de los rotores para establecer una correcta equiparación de los periodos de vibración (los dipolos pasan en un periodo dos veces por el mismo ángulo) y rotación (sólo pasa una vez). Está claro entonces que en mayo de 1913 Ehrenfest no había reparado en esto, pues utilizó la frecuencia de rotación corriente. Klein escribe, refiriéndose al artículo de noviembre: "Ehrenfest could not handle this question, but he could point to the source of the trouble, and illustrate it on the phase diagram"[112]. Pero la relación entre el periodo de rotación y la degeneración

[111] KLEIN (1985), 264-265.
[112] *Ibíd.*, 271.

—bifurcación del movimiento— que Ehrenfest establece en estos dos artículos de 1913 no es clara, y no se preocupó de relacionar el ejemplo de Herzfeld (partícula en un tubo) con el movimiento singular de los dipolos, ni éste con la rectificación del período de rotación.

De hecho, Ehrenfest no presenta los movimientos singulares como un problema. Sencillamente advierte que cuando aparezcan hay que modificar convenientemente la aplicación del invariante adiabático de Boltzmann-Clausius-Szily, pues en él aparece la frecuencia del movimiento. No dice una palabra sobre el grave problema que apareja el movimiento singular en el caso de los dipolos, pues este movimiento límite entre la vibración y la rotación imposibilita que la transformación sea adiabática, ya que su periodo es ilimitado, y la necesaria lentitud de la influencia se define en relación al periodo del movimiento.

Pero la principal diferencia con la formulación inédita previa a su segundo artículo de 1913 se encuentra en la relación que Ehrenfest pretende establecer con la fundamentación mecánica de la segunda ley de la termodinámica. En el artículo, esta cuestión queda reducida a una referencia pasajera, puesta en la introducción. Ya he explicado en el apartado anterior que Ehrenfest pensaba que el mero hecho de que el argumento de la función peso fuera un invariante adiabático dejaba incólume la analogía mecánica de Boltzmann del segundo principio.

Sin embargo, parece que en algún momento de 1913 cambió el modo en que Ehrenfest veía la relación de los invariantes adiabáticos con el principio de Boltzmann. A mi entender, esto está directamente relacionado con la objeción de Einstein. La *hipótesis A* provee un modo de imponer la equiprobabilidad de las zonas fásicas, y por ende, permite calcular la distribución 'más probable' siguiendo los métodos usuales de la mecánica estadística (*distribución A*). Si, por otro lado, se parte de la distribución 'más probable' inicial, a la que se le aplica una transformación adiabática, la distribución final (*distribución B*) no tiene necesariamente que ser la 'más probable' compatible con las nuevas regiones equiprobables (*distribución A*). Ahora bien, la *distribución B*, generada mediante un proceso adiabático a partir de una distribución de equilibrio, no *puede* violar el segundo principio. No obstante, la *distribución A*, que tampoco viola el segundo principio, es la de equilibrio, pues se ha obtenido según el procedimiento usual de la mecánica estadística. No queda más remedio que admitir que hay distribuciones *compatibles* con el segundo principio que no son, en un sentido mecánico-estadístico, las 'más probables'.

Tabla 3.1

Encuentros entre Einstein y Ehrenfest hasta 1916.

Visita de Ehrenfest a Einstein	Praga	*enero 1912*
Visita de Ehrenfest a Einstein	Zurich	*junio/julio 1913*
Visita de Einstein a Ehrenfest	Leiden	*23-29 marzo 1914*
Visita de Ehrenfest a Einstein	Berlín	*29-31 mayo 1914*
Visita de Einstein a Ehrenfest	Leiden	*setiembre/octubre 1916*

Podemos aventurar que esta distinción, no explicitada en el primer artículo de Ehrenfest de 1913, e inexistente todavía en las cartas y cuadernos de notas de esa época, se gestó en los debates que mantuvo con Einstein a lo largo de ese año. De hecho, Einstein y Ehrenfest estrecharon por aquel entonces los lazos de una amistad que había nacido poco después de su primer encuentro, en Praga, cuando Ehrenfest visitó a su colega, en el curso de su viaje en busca de trabajo[113].

Al examinar la correspondencia entre ambos comprobamos que siempre que hubiera la posibilidad, trataban de emplazarse para mantener discusiones de viva voz. Y la hubo (*cfr.* tabla 3.1)[114]. Estando Einstein ya instalado en Zurich, Paul y Tatiana pasaron allí varias semanas en verano de 1913. También Einstein viajó a Leiden, a finales de marzo de 1914 y en setiembre de 1916 (recordemos que Ehrenfest ocupó su nuevo puesto en Leiden a finales de 1912, y que Einstein hizo lo propio en Berlín en marzo de 1914). Dentro del periodo que consideramos, Ehrenfest, esta vez solo, hizo aún otra visita a su colega poco tiempo después de que éste se hubiera mudado a Berlín. Veremos en el capítulo siguiente que en la primavera de 1914, cuando se visitaron mutuamente en un corto lapso de tiempo, la correspondencia es también más abundante (en verano de 1914 estalló la Primera Guerra Mundial, lo que lógicamente

---

[113] Véase EINSTEIN (1950), 236–237.
[114] Véase KLEIN (1985), 293-323.

dificultó la comunicación entre nuestros protagonistas). Las cartas que he podido consultar contienen cuestiones y discusiones que prácticamente siempre terminan en punta, y que supongo que debieron acabar de dirimirse en posteriores encuentros.

Es más que probable que durante la estancia de los Ehrenfest en Zurich en verano de 1913 Einstein planteara su objeción. La primera referencia de Einstein a las transformaciones adiabáticas la he encontrado en una carta que data del 7 de noviembre de 1913, antes de que pudiera haber leído el segundo artículo de Ehrenfest de 1913, pues éste lo presentó en Amsterdam en la sesión de la Academia del 29 de noviembre[115]. También las escasísimas referencias de Ehrenfest a esta cuestión en sus cuadernos son posteriores a la visita a Einstein. Por ejemplo[116]:

> 1. Mediante una influencia adiabática, las regiones posibles se convierten en posibles.
>
> ...
>
> 4. La distribución canónica no se convierte en canónica.

Pero no llega a desarrollar demasiado estas cuestiones, al menos en sus cuadernos. Antes de la presentación de la comunicación, en noviembre, Ehrenfest no hizo apenas nuevas anotaciones al respecto. En octubre, encontramos una tentativa fallida de tratar la objeción de Einstein, en la que plantea una transformación adiabática de la distribución energética más probable obtenida para las moléculas diatómicas[117]. A fecha 30 de octubre (un mes antes de su publicación) encontramos[118]:

$$\delta'\left(\frac{\overline{T}}{\nu}\right) = 0 \quad \text{para la Academia de Amsterdam}$$

Anotación que no va seguida de nuevos desarrollos o reformulaciones de estas cuestiones.

Meses después, en abril de 1914, Einstein y Ehrenfest emprenderán una discusión en la que el primero insistirá en la idea de que la transformación adiabática de una distribución de equilibrio no garantiza una nueva distribución de equilibrio. Esta vez, el sistema escogido es una carga sometida a la acción de un campo magnético que sigue una trayectoria circular, y cuyas frecuencias de rotación permitidas varían en función del acercamiento del imán responsable del campo. Este debate puso de

---

[115] Carta de Einstein a Ehrenfest, antes del 7 de noviembre, 1913. En KLEIN *et al.* (1993), 564.

[116] Anotación 1008, 9 de julio, 1913, ENB:1-17. En *EA*, microf. AHQP/EHR-3.

[117] Anotación 1043, finales de octubre, 1913, ENB:1-17. En *ibíd.*

[118] Entrada del 30 de octubre de 1913, ENB:4-15. En *EA*, microf. AHQP/EHR-12.

manifiesto que Einstein había entendido de forma superficial los contenidos de la memoria de Ehrenfest de 1911. Por ello, éste tratará de hacerle ver las implicaciones de su hipótesis exponiéndole las propiedades de la función peso. Pero prefiero analizar detalladamente esta serie de cartas en el siguiente capítulo, pues lo que en ellas se dice está directamente relacionado con sendas publicaciones de Einstein y Ehrenfest de 1914[119].

3.3 Impacto de estas contribuciones de Ehrenfest

La fundamentación adiabática de las reglas de cuantización la iniciará Ehrenfest en 1916, la seguirá Burgers en 1917 y la culminará Bohr en 1918[120]. Antes, a la mayoría de físicos que por aquel entonces estaban interesados en la teoría cuántica y su generalización, la contribución de Ehrenfest de 1913 les pasó desapercibida.

La resonancia de estos dos artículos de Ehrenfest de 1913 sólo se pudo oír, según lo que he podido averiguar, en el ámbito del problema de los calores específicos. Su incidencia en las discusiones sobre la idoneidad de introducir un punto de energía cero en las nacientes tentativas de extender la hipótesis cuántica fue aparentemente nula. En esto bien pudo haber influido el hecho de que el propio Einstein descalificara el artículo que había publicado junto a Stern, y al que iba dirigida la crítica de Ehrenfest. Ya vimos como, según recogen las actas del segundo congreso Solvay, en la discusión que tuvo lugar tras la comunicación que von Laue presentó sobre los patrones de interferencia de los rayos X, Einstein no pudo expresar su postura de manera menos ambigua[121]:

> Je dois aussi faire remarquer à ce propos que les arguments que j'ai avancés avec M. Stern en faveur de l'existence d'une énergie au zéro absolu, je ne les considère plus comme valables. En poursuivant plus loin les considérations que nous avons faites à propos de la déduction de la loi du rayonnement de Planck, j'ai en effet trouvé que cette voie, basée sur l'hypothèse de l'énergie au point zéro, conduit à des contradictions.

En esta discusión se habló de la hipótesis del punto cero de energía, y más en concreto de su especial aplicación al estudio de los cuerpos sólidos[122]. Aunque en ella a veces se hace referencia a los resonadores de Planck, sacando a colación el propio Einstein su trabajo con Stern, no hallamos referencia alguna al artículo de Ehrenfest.

---

[119] EHRENFEST (1914) y EINSTEIN (1914).

[120] EHRENFEST (1916a), BURGERS (1917a, 1917b y 1917c) y BOHR (1918a).

[121] GOLDSCHMIDT *et al.* (1921), 108.

[122] *Ibíd.*, 105-108.

Hay que tener presente, de todos modos, que el tema del congreso era la estructura de la materia, y los gases —en beneficio de los sólidos— no fueron objeto de ponencias.

Tampoco se encuentra ninguna referencia al trabajo de Ehrenfest en sendas contribuciones de Eucken y Sackur de 1914, donde –esta vez en el contexto del calor específico de los gases monoatómicos– discuten una vez más la plausibilidad de la energía del punto cero[123]. Más remarcable es esta omisión en el caso de Eucken, pues se inclina a desestimar definitivamente esta consecuencia de la segunda teoría de Planck.

3.3.1 Investigaciones sobre el calor específico de los gases diatómicos

Pero el artículo de Ehrenfest sí se convirtió en una referencia habitual en aquellos trabajos que pretendían contribuir a dilucidar la forma de la curva del calor específico del hidrógeno echando mano para ello de los nuevos supuestos que traía consigo la teoría cuántica.

Sin irse muy lejos en el tiempo, en setiembre de 1913, y antes de la celebración del segundo congreso Solvay, salió publicado en *Annalen* un trabajo firmado por Erik Holm, en el que su autor pretendía eliminar la anomalía presente en la curva de Ehrenfest (*cfr. fig.* 3.3/ *pág.* 176)[124]. El planteamiento de Holm consistía en aplicar la segunda teoría de Planck, no como lo habían hecho Einstein y Stern, quienes prácticamente se habían limitado a usar la nueva fórmula para la energía media de los resonadores, sino acudiendo a su planteamiento fundamental. Holm supone resonadores que pueden tener cualquier valor de la energía, y define las regiones equiprobables en el espacio fásico, que vienen delimitadas por los segmentos que —sigue Holm— definió Ehrenfest cuantizando la frecuencia. Es decir, que reinterpreta la *fig.* 3.4 (b) —*cfr. pág.* 178— de modo que los segmentos ya no indican estados permitidos sino el límite entre las distintas regiones equiprobables (recordemos que la nueva versión de la teoría de Planck no limitaba las energías de los resonadores, sino sólo la cantidad emitida, que había de ser un múltiplo del quantum $h\nu$).

Ciertamente, Holm —cuyo tratamiento conducía a un punto cero de magnitud inferior al supuesto por Einstein y Stern— eliminó la anomalía que aparecía en el resultado de Ehrenfest, y obtuvo una función que aumentaba monótonamente con la temperatura.

---

[123] EUCKEN (1914) y SACKUR (1914).
[124] HOLM (1913).

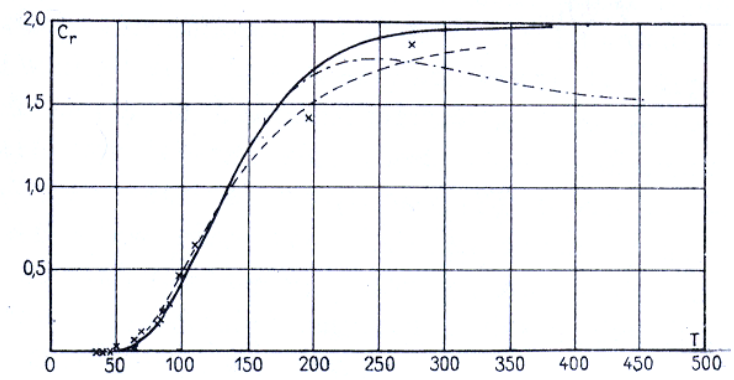


Fig. 3.9. Figura que adjunta Holm. Su curva es la línea continua, siendo las otras dos las de Ehrenfest (con un máximo) y la de Einstein y Stern (siempre creciente). Reparemos en que la curva de Holm se aleja más que las otras de los dos puntos experimentales tomados a las temperaturas más altas.

La curva de Holm parece ajustarse peor a los datos de Eucken que la de Ehrenfest y que la de Einstein y Stern, pero el autor no dice nada al respecto. Es muy probable que, al menos en relación a la contribución de estos últimos, sencillamente considerara el tratamiento estadístico demasiado pedestre como para siquiera concebir su validez.

En enero de 1914, el holandés Fokker mostrará, en un artículo publicado también en *Annalen*, que la distribución energética que se obtiene para unos dipolos inmersos en un campo de radiación de Planck, siguiendo una vía electrodinámica ordinaria, no conduce a buenos resultados[125]. Trata el problema de manera exacta, con cargas y campos electromagnéticos, pero al no obtener un resultado satisfactorio, deja la cuestión abierta. Fokker, que en este trabajo menciona que Ehrenfest conectó adiabáticamente el movimiento de los resonadores con el de las moléculas diatómicas, considera el trabajo de éste como una mejora respecto al de Einstein y Stern.

Planck será quién retome la propuesta de Fokker[126]. Había seguido atentamente las publicaciones referentes a esta extensión de la hipótesis cuántica a los gases diatómicos, y de hecho pidió tanto a Ehrenfest como a Fokker sendas justificaciones de lo que habían dado por supuesto en sus trabajos (el uso de los quanta $h\nu/2$ el primero y una generalización de una fórmula de Einstein el segundo)[127]. En este último caso, Planck acabó publicando antes que el propio Fokker la deducción de lo que hoy se conoce como ecuación de Fokker-Planck[128].

---

[125] FOKKER (1914).
[126] PLANCK (1915a y 1915b).
[127] Carta de Planck a Ehrenfest, 28 de diciembre, 1914. en *EA* AHQP/EHR-24, section 7. Véase la entrevista citada en la nota 66 de este capítulo.
[128] PLANCK (1917a).

Y es que parece que el tratamiento de Fokker acabó de convencer a Planck de que había que hallar una nueva teoría electromagnética que diera cuenta de la interacción radiación-materia[129]:

> Así como la investigación de Holm se sirve del método termodinámico, quisiera esbozar aquí brevemente el método electrodinámico, y continuar entonces por mi parte, como Holm lo hiciera con la de Ehrenfest, la exposición de Fokker.

Pero Planck también dedicó otro artículo a mejorar el "método de Holm"[130]. En él, proponía aplicar su nueva hipótesis cuántica al movimiento todo, y no a cada grado de libertad por separado. Aplicando este tratamiento a las moléculas diatómicas, obtuvo una curva que presento en la *fig.* 3.10 —*pág.* 236—. También Planck —como hemos visto— se refería en sus publicaciones al trabajo de Ehrenfest sobre los calores específicos.

Durante los meses previos a la redacción de estos trabajos, Planck mantuvo una nutrida correspondencia con Ehrenfest –de la que se conservan sólo las cartas escritas por el primero– y que muestran el desconocimiento que tenía Planck del artículo de Ehrenfest sobre el teorema mecánico de Boltzmann-Clausius-Szily.

A finales de noviembre de 1914, tras haber estudiado el artículo de Ehrenfest sobre los calores específicos, le escribió una postal solicitándole explicaciones sobre ese punto de vista "más general" en el que se apoyaba la utilización de múltiplos de $h\nu/2$ en lugar de los hasta entonces habituales $h\nu$[131]. Explícitamente le requiere que –si es posible– le indique alguna publicación donde encontrar algo acerca de esta cuestión.

Sólo un mes después, el 22 de diciembre, Planck vuelve a escribir una tarjeta postal, esta vez agradeciendo a Ehrenfest el más que probable envío de una separata de la publicación de la Academia y de otro trabajo suyo que había aparecido en *Physikalische Zeitschrift*[132]. Planck le envía esta contestación a título de rápido agradecimiento, pues admite no haber acabado de entender el planteamiento de Ehrenfest. Además, se permite enviarle un pequeño artículo, que recogía una ponencia suya presentada en la Academia Prusiana, probablemente la del 23 de julio de ese mismo año: "Una formulación modificada de la hipótesis cuántica"[133]. En esta breve publicación, Planck no presenta ningún resultado nuevo. Antes bien, expone el estado de sus reflexiones en torno a las dudas que le suscita su nueva teoría, por ejemplo, en

---

[129] PLANCK (1915a). En PLANCK (1959), vol. 2, 337.
[130] PLANCK (1915b).
[131] Carta de Planck a Ehrenfest, 28 de noviembre, 1914. En *EA* AHQP/EHR-24, section 7.
[132] Carta de Planck a Ehrenfest, 22 de diciembre, 1914. En *ibíd.* Me refiero a EHRENFEST (1913b y 1914).
[133] PLANCK (1914).

relación con el sistema del dipolo en rotación: ¿cómo admitir que éste emite energía de manera discontinua, como él mismo había supuesto en la nueva versión de su teoría del cuerpo negro para los resonadores? Tanto en el artículo como en la postal enviada a Ehrenfest, Planck no ofrece ninguna alternativa clara, y a su colega vienés le promete darle noticias en cuanto llegue a algún resultado más concreto.

El 29 de marzo de 1915 Planck escribe a Ehrenfest una nueva carta donde ya expone claramente cuál va a ser su plan de ataque al problema de los dipolos en rotación[134]. La distribución de energías estacionaria puede obtenerse por dos vías, que obviamente han de conducir a los mismos resultados:

(i) vía termodinámica y
(ii) vía electrodinámica.

Planck se propone no restringir a priori los valores posibles de la energía, sino tratar con regiones elementales de igual probabilidad que vengan delimitadas por ciertos valores energéticos, de acuerdo con su segunda teoría: la absorción es continua —lo que deja sin restringir el contenido energético de los dipolos— pero la emisión sí está cuantizada —lo que sólo asigna probabilidades no nulas de emisión a ciertos valores energéticos—. La deducción termodinámica, que consiste en maximizar la entropía (y que parece que a la sazón ya tenía hecha), Planck prevé publicarla en el homenaje a "Elster und Geitel", y la electrodinámica (aún por pulir) durante el futuro semestre de verano.

Respecto al teorema de Boltzmann-Clausis-Szily Planck apenas comenta nada. Se limita, a lo largo de las cuatro páginas de esta carta, a comentar de pasada que su "hipótesis fundamental" —de Ehrenfest— parece compatible con su propio planteamiento —de Planck—. Por lo que parece, esta carta se cruzó con una enviada por Ehrenfest el 25 de marzo, en la que éste trataba no sólo cuestiones relacionadas con el punto cero y la segunda teoría de Planck, sino también aspectos combinatorios de los quanta. Planck responde[135]:

> Cuando no estaba de acuerdo antes (1911) con el contenido de su nota sobre la deducción combinatoria de la fórmula de radiación, era porque no lo había entendido bien.

[134] Carta de Planck a Ehrenfest, 29 de marzo, 1915. En *EA* AHQP/EHR-24, section 7.
[135] Carta de Planck a Ehrenfest, 30 de marzo, 1915. En *ibíd.*

Quizá Ehrenfest le envió, o el propio Planck leyó, el artículo que Ehrenfest había escrito en colaboración con Kamerlingh-Onnes, y que aclaraba algunos aspectos relativos a las propiedades combinatorias de los quanta que habían quedado turbiamente expuestos en la densa y larga memoria de 1911[136].

Hasta mediados de abril de 1915, Planck no se enteró de que Holm ya había publicado hacía más de un año el tratamiento del sistema de los dipolos con arreglo a su nueva teoría[137]. Así que pospuso la publicación de su versión hasta poder presentar una formulación más general de su extensión de la hipótesis cuántica. Eso fue en noviembre de 1915[138]. Antes, publicó un par de trabajos en los que trataba de proseguir la ruta electrodinámica iniciada por Fokker[139].

El contenido de las últimas cartas de esta serie que se ha conservado en el *Ehrenfest Archive* remite a los trabajos en que Planck presentó su segunda teoría y que, como vimos al estudiar sus cuadernos de notas, Ehrenfest había analizado con cierta profundidad[140]. Pero no he encontrado alusiones a la hipótesis adiabática[141]. Por ejemplo, según deduzco, Ehrenfest expresa su rechazo hacia el punto cero, y Planck le explica que ha probado de sustituir esta hipótesis, sin éxito. Por su parte, Planck reconoce odiar "la discontinuidad de la energía aún más que la discontinuidad de la emisión". No hay entonces ningún tipo de duda de que la propuesta de generalización de Ehrenfest de la hipótesis cuántica no jugó ningún papel en las investigaciones que llevaron a Planck a extender su teoría a sistemas con varios grados de libertad. La falta total de citas al trabajo de Ehrenfest dedicado a las transformaciones adiabáticas (pues sí las hay de la contribución al cálculo del calor específico de los gases diatómicos) en las publicaciones de Planck, creo que refleja perfectamente el poco interés que despertó en el físico alemán esta publicación.

Sommerfeld, que en 1915 y 1916 elaboró la generalización más celebrada de la hipótesis cuántica, tampoco conocía la existencia de este segundo artículo de Ehrenfest de 1913. En este caso fue el propio Ehrenfest quien le escribió en 1916, después de leer sus trabajos, haciéndole notar la buena correspondencia que había entre los resultados de ambos[142]. Su caso es parecido al de Planck, porque sí conocía el artículo de Ehrenfest de los calores específicos. Pero si el primero mostró interés en conocer las hipótesis en

---

[136] EHRENFEST & KAMERLINGH-ONNES (1914).
[137] Carta de Planck a Ehrenfest, 27 de abril, 1915. En *EA* AHQP/EHR-24, section 7. Véase HOLM (1913).
[138] PLANCK (1915c).
[139] PLANCK (1915a y 1915b).
[140] PLANCK (1911b).
[141] Cartas de Planck a Ehrenfest, 23 de mayo, 12 de agosto y 4 de octubre, 1915. En *EA* AHQP/EHR-24, section 7.
[142] Carta de Ehrenfest a Sommerfeld, abril/mayo, 1916. En SOMMERFELD (2000), 555-557.

que se sustentaban a los cálculos de Ehrenfest, no tenemos noticia de que Sommerfeld lo hiciera. En todo caso, en la puesta de largo de sus reglas de cuantización, esto es, en la versión que preparó para *Annalen*, cita, como aplicación sencilla de su propuesta, el "conocido" trabajo de Ehrenfest sobre los calores específicos[143]. Según Sommerfeld, éste daba el fundamento a la teoría de Bohr de las líneas espectrales. Esta última alusión seguramente se refería a la cuantización del momento angular con que a la postre se podía caracterizar tanto la teoría inicial de Bohr como el tratamiento de Ehrenfest. Enseguida pasaré a discutir este punto detenidamente.

También Bjerrum, quien recordemos que había utilizado la expresión (3.19) —cuantización de la energía cinética de rotación— antes que el propio Ehrenfest, citó el artículo de éste sobre los calores específicos en una breve nota dedicada al mismo tema, en 1914[144]. Tras constatar, merced a nuevas medidas espectrales hechas con ácido clorhídrico, la pertinencia de la fórmula

$$\nu = n\frac{h}{8\pi^2 L} \quad , \tag{3.46}$$

cuestiona el uso de la expresión (3.16), basada en el uso de quanta de energía de magnitud $h\nu/2$.

Y no sólo en las publicaciones relacionadas con estas medidas se citaba la contribución de Ehrenfest. También en los cursos avanzados. Así parecen indicarlo los apuntes sobre teoría cuántica que Debye preparó para impartir sus clases durante el semestre de invierno de 1914-1915 en la Universidad de Gotinga[145]. En el capítulo VI, dedica un párrafo a la "Energía de rotación de las moléculas de un gas", donde aparecen citados los trabajos de Einstein y Stern, el de Ehrenfest, el de Holm, y el de Fokker (el de Planck aún no se había publicado). En el caso de Ehrenfest, Debye no detalla los cálculos porque prefiere seguir su propia generalización de la hipótesis cuántica, con la que obtiene la misma curva (*cfr. fig.* 3.3/ *pág.* 176).

Aún hemos de ver otra contribución más al problema de los calores específicos de los gases diatómicos donde aparece citado el primer artículo de Ehrenfest de 1913. Se trata de un trabajo de Bohr de 1916, inédito hasta 1921[146]. Es el primer intento de reformulación de la teoría cuántica del átomo que había presentado en 1913, ante la cual sus colegas no habían permanecido, en general, indiferentes[147]. Tanto la

---

143 SOMMERFELD (1916a). En SOMMERFELD (1968), vol. 3, 182.
144 BJERRUM (1914).
145 *P. Debye lectures on quantum theory. Quantentheorie*, 17. En *AHQP*, microf. AHQP-24.
146 BOHR (1916).
147 BOHR (1913).

coincidencia en el año como la efectiva cuantización del momento angular que puede hallarse tanto en esta contribución de Bohr como en las de Ehrenfest, nos obligan a estudiar la posible conexión que pudo haber entre ambas.

3.3.2 La hipótesis cuántica de Bohr de 1913

En efecto, no hay duda de que al considerar los avatares de la teoría cuántica que tuvieron lugar en los meses cercanos a la publicación de estos dos artículos de Ehrenfest de 1913, hay que parar mientes en la aparición de la famosa trilogía de Bohr "On the constitution of atoms and molecules"[148]. Este hito en la historia de la génesis cuántica marca un cambio de orientación en su desarrollo.

El modelo atómico de Bohr ha sido objeto de numerosísimos estudios historiográficos, por lo cual me permitiré traer a recordación aquí sólo las suposiciones fundamentales de aquella primera versión aparecida en tres partes en las páginas de *Philosophical Magazine*[149].

Bohr quería modificar el modelo atómico de Rutherford introduciendo algunas de las recientes alteraciones que había sufrido la teoría de la radiación, para así fundamentar "a basis for a theory of the constitution of atoms"[150]. Introduce esas alteraciones en el submundo atómico estableciendo, primero, que los átomos sólo pueden hallarse en los denominados estados estacionarios. Así, elimina una grandísima parte de los estados mecánicos posibles y prescribe, en lo que a las transiciones entre estados estacionarios se refiere[151]:

> (1) That the dynamical equilibrium of the systems in the stationary states can be discussed by help of the ordinary mechanics, while the passing of the systems between different stationary states cannot be treated on that basis.
>
> (2) That the latter process is followed by the emission of a *homogeneus* radiation, for which the relation between the frequency and the amount of energy emitted is the one given by Planck's theory.

[148] *Ibíd.*
[149] Véase, por ejemplo, HEILBRON & KUHN (1969), DARRIGOL (1992), 79-284, y JAMMER (1966), 79-88, así como la *Introduction* al segundo volumen de los *Collected works* de Bohr, en HOYER (1981), 103-134.
[150] BOHR (1913). En HOYER (1981), 162-163.
[151] *Ibíd.*, 167.

Para determinar cuáles son los estados permitidos, Bohr propone restringir los posibles valores del momento angular[152]:

> …that the angular momentum of the electron round the nucleus in a stationary state of the system is equal to an entire multiple of a universal value, independent of the charge on the nucleus.

Pero veamos, con un poco más en detalle, cómo Bohr llega a dicha cuantización. Tras postular que en un estado estacionario no hay pérdidas de energía por radiación, escribe la expresión para la frecuencia ω de la órbita descrita por los electrones, que ha obtenido con archiconocidos resultados de la mecánica:

$$\omega = \frac{\sqrt{2}}{\pi}\frac{W^{3/2}}{eE\sqrt{m}} \tag{3.47}$$

(E la carga del núcleo; e es la del electrón en valor absoluto, W la energía necesaria para llevarlo infinitamente lejos del núcleo y m su masa). Tras argumentar brevemente la inconveniencia de la electrodinámica clásica para dar cuenta de su modelo atómico, Bohr recurre a la teoría de la radiación de Planck[153]:

> Now the essential point in Planck's theory of radiation is that the energy radiation from an atomic system does not take place in the continuous way assumed in the ordinary electrodynamics, but that it, on the contrary, takes place in distinctly separated emissions, the amount of energy radiated out from an atomic vibrator of frequency ν in a single emission being equal to $\tau h\nu$ where τ is an entire number, and h is a universal constant.

Para determinar la energía de un electrón ligado a un núcleo positivo, Bohr imagina el proceso en el que aquél pasa de estar a una gran distancia de éste (esto es, cuando no hay energía de interacción) y sin velocidad relativa, a instalarse en una órbita estable alrededor del núcleo. Supone que esta órbita es circular, e introduce la hipótesis de Planck al imponer que en este proceso de ligamiento del electrón se emite una radiación homogénea de frecuencia ν, que es la mitad de la frecuencia ω de revolución del electrón en la órbita final. La cantidad de energía emitida es $\tau h\nu$. De esta manera, ν es una especie de frecuencia promedio entre la inicial (nula) y la final. Según lo dicho la energía emitida es:

---

[152] *Ibíd.*, 175.
[153] *Ibíd.*, 164.

$$W = \tau h \frac{\omega}{2} \qquad (\tau \text{ es un número entero}), \tag{3.48}$$

y al tener en cuenta la expresión (3.47) para la frecuencia, queda:

$$W = \frac{2\pi^2 m e^2 E^2}{\tau^2 h^2} \quad . \tag{3.49}$$

Unas páginas después presenta una posible interpretación sencilla de este resultado, advirtiendo que en ningún caso debe entenderse como una justificación rigurosa de los cálculos que presenta. Siendo el momento angular de un electrón que sigue una órbita circular

$$M = \frac{1}{\pi} \frac{T}{\omega} \quad , \tag{3.50}$$

(T es la energía cinética) y dado que para órbitas circulares T coincide con W, con (3.49) y (3.50) se tiene que:

$$M = \tau M_{\text{o}} \quad , \tag{3.51}$$

donde

$$M_{\text{o}} = \frac{h}{2\pi} \quad . \tag{3.52}$$

La cuantización de la energía de los electrones atómicos que viene dada por la expresión (3.48) es idéntica a la aplicada por Ehrenfest a las moléculas diatómicas (3.18). También llama la atención la expresión (3.50), en la que reconocemos el invariante adiabático que proporciona el teorema mecánico de Boltzmann-Clausius-Szily. Sin embargo, Ehrenfest nunca escribió que tuviera intención de cuantizar el momento angular de la molécula, sino que aplicó la cuantización a la energía cinética de la molécula y, como vimos con más detalle al comentar su segunda publicación al respecto de 1913, no rehuyó apostar por una fundamentación mecánica –por paradójico que pareciera– de los nuevos supuestos a que obligaba la teoría de los quanta.

Por otro lado, no parece que hubiera habido ningún tipo de influencia mutua entre las investigaciones de Bohr y Ehrenfest. Al enviar Ehrenfest su manuscrito a la

Sociedad Alemana de Física, a finales de mayo, la primera parte de la trilogía de Bohr aún no se había publicado (apareció en julio). El danés, por su parte, firmó su trabajo con fecha 5 de abril, antes incluso de que Ehrenfest redactara su trabajo. Las otras dos entregas de "On the constitution of atoms and molecules", aparecidas en los números de setiembre y noviembre de *Philosophical Magazine*, no contienen referencia alguna al primer artículo de Ehrenfest de 1913. El segundo, presentado en la Academia de Amsterdam el 29 de noviembre, no contiene tampoco referencia alguna a los trabajos de Bohr[154].

Pero es que además, resulta que a Ehrenfest no le gustó demasiado lo publicado por su colega. Así se lo confesaba a Lorentz en verano de ese mismo año[155]:

> El trabajo de Bohr sobre la teoría cuántica de la fórmula de Balmer (phil. mag.) me ha sumido en la desesperación. Si esta ruta llega al objetivo habré de renunciar a mis quehaceres en Física.

También leemos en una carta de esa misma época enviada a Joffé[156]:

> El trabajo de Bohr "Consecuencias mecánico-cuánticas de la ley de Balmer" (*sic*) (Phil. Mag.) me desespera: si la fórmula de Balmer se puede obtener *de esa forma*, debo arrojar toda la física a la basura (y a mí mismo...)

Que los éxitos posteriores del modelo de Bohr no hicieron cambiar sustancialmente la opinión de Ehrenfest, al menos durante unos años, lo prueba una carta que escribió a Sommerfeld para felicitarlo por sus logros en la extensión de la teoría espectral de Bohr, allá por 1916[157]:

> Even though I consider it horrible that this success will help the preliminary, but still monstrous, Bohr model on to new triumphs, I nevertheless heartily wish physics at Munich further successes along this path!

El primer contacto entre Ehrenfest y Bohr fue por carta, en mayo de 1918, y no se conocieron personalmente hasta el año siguiente en Leiden. Ehrenfest necesitará aún un tiempo para apreciar las ideas del danés, y no nos debe extrañar que no hiciera ninguna referencia a ellos unos meses después de escribir estas cartas. En 1916

[154] EHRENFEST (1913b).
[155] Carta de Ehrenfest a Lorentz, 25 de agosto, 1913. En *AHQP*, microf. AHQP/LTZ-4.
[156] Carta de Ehrenfest a Joffé, 28 de agosto, 1913. En MOSKOVCHENKO & FRENKEL (1990), 122.
[157] Carta de Ehrenfest a Sommerfeld, mayo, 1916. Versión inglesa en KLEIN (1985), 286.

Ehrenfest sí aludirá en un artículo sobre la hipótesis adiabática a la hipótesis cuántica de Bohr, nombrándola junto a las de Planck, Debye y Sommerfeld[158].

Sin embargo, la desaprobación de sus logros respectivos no era una convicción recíproca. Desde 1916 Bohr ya daba muestras de haber advertido que los resultados obtenidos por Ehrenfest le podrían ser de gran ayuda.

3.3.2.1 La teoría de Bohr de 1916

A finales de 1915, Bohr ya andaba buscando un punto de vista más general para generalizar sus ideas a sistemas con varios grados de libertad. Así le describía a su colega Carl W. Oseen el estado de sus investigaciones en diciembre[159]:

> During the autumn I have also worked quite a bit on the statistical application of the quantum theory, and believe that Planck's simple assumption, that all "possible" states of a system are equally probable, cannot be applied to systems with more than one degree of freedom. If one thus considers a diatomic molecule, it has according to ordinary mechanics two independent rotations, but according to the quantum theory one must assume that the molecule can only rotate with certain definite frequencies equal to $n\,\nu_0$, where ν_0 is a constant and n is an integral number; this gives, in a way, only one possible variation, but, on the other hand, one must assume that the probability that the molecule rotates with such a frequency is proportional to n. For systems with three identical degrees of freedom the probability is proportional to n^2. Such a consideration gives a simple explanation of the mysterious zero-point energy and, *when applied to the hydrogen molecule an agreement with the experiments on specific heat, which is far better than that obtained by Ehrenfest on the assumption of 2 independent rotations*. The calculation yields a value for the moment of inertia of the hydrogen molecule, which is rather close to the one that follows directly from my calculation of the size of the molecule. It is also possible in this way to obtain a complete correspondence with Bjerrum's theory of the structure of ultrared absorption lines.

Así que Bohr también utilizó el sistema del gas diatómico para ensayar una generalización de la hipótesis cuántica a sistemas con varios grados de libertad. Observemos de paso que parece considerar la curva obtenida por Ehrenfest como el mejor resultado hasta el momento. Continúa la carta anunciando a su amigo su firme

---

[158] EHRENFEST (1916a). En KLEIN (1959a), 380.

[159] Carta de Bohr a Oseen, 20 de diciembre, 1915. Versión inglesa en HOYER (1981), 566-568. Cursivas mías.

intención de confeccionar un artículo dedicado a los fundamentos de la teoría cuántica[160]:

> I have thought quite a bit about the general foundation of the quantum theory; but I have been so busy with lectures during this autumn that I have not been able to complete anything, but now I am looking forward to the Christmas holiday for trying to better collect my thoughts.

Alrededor de marzo de 1916, Bohr envió a la redacción de *Philosophical Magazine* un trabajo en el que se proponía sentar unas bases más firmes para su teoría, restringida hasta entonces a movimientos periódicos. Cuando estaba ya en proceso de publicación, a punto de salir en el número de abril, llegaron al escritorio de Bohr los nuevos trabajos de Sommerfeld. Al parecer, el danés trató de reformular rápidamente sus ideas para incluir las aportaciones del físico alemán. Según le explicaba por carta años más tarde —con motivo precisamente del interés que en Sommerfeld despertó este escrito inédito— fue la fundamentación estadística (o más exactamente, su falta) lo que le impidió acabar de manera rápida una nueva versión[161]:

> Pero cuando llegué a la cuestión estadística, que está tratada en la segunda parte, no podía trabajar con una interpretación satisfactoria para mí. En primer lugar, debido a que, naturalmente, no disponía de los fundamentos racionales que vienen dados por los trabajos de Ehrenfest.

Este artículo se publicó en 1921, en una antología de escritos de Bohr, y por entonces su interés era casi *histórico*. Su título es "On the application of the quantum theory to periodic systems", y en él Bohr muestra tener un conocimiento profundo de los dos trabajos de Ehrenfest sobre teoría cuántica de 1913 (no así del de 1914, como sugiere este fragmento que acabamos de citar). Esto es lo que le contaba a Sommerfeld en la carta de agradecimiento por el envío de sus trabajos[162]:

> I have myself been working a good deal with quantum theory in this winter and had just finished a paper for publication in which I had attempted to show that it was possible to give the theory a logically consistent form covering all the different kinds of applications. In this I had made largely use of Ehrenfest's idea about adiabatic transformations which seems to me very important and

---

[160] *Ibíd.*, 568.
[161] Carta de Bohr a Sommerfeld, 19 de diciembre, 1919. En SOMMERFELD (2004), 69-70.
[162] Carta de Bohr a Sommerfeld, 19 de marzo, 1916. En HOYER (1981), 604.

> fundamental, and I had discussed a great number of different phenomena, also the dispersion.

Vayamos ya a analizar el contenido de esta malograda publicación. El tema que trata principalmente no es tanto la estructura atómica como la propia teoría cuántica. Bohr quiere demostrar que es posible construir una teoría consistente que recoja los diversos fenómenos que poseen la vitola de cuánticos. Estamos pues ante una tentativa de Bohr de dar con unas *reglas de cuantización* más generales que las existentes hasta entonces.

Los estados estacionarios

La suposición fundamental de Bohr reposa en su idea previa sobre la existencia de los estados estacionarios[163]:

> That an atomic system can exist permanently only in certain series of states corresponding with a discontinuous series of values for its energy, and that any change of the energy of the system including absorption and emission of electromagnetic radiation must take place by a transition between two such states. These states are termed “the stationary states” of the system.

Bohr pensó esta contribución como una extensión de la hipótesis original de Planck, descartando los cambios introducidos en su segunda teoría. Aunque ésta última proporcionaba algunos resultados similares a la primera en ciertas aplicaciones estadísticas, Bohr promete mostrar que es posible discriminar entre las dos teorías: “it may be possible to discriminate between the two theories even by means of statistical applications”[164].

La suposición de la existencia de estados estacionarios, continúa Bohr, tiene un claro carácter negativo, es decir, que prescribe la prohibición de infinitos estados (los no estacionarios). Por ello, hay que complementarla con otras suposiciones. Las clarifica con arreglo a tres aspectos, a los que dedica sendos apartados del artículo[165]:

> (1) as to the conditions to be fulfilled in the stationary states, (2) as to the nature of the radiation emitted or absorbed by transitions between different stationary states, and (3) as to the probability of the various stationary states in a distribution of statistical equilibrium.

---

[163] BOHR (1916). En *ibíd.* (1981), 434.
[164] *Ibíd.*, 434.
[165] *Ibíd.*

En el primer apartado, Bohr trata de mostrar cómo es posible obtener una teoría que caracterice los estados estacionarios como estados mecánicamente posibles (y electrodinámicamente imposibles). Para ello conecta mecánicamente los estados estacionarios que difieren sólo en el valor de ciertos parámetros, como por ejemplo podría serlo un campo externo aplicado. Prácticamente de forma directa y sin ambages, Bohr generaliza la hipótesis original de Planck para resonadores

$$E = nh\omega \quad , \tag{3.53}$$

mediante la expresión

$$\frac{\bar{T}}{\omega} = \oint T dt = \frac{1}{2} nh \quad , \tag{3.54}$$

para cualquier sistema que contenga sólo una partícula con un movimiento periódico ($\bar{T}$ es el promedio temporal de la energía cinética T, ω la frecuencia del movimiento, y el signo de integral con un círculo denota integral sobre un período completo). Según Bohr, puede deducirse del principio de Hamilton que en un sistema en el que la frecuencia de vibración es constante, el valor medio de la energía cinética será igual al valor medio de la energía potencial, quedando por tanto ambas cuantizadas de la misma manera. Para sistemas formados por varias partículas, la expresión (3.54) será válida, en principio, para el movimiento periódico de cada una de ellas.

A renglón seguido Bohr justifica la posibilidad de elaborar una teoría cuántica consistente mediante el uso de la condición (3.54), apelando a la relación

$$\delta \bar{W} = 2\omega \delta \left(\frac{\bar{T}}{\omega} \right) \tag{3.55}$$

(W es la energía total). La letra δ denota una pequeña variación de un movimiento periódico. Según el planteamiento de Bohr, esta relación garantiza la validez de la suposición fundamental (existencia de estados estacionarios), pues indica que la energía total W es igual para los estados con igual n y que $\bar{T}/\omega$ es constante ante leves alteraciones del movimiento en que la energía no varíe. Si eso no ocurriera, la teoría estaría obligada a dar cuenta de la emisión y la absorción de radiación en ausencia de transiciones entre estados estacionarios. Reconoce que fue Ehrenfest quien destacó la gran importancia del carácter invariante de $\bar{T}/\omega$ en la teoría cuántica. Este invariante, además[166],

> ... it allows us by varying the external conditions to obtain a continuous transformation through possible states from a stationary state of any periodic system to the state correspoding with the same value of *n* of any other such system containing the same number of moving particles.

Destaca la claridad con la que Bohr formula su propuesta. Su objetivo, a diferencia de Ehrenfest, no es fundamentar la cuantización, y por ello no busca motivos fuera de la misma consistencia de la teoría para explicar por qué estos invariantes han de ser las magnitudes a cuantizar. Así, no hay por ejemplo ningún tipo de referencia a la ley del desplazamiento (ni siquiera junto a la cita a Ehrenfest). Según Bohr lo presenta, esta condición está supeditada a la 'suposición fundamental' (estados estacionarios), pues al ser prácticamente una consecuencia lógica de ella, queda de por sí justificada. Fijémonos, por cierto, que en ningún momento utiliza la palabra 'adiabático', ni para aludir a las transformaciones ni a la invariancia. Bien lejos le debía quedar a Bohr la relación con el segundo principio. Y es esa una de las principales diferencias que, de momento, aparta su formulación de la ehrenfestiana.

El danés presenta algunos sistemas a los que se pueden aplicar sus consideraciones anteriores, ya que pueden construirse a partir del archiestudiado oscilador armónico. El primer caso también nos es conocido[167]:

> ... two mass points of invariable distance rotating round their common centre of gravity; if the two points carry equal and opposite electric charges, we shall call the system an electrical doublet (...) A system of this kind may be expected to show close analogies with diatomic molecules (...)

(He reproducido literalmente este fragmento porque creo que evidencia la gran diferencia de los modos de abordar la cuestión de Bohr y Ehrenfest. Bohr parte de un modelo teórico, y después razona si puede servir para sonsacar algunas propiedades hasta el momento ignotas de las moléculas diatómicas. Ehrenfest nunca delimita claramente esa frontera. En otras palabras, y simplificando como no se debe, Bohr busca modelos de leyes, y Ehrenfest las leyes mismas)

Hay que señalar, aunque sea incidentalmente, que Bohr dedica buena parte de su artículo a comentar la teoría de Bjerrum sobre el efecto de la rotación de las

---

[166] *Ibíd.*, 436.
[167] *Ibíd.*, 437.

moléculas en la estructura de las líneas de absorción. A él le atribuye la prioridad en la utilización de las fórmulas

$$\omega = n\frac{h}{4\pi^2 I} \qquad \text{y} \qquad T = n^2\frac{h^2}{8\pi^2 I} \quad . \tag{3.56}$$

Incluye también un comentario sobre la transformación adiabática propuesta por Ehrenfest para las moléculas diatómicas, cuyo punto de partida era un movimiento oscilatorio (de pequeña amplitud) y cuyo final una rotación uniforme. Bohr aprovecha la singularidad del punto límite entre la vibración y la rotación para poner énfasis en la cautela con que debe aplicarse la cuantización[168]:

> As now in this critical state a single complete vibration of the doublet corresponds with nearly two entire rotations of the system, Ehrenfest concludes that $1/2hn$ in [(3.54)] for rotating doublets must be replaced by $1/4hn$. It does not seem possible, however, in the way indicated to effect a complete transformation of the vibrating system to a freely rotating doublet. In the critical state the frequency of vibration will be infinitely small and the state cannot be reached in a finite time.

Pero no contento con descartar la transformación propuesta por Ehrenfest, propone él mismo un camino exento de puntos singulares:

> A complete transformation, on the other hand, can be simply obtained if originally the axis of the doublet instead of vibrating in a plane containing the axis of the field, executes small rotations in a circular cone the axis of which is parallel to that of the field. If now the field is diminished the vertical angle of this cone will gradually increase until when the field has disappeared the doublet rotates freely round an axis parallel to the field. In this case the correctness of [(3.56)] follows already from the simple principle of conservation of angular momentum.

Así es como supera Bohr una de las dificultades con que Ehrenfest se había topado.

El segundo sistema al que Bohr se refiere es un electrón girando por efecto de la fuerza de Coulomb alrededor de un núcleo positivo. Usa las fórmulas que ya en los trabajos fundacionales de su teoría atómica había deducido. La novedad reside ahora en que ofrece una justificación para aplicar la hipótesis de Planck como lo hizo en 1913: es posible realizar una transformación mecánica desde un oscilador armónico –para el

[168] *Ibíd.*, 438, nota *.

que es válida la suposición de Planck– hasta un electrón girando alrededor de una cierta carga positiva (propone servirse de una redistribución de la carga positiva —inicialmente no concentrada en un punto— o de un campo eléctrico externo al sistema)[169].

Finalmente, se refiere a los sistemas con más de una partícula. En ellos, los de movimiento periódico, más excepcionales, son aquí tan importantes como lo son en el caso de los sistemas monoparticulares. Sin entrar demasiado a fondo, Bohr sugiere que mediante la suposición fundamental y sus consecuencias, podrían entenderse algunos fenómenos que por el momento presentan dificultades interpretativas. Se refiere en particular a los fenómenos de emisión de radiación α y β. Lo que a la sazón, según Bohr, planteaba problemas era que según los conocimientos entonces vigentes estas radiaciones requerían que junto a ellas se emitiera radiación γ. Bohr justifica que si la transición se produce entre y mediante movimientos periódicos, puede tener lugar sin cambio energético alguno (esto es, sin emisión de radiación γ). De este modo, la ausencia de emisiones γ en los procesos radiactivos podría entenderse como una prueba en favor de la cuantización del momento angular electrónico, que debería conservarse en estos procesos.

Esta incursión en la radiactividad lleva a Bohr a otra de las cuestiones con que Ehrenfest se dio de bruces y que en los artículos de 1913 ni tan siquiera llegó a comentar: la versión relativista de (3.54). Bohr la considera imprescindible tras evaluar la velocidad de los electrones. Se limita a incluir la energía cinética relativista[170]:

$$\begin{gathered}\oint \frac{m}{2} v^2 dt = \frac{1}{2} hn \quad , \\ \text{donde } m = m_0 \left(1 - \left(\frac{v}{c}\right)^2\right)^{-\frac{1}{2}} \quad ,\end{gathered} \tag{3.57}$$

pero no se detiene a considerar la invariancia adiabática de esta nueva expresión. Con esto finaliza el primer apartado, dedicado a las condiciones que deben satisfacer los estados estacionarios. En general, en movimientos no periódicos, el tratamiento presentado no puede aplicarse a menos que, mediante una pequeña variación, puedan conectarse con otros periódicos. En ese caso, los valores de la energía y la frecuencia obtenidos mediante la aplicación de (3.54) diferirían muy poco, afirma Bohr, de los

[169] *Ibíd.*, 439-440.
[170] *Ibíd.*, 440.

valores que presenta el sistema real. Esta suposición se halla en íntima relación con la condición de estabilidad que sugiere la teoría presentada[171]:

> ... a periodic motion satisfying [(3.54)] for a given value of *n* is stable if the total energy of the system is smaller than that corresponding to any small variation of the motion which satisfies the same conditions.

Los procesos radiativos

En el segundo apartado Bohr considera la espinosa cuestión de justificar la relación

$$E_{n+1} - E_n = h\nu \quad . \tag{3.58}$$

Según ésta, la frecuencia de la radiación emitida no depende de la frecuencia de rotación de los electrones que han transitado. El estorbo principal para justificarla proviene de que la suposición fundamental impide explicar los procesos de emisión o absorción mediante las leyes ordinarias de la mecánica y la electrodinámica. Pero Bohr advierte que ese tipo de explicaciones sí serán posibles para grandes valores de n, cuando el cociente entre las frecuencias de los estados estacionarios involucrados en la transición sea muy cercano a uno. Convierte este hecho en criterio general de validez de la expresión (3.58). Para grandes valores de n tendremos

$$\frac{dE}{dn} = \omega h \quad . \tag{3.59}$$

Y continúa[172]:

> This relation, however, is an immediate consequence of [(3.54)]. If for a moment we consider *n* in [(3.54)] as a continuous variable, we get from [(3.54)] and [(3.55)] that [(3.59)] holds not only in the limit but quite generally for any value of *n*.

Esto vendría a ser una primera versión del luego célebre principio de correspondencia (aquí sin bautizar). De nuevo, el teorema mecánico de Boltzmann recuperado por Ehrenfest deviene decisivo. En lo que queda de apartado, Bohr comenta la teoría de

---

[171] *Ibíd.*, 442.
[172] *Ibíd.*, 444.

Bjerrum sobre los espectros de absorción y considera el fenómeno de la dispersión, aludiendo en este caso a las recientes teorías de Sommerfeld y Debye; todo ello fuera del campo de nuestro interés aquí.

La cuestión estadística

El tercer apartado presenta aspectos afines a la preocupación de Ehrenfest por dar con los nuevos cimientos que deben sustentar la mecánica estadística, ante la inminente construcción de una nueva teoría cuántica; se titula "On the distribution of statistical equilibrium of the different stationary states of a periodic system". El hecho de que, en mecánica estadística ordinaria, la probabilidad de que el punto fásico representativo de un sistema mecánico se encuentre en un elemento dado de cierta extensión sea proporcional al volumen de éste, no puede aplicarse sin más a los sistemas cuánticos, pues numerosas consecuencias que de ahí se derivan, como por ejemplo el teorema de equipartición, conducen a resultados que no coinciden con las observaciones. Pero Bohr prefiere confrontar esa presuposición de la mecánica estadística ordinaria con la suposición fundamental[173]:

> In a theory based on assumption A [existencia de estados estacionarios] we must seek a new foundation for statistical considerations, since the point representing the state of a system cannot be continuously displaced in the $2r$ dimensional space, but can only be situated on certain $2r$-1 dimensional surfaces.

Dado el desconocimiento vigente de las leyes que rigen las transiciones entre estados, Bohr apela, como criterio único de validez, a que los cálculos conduzcan, en el límite en que la equipartición de la energía se muestra consistente con los experimentos, a los mismos resultados que la mecánica estadística ordinaria. Planck ha respetado este precepto dotando a las elipses que determinan los movimientos permitidos del beneficio de la equiprobabilidad, pues el área encerrada entre dos de ellas consecutivas siempre tiene el valor h. Bohr hace entonces extensiva la suposición de Planck a cualquier movimiento periódico de un grado de libertad, determinando los estados estacionarios mediante la condición (3.54):

---

[173] *Ibíd.*, 450-451.

$$\begin{cases} Q = nh \qquad n = 0,1,2,\ldots \\ Q = \iint dq\,dp = \oint p\,dq = 2\oint \dfrac{T}{\dot{q}}\,dq = 2\oint T\,dt = 2\dfrac{\overline{T}}{\omega} \end{cases} \quad . \tag{3.60}$$

Los sucesivos valores de Q serían las áreas que encerrarán las sucesivas curvas definidas por esta condición. Así, siguiendo a Planck, se supondrá equiprobabilidad para cada una de estas curvas.

Al tratar sistemas con más grados de libertad, la relación (3.54) no debe aplicarse a cada uno de ellos, sino al movimiento entero. Incluso considerando solamente aquellos movimientos cuya órbita es periódica, no es posible encontrar una expresión general para el volumen Q encerrado por una superficie de energía constante. Pero sí puede demostrarse, mediante argumentos dimensionales, que el volumen entre dos estados estacionarios será

$$Q = C(nh)^r \quad , \tag{3.61}$$

donde r es el número de grados de libertad y C una constante que depende de la naturaleza del sistema. Para establecer una relación con la mecánica estadística ordinaria, Bohr deja que n tome cualquier valor (no sólo los enteros). En ese límite, la probabilidad del estado enésimo será proporcional a dQ/dn y, por tanto, salvo factores irrelevantes,

$$P_n = n^{r-1} \quad . \tag{3.62}$$

Se preocupa de distinguir esta propuesta de la que dictamina la segunda teoría de Planck. Allí, en el equilibrio estadístico los puntos representativos del estado de los sistemas están distribuidos uniformemente sobre la extensión fásica encerrada entre las dos superficies determinadas por dos valores de Q.

Aplicaciones

Al final del trabajo, Bohr aborda el estudio de diversos sistemas mediante el planteamiento expuesto. Empieza por el oscilador armónico, en una, dos y tres dimensiones. Excepto en el caso unidimensional, obtiene resultados diferentes a los de Planck. Por ejemplo, la energía de un oscilador bidimensional, según esta teoría de Bohr, es

$$E = Nh\omega\left(1+2\left(e^{\frac{h\omega}{kT}}-1\right)^{-1}\right) \quad , \tag{3.63}$$

que "por una remarcable coincidencia", es justo el doble del valor medio de la energía de un oscilador armónico unidimensional en la segunda teoría de Planck (para el oscilador bidimensional, Planck obtiene una expresión distinta). Bohr destaca la obtención de un punto de energía cero, aunque señala también que en este caso proviene de la suposición (3.62), que implica que la probabilidad de que un sistema con movimientos periódicos de varios grados de libertad esté en el estado n = 0 es nula; dicho estado no tiene extensión fásica (a temperatura cero el sistema está en el estado $n=1$).

El dipolo en rotación

Tras los osciladores, Bohr analiza la rotación uniforme de un dipolo y la trayectoria de un electrón que gira en torno al núcleo. En el primer caso, compara la curva obtenida con la de Planck (*cfr. fig.* 3.10), y señala que los puntos obtenidos con una "correcta" generalización de la hipótesis (antigua) de Planck (es decir, con esta teoría de Bohr) están más de acuerdo con las medidas experimentales que los obtenidos por Planck con su nueva teoría.

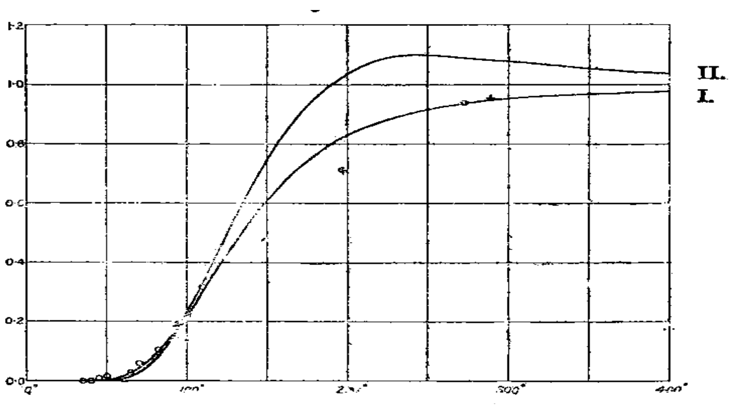


Fig. 3.10. La curva obtenida por Bohr, (I), y la obtenida por Planck, (II). La correspondencia con los datos experimentales es mucho más ajustada en la primera.

Pero no sólo se refiere al trabajo de Planck[174]:

> The agreement between the measurements at higher temperatures and curve I. is also better than that obtained in previous papers by P. Ehrenfest [*ref.*] and E. Holm [*ref.*] on assumptions corresponding to Planck's first and second theory respectively, but in which the two degrees of freedom are considered as independent of each other.

Bohr, por su parte, y al igual que Planck, habría aplicado la cuantización a todo el movimiento, difiriendo sus respectivos tratamientos en el tipo de hipótesis cuántica considerada.

Cierro aquí el capítulo dedicado a los dos trabajos de Ehrenfest de 1913. Este trabajo de Bohr, que yo sepa, es el único que se refirió a ambos. En el momento en que el físico danés lo escribió, Ehrenfest ya había publicado otra contribución, en 1914, dedicada a la aplicabilidad de los métodos estadísticos a sistemas cuánticos. Bohr también utilizará los resultados que ahí aparecen en su renovada presentación de su teoría cuántica, en 1918. Veamos ahora de qué trataba ese artículo de Ehrenfest.

---

[174] *Ibíd.*, 458, nota al pie §.

4

La validez del principio de Boltzmann *1914*

Aunque Boltzmann nunca llegó a escribir la expresión

$$S = \kappa \log W \quad , \tag{4.1}$$

se puede decir que, en cierto sentido, estaba implícita en su forma de plantear el estudio de la física microscópica y su relación con la termodinámica. Fue Planck —al recurrir a los métodos de Boltzmann— el primero en escribirla, precisamente en la serie de trabajos que vinieron a dar en la deducción de la ley de radiación que lleva su nombre. A partir de entonces, esta relación entre la entropía S de un sistema termodinámico y la probabilidad W de las configuraciones microscópicas correspondientes –no exenta de ambigüedades– desempeñó un importante papel en el desarrollo de la teoría cuántica, y fue utilizada, entre otros, por Planck, Einstein, Debye, Lorentz y el mismo Ehrenfest.

Este último, discípulo de Boltzmann, se cuidó mucho en su memoria de 1911 dedicada a la radiación de utilizar dicha expresión para calcular la entropía. Procedió del revés, al imponer en cierto modo su validez y restringir con ello la forma de la función peso. En 1914, presentó una generalización de este procedimiento, saliéndose así del ámbito de la radiación[1]. Denunció que el uso indiscriminado del denominado 'principio de Boltzmann' no se sustentaba en una fundamentación rigurosa. Y es que el sistema para el que Boltzmann había demostrado su pertinencia —un gas ideal monoatómico— era lo suficientemente distinto de los sistemas involucrados en los desvelos cuánticos como para poner su validez en cuarentena.

Este artículo de Ehrenfest de 1914, titulado "Sobre el teorema de Boltzmann de la entropía y la probabilidad", resulta de difícil lectura. Tiene un carácter marcadamente técnico, y las conclusiones no son fácilmente expresables en un lenguaje no matemático. La repercusión de este trabajo fue prácticamente nula, si bien, al igual que sucedió con su segunda publicación de 1913, en la que introdujo en la teoría cuántica los invariantes adiabáticos, tras la publicación del artículo de 1916, íntegramente dedicado a la hipótesis adiabática, esta contribución de 1914 mereció algunas atenciones.

Veremos, sin embargo, que de un modo indirecto propició el bautizo de la hipótesis adiabática, pues fruto de unas discusiones entre Ehrenfest y Einstein en torno a estas cuestiones el primero reformuló algunos contenidos de este artículo de 1914 y el segundo publicó una contribución a la teoría cuántica en que echaba mano de la

---

[1] EHRENFEST (1914).

"hipótesis adiabática" de Ehrenfest; primera y única aplicación de Einstein de las transformaciones adiabáticas, que además su colega desautorizaría públicamente dos años después.

4.1. De la demostración del principio de Boltzmann

Como viene siendo habitual en estos resúmenes, presento el contenido del artículo estructurado en unos apartados que se ajustan más a lo que me interesa destacar, y que no aparecen en la publicación de Ehrenfest. En esta ocasión remitiré, en las citas textuales, tanto a la edición de Klein como a la traducción al castellano que he incluido en el *Apéndice I* de esta tesis.

Planteamiento

El artículo arranca preguntando para qué clase de funciones peso continúa siendo válida la justificación estadística del segundo principio, plasmada por Boltzmann en la relación:

$$\frac{\delta E + A_1 \delta a_1 + A_2 \delta a_2 + \ldots}{T} = \kappa \delta \log W \quad , \tag{4.2}$$

donde

$$A_i = -\frac{\partial F(T,a)}{\partial a_i} \tag{4.3}$$

es la fuerza que ejerce el sistema en la dirección a_i, siendo a_i un parámetro que sólo puede variar lentamente, y $F(T,a)$ la energía libre (a indica la dependencia de F con las a_i). En su demostración, Boltzmann había supuesto equiprobabilidad para zonas de igual volumen en el espacio fásico, sin hacer depender por tanto la función peso ni de las variables q ni de las p:

$$G(q,p) = const. \tag{4.4}$$

Sabido es que Planck introdujo más tarde una función peso más general que le permitió eludir el *indeseado* teorema de equipartición. Así, de un plumazo, la relación (4.1) —que, según Ehrenfest, es otra manera de escribir la relación (4.2)— se quedó sin justificar: "... esta relación –escribe– se ha establecido (según el procedimiento de Planck y Einstein) como postulado"[2]. Más concretamente, lo que Ehrenfest se

[2] EHRENFEST (1914). En KLEIN (1959a), 347. [*Cfr. Apéndice I, pág.* 561]

pregunta es: ¿En qué casos coincidirá el valor de las A_i calculado "dinámicamente" –utilizando la relación (4.1)– con el calculado "quasi-termodinámicamente"? ¿Para qué clase de función peso? Y de una forma más afín a los planteamientos originarios de Boltzmann[3]:

> ¿Para qué funciones peso $G(q,p;a_1,a_2)$ del espacio fásico molecular, la expresión
>
> $$\delta E + A_1 \delta a_1 + A_2 \delta a_2 + \ldots \quad ,$$
>
> calculada con la distribución de estados "más probable", posee:
> (a) factores integrantes en todos los casos,
> (b) de entre éstos, uno tal que en el "acoplamiento" de dos sistemas se comporte como T^{-1}?

Y todavía: ¿en qué condiciones la relación (4.1) puede dejar de ser un principio, para tornarse en un teorema?

Ehrenfest anuncia haber podido traducir el requisito (a) en una condición general (de tipo analítico) exigible a las funciones peso, habiéndose por contra visto obligado a conformarse en el caso (b) con resultados restringidos a ciertos casos particulares. Presenta, eso sí, una extensa clase de funciones peso —que incluye los casos de Debye y de Planck— que satisfacen los puntos (a) y (b), y para las que por tanto es rigurosamente válido el teorema de Boltzmann que relaciona entropía y probabilidad.

La introducción de esta publicación finaliza con una advertencia: en este escrito sólo van a tratarse aquellas distribuciones de estados caracterizables como las "más probables". Ehrenfest promete considerar en una nota posterior –el artículo lleva por título "Sobre un teorema... I"– ciertas distribuciones "con las que actualmente se trabaja" que no pueden caracterizarse como tales. Dicha nota nunca se publicó.

La condición δG

Ehrenfest calcula primero el calor δQ suministrado a un "gas" —entre comillas en el original— en un proceso infinitamente lento de la forma que ha denominado "dinámica". Considera para ello un sistema de N moléculas iguales, cada una con r grados de libertad. La distribución de estados del sistema puede caracterizarse por la

[3] *Ibíd.*, 347-348. [*Cfr. Apéndice I, pág.* 562]

distribución de *N* puntos $(q_1,\ldots q_r;p_1,\ldots,p_r)$ en el espacio-μ, $2r$-dimensional, de una molécula. Como la energía potencial puede depender de dos parámetros a_1,a_2 —cuya variación se supone lenta — la energía total ε de una molécula será función de

$$q_1\ldots q_r;p_1\ldots p_r;a_1,a_2 \quad . \tag{4.5}$$

La energía total del "gas" será igual a la suma de la energía de cada molécula. Ehrenfest conjetura ahora que para un valor concreto de a_1 y a_2, y fijada la energía total, hay una y sólo una distribución estacionaria del gas:

$$\begin{gathered} f\left(q_1 \quad \ldots p_r,a_1,a_2,E\right) \quad , \\ \text{con} \quad N=\int d\tau\cdot f \quad \text{y} \\ d\tau = dq_1\ldots dp_r \quad . \end{gathered} \tag{4.6}$$

Denomina este presupuesto *suposición* ***A***. Calcula con arreglo a lo dicho el trabajo suministrado al exterior por el gas en un proceso infinitamente lento:

$$\delta Q = \delta E - \int d\tau\cdot f\delta\varepsilon \quad . \tag{4.7}$$

A partir de la forma de las expresiones de δE y de δf, Ehrenfest simplifica esta expresión, obteniendo:

$$\delta Q = \int d\tau\cdot\varepsilon\delta f \quad . \tag{4.8}$$

Hasta aquí, ha calculado con toda generalidad la parte izquierda de la igualdad (4.2), quedando ésta en términos de la distribución estacionaria del gas compatible con una energía total y unos ciertos valores de a_1 y a_2. A continuación, y para calcular el término de la derecha, Ehrenfest considera una función peso general:

$$G(q_1,\ \ldots,\ p_r;\ a_1,\ a_2)dq_1\ldots dp_r \quad . \tag{4.9}$$

Esta expresión proporciona la probabilidad a priori de que la fase de una de las *N* moléculas individuales se encuentre en el elemento de volumen $dq_1\ldots dp_r$. Por supuesto, tiene que satisfacer

$$\int d\tau G = 1 \quad , \tag{4.10}$$

donde la integral se extiende “sobre el espacio-μ infinito”. A continuación, escribe una distribución de estados cualquiera

$$\varphi(q_1 \ldots p_r)d\tau \quad , \tag{4.11}$$

proporcional al número de moléculas cuya fase cae en el elemento de volumen, y su probabilidad:

$$W = \prod (Gd\tau)^{\varphi\cdot d\tau} \frac{N!}{\prod(\varphi d\tau)!} \quad , \tag{4.12}$$

cuyo logaritmo es:

$$\log W = C + \int d\tau \cdot \varphi \cdot \left[\log \frac{G}{\varphi} + 1 \right] \quad . \tag{4.13}$$

La distribución f que maximiza esta expresión, para un valor fijado de la energía total y el número de moléculas resulta ser

$$f = N \frac{\mathrm{e}^{-\mu\varepsilon} G}{\int d\tau \cdot \mathrm{e}^{-\mu\varepsilon} G} \quad , \tag{4.14}$$

quedando el parámetro μ determinado por las ligaduras. Ehrenfest enuncia y aplica ahora la *suposición* ***B***, que consiste en identificar la distribución de estados estacionaria (4.6) con la “más probable” (4.14). Esto le permite escribir la expresión del calor suministrado (4.8) en términos de la función peso:

$$\begin{gathered} \mu\delta Q = \delta(\mu E + N \log Z) - \frac{N}{Z} \int d\tau\, \mathrm{e}^{-\mu\varepsilon} \delta G \\ \text{donde} \quad Z = \int d\tau \cdot \exp(-\mu E) \cdot G \quad \text{y} \\ \delta G(q,p,a) = \frac{\partial G}{\partial a_1} \delta a_1 + \frac{\partial G}{\partial a_2} \delta a_2 \quad . \end{gathered} \tag{4.15}$$

Ahora sólo falta el último paso, que es precisamente relacionar esta expresión con el $\log W$, esto es, el término derecho de la igualdad (4.2), salvo constantes. No hay más que sustituir la expresión de la distribución más probable (4.14) en la expresión (4.13), y aplicar a la igualdad resultante una variación. Obtiene:

$$\delta \log W = \delta\left(\mu E + N \log Z\right) \quad . \tag{4.16}$$

Comparando las expresiones (4.15) y (4.16) mediante resta, queda:

$$\mu\delta Q - \delta \log W = -\frac{N}{Z}\int d\tau \cdot \mathrm{e}^{-\mu\varepsilon}\delta G \quad . \tag{4.17}$$

El cumplimiento del principio de Boltzmann queda entonces asegurado cuando esta diferencia se anule, lo que —como evidencia el término derecho de la igualdad— depende de la elección de la función peso *G*. Ehrenfest escribe que la condición necesaria y suficiente para que dicho término sea cero independientemente de los valores de a y μ es

$$\int_{\varepsilon(q,p,a)=B}^{\varepsilon(q,p,a)=A} d\tau \cdot \delta G = 0 \quad , \tag{4.18}$$

expresión que bautiza como "condición δG". En una nota al pie, afirma que la suficiencia se ve de forma inmediata, mientras que, para demostrar la necesidad hay que echar mano de un "teorema auxiliar". Así, para que la expresión (4.2) siga vigente, la integral de δG extendida sobre la cáscara del espacio-μ situada entre dos superficies arbitrarias de energía constante debe anularse.

Ehrenfest presenta a continuación un teorema geométrico que ayuda a interpretar esta condición. Sea una función $\Phi(x_1 \ldots x_n; a_1, a_2)$ y fíjense ahora el valor de los parámetros a_1 y a_2. La igualdad

$$\Phi\left(x_1 \ldots x_n; a_1, a_2\right) = \Phi\left(x_{1o} \ldots x_{no}; a_1, a_2\right) \tag{4.19}$$

define, en el espacio n-dimensional, una superficie (n–1)-dimensional que pasa por el punto $x_{1o}, \ldots, x_{no}$. Ehrenfest propone suponer que la función Φ es de tal manera que esa superficie-Φ encierra un volumen finito de magnitud $i(x_{1o}, \ldots, x_{no}; a_1, a_2)$, de forma que para valores dados de a_1 y a_2 a cada punto $x_1 \ldots x_n$ se le asocia un número

$$i(x_{1o} \ldots x_{no}; a_1, a_2) \quad . \tag{4.20}$$

Si ahora consideramos una función Γ que sólo contiene a las magnitudes $x_1,\ldots x_n,a_1,a_2$ en la relación $i(x_1\ \ldots x_n;\ a_1,\ a_2)$, o sea, si

$$\Gamma = \Gamma\left[i\left(x_1 \ldots x_n, a_1, a_2\right)\right] \quad , \tag{4.21}$$

su variación, al mantenerse fijo el punto $x_1,\ldots x_n$ y variar los parámetros a_1 y a_2 (y por tanto la forma de la superficie-Φ) será

$$\begin{aligned} \delta\Gamma &= \frac{d\Gamma}{di}\delta i \quad , \\ \text{con}\quad \delta i &= \frac{\partial i}{\partial a_1}\delta a_1 + \frac{\partial i}{\partial a_2}\delta a_2 \quad . \end{aligned} \tag{4.22}$$

Ehrenfest enuncia seguidamente un teorema que no demuestra:

$$\int\limits_{\Phi=A}^{\Phi=B} \cdots \int dx_1 \ldots dx_n \delta\Gamma = 0 \quad , \tag{4.23}$$

donde A y B son superficies-Φ. Esto es, las funciones peso del tipo $\Gamma(i)$ cumplen la condición δG (4.18).

El tipo especial de función peso $\Gamma(i)$

Ehrenfest dedica los cuatro apartados siguientes a un tipo especial de función peso $\Gamma(i)$ cuyas superficies Φ son equienergéticas. Como, según el teorema (4.23), dichas funciones peso satisfacen la condición δG, Ehrenfest se dedica a afinar en ese caso concreto la analogía de $\mu(E,a)$ con el recíproco de la temperatura absoluta. Para ello, considera dos cuerpos K' y K'' y las distribuciones de estados más probables de uno y otro compatibles con una energía total dada —la suma de las energías de ambos—. Concluye que en el equilibrio el parámetro μ adquirirá idéntico valor para los dos cuerpos

$$\mu'\left(E',a'\right) = \mu''\left(E'',a''\right) \quad , \tag{4.24}$$

lo que permite relacionarlo directamente con el inverso de la temperatura absoluta.

Pero las funciones del tipo $G(q,p,a) = \Gamma(i)$ presentan aún otra particularidad, también ventajosa, en lo que se refiere a la condición de normalización. Si bien en general

$$\int d\tau \cdot g(q,p,a) = I(a_1,a_2) \quad , \tag{4.25}$$

(la minúscula en la función peso viene a indicar que se trata de la función sin normalizar), es decir, que la normalización depende de a_1 y a_2, en esta clase de funciones

$$\int d\tau \cdot \gamma(i) = \int_0^\infty di \cdot \gamma(i) = I_0 \quad . \tag{4.26}$$

Esto es, el resultado de la normalización no depende de los parámetros a_1 y a_2. En el primer caso (4.25) –sigue Ehrenfest– la normalización:

$$G(q,p,a) = g(q,p,a) \cdot \left[I(a_1,a_2) \right]^{-1} \tag{4.27}$$

puede afectar de manera inmediata a la validez de la igualdad (4.2), cosa que no ocurre con las funciones del tipo $\Gamma(i)$:

$$\Gamma(i) = \gamma(i) \cdot [I_0]^{-1} \quad . \tag{4.28}$$

Ehrenfest establece una conexión directa de su planteamiento con algunas funciones peso utilizadas en la literatura para sistemas de un grado de libertad. Los cinco casos que enumera son funciones del tipo $\Gamma(i)$, y por lo tanto, en todos ellos el principio de Boltzmann puede darse por bien empleado. Son los siguientes:

1. La elección de pesos de Boltzmann, $G = const$. En este caso $\Gamma(i)$ también es independiente de i.

2. La hipótesis de Planck para resonadores con un grado de libertad. La energía tiene la forma:

$$\varepsilon(q,p,a) = \frac{1}{2}\left(\alpha^2 q^2 + \beta^2 p^2\right) \quad , \tag{4.29}$$

y la función peso:

$$\Gamma(i) = \begin{cases} 1 & \text{para} \quad i(q,p,a) = 0, h, 2h, 3h \ \ldots \\ 0 & \text{para el resto de valores de} \quad i(q,p,a) \quad . \end{cases}$$

3. La generalización de la hipótesis de Planck hecha por el propio Ehrenfest en la memoria de 1911. En este caso, la energía es como la de Planck, (4.29), y la función peso como sigue

$$\Gamma(i) = \text{función arbitraria de } \gamma\left(\frac{\varepsilon}{\nu}\right) \quad \text{donde} \quad \nu = \frac{\alpha\beta}{2\pi} \quad .$$

4. La generalización de Debye de la hipótesis de Planck. Lo que ahora es peculiar es la expresión de la energía:

$$\varepsilon(q,p,a) = \frac{1}{2}\left(\chi(q,a)^2 + \beta^2 p^2\right) \quad ,$$

siendo $\Gamma(i)$ como en el caso de Planck.

5. La adaptación de la hipótesis cuántica propuesta por Lorentz al dipolo en rotación. Ehrenfest remite a la intervención de Lorentz en el primer congreso Solvay, pero cita también sus propios trabajos de 1913.

Ehrenfest observa que en todos estos casos la integral

$$\int_0^\infty di \cdot \Gamma(i)$$

diverge.

Finalmente, se pregunta: ¿es también $G(q,p,a) = \Gamma(i)$ la clase de función peso más general para la que se mantiene válida la relación $\mu\delta Q = \delta \log W$? Muestra que sólo puede responderse afirmativamente a esta pregunta si la función peso $G(q,p,a)$ contiene a las variables (q,p) únicamente en la relación $\varepsilon(q,p)$. Los sistemas formados por moléculas de un grado de libertad constituyen, en este sentido, un caso aparte, pues en ellos es sabido que toda constante del movimiento debe depender de la energía. Por lo tanto, en una dimensión las funciones peso que satisfacen la relación de Boltzmann forzosamente dependerán de la magnitud *i*. Ehrenfest ofrece en nota al pie un ejemplo en el que una función peso de un sistema unidimensional depende de la energía y no satisface la condición δG. En sistemas de más dimensiones la cosa se complica, y podría ser —si he entendido bien— que hubiera funciones peso no dependientes de la energía que sí satisficieran la condición δG.

En el último apartado se reformulan los resultados presentados, prescindiendo en lo posible de la función peso. De este modo, la imposibilidad de normalizar los pesos utilizados tanto por Boltzmann como por Planck y demás deja de representar un posible problema.

4.1.1 La generalización de los resultados de 1911

Esta contribución de Ehrenfest clama por una cuestión reiteradamente menospreciada por sus colegas: la necesidad de generalizar la demostración del principio de Boltzmann, que, simultáneamente al desarrollo de la teoría cuántica, cada vez venía siendo más utilizado. Ehrenfest llamó la atención sobre la falta de fundamentación del puente tendido por su maestro entre la entropía (magnitud termodinámica) y la probabilidad (magnitud calculada a partir de la mecánica) y planteó para ello una vía de ataque que no se restringía ni a la radiación, ni a los gases, ni a la propia teoría cuántica.

Aunque sin profundizar demasiado, Klein es el único historiador que ha analizado esta publicación. Coincido con él en que este trabajo puede considerarse una extensión de algunos de los resultados que en 1911 Ehrenfest presentó en el ámbito de la radiación. Pero no comparto los motivos que esgrime al respecto[4]:

> Ehrenfest had already considered this question in detail for the quantum theory of harmonic oscillators in his 1911 paper. *He had shown that Boltzmann's relationship between entropy and the number of ways of achieving the most probable distribution remained valid* precisely because Planck had quantized the oscillator's adiabatic invariant, the ratio of its energy to its frequency, Ehrenfest had proved more generally that if, and only if, *the statistical weight function depended only on this adiabatic invariant*, the statistical thermodynamics of the oscillator was secure.

Muy al contrario, en 1911, Ehrenfest no había mostrado por qué era válida la relación entre la entropía y la probabilidad para el sistema de la cavidad radiante, sino que la había impuesto extrayendo como consecuencia, con ayuda del invariante adiabático E_ν/ν, una restricción sobre la función peso. Esquemáticamente podría representarse así:

[4] KLEIN (1985), 279. Cursivas mías.

$$\begin{bmatrix} \textit{Invariancia adiabática de} \\ E_\nu/\nu \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \textit{Principio de Boltzmann} \\ S=\kappa\log W \end{bmatrix} = \left[\gamma(\nu,E)=Q(\nu)G\left(\frac{E}{\nu}\right)\right] .$$

El propio Ehrenfest había presentado parte de sus resultados de 1911 como una construcción de "a very general class of nonergodically distributed ensembles, for which the relation $\delta Q:T=\delta\log W$ remains valid"[5]. Lo hizo en el artículo que escribió junto a Tatiana para la *Encyklopädie*. Data aproximadamente de setiembre de 1911, época en la que —a tenor sobre todo de lo visto en sus cuadernos de notas y también en alguna carta— Ehrenfest tendía a equiparar el cumplimiento de la relación de Boltzmann —esto es, el cumplimiento de la analogía mecánico-estadística del segundo principio de la termodinámica— con la invariancia adiabática del $\log W$.

De ahí que en las cartas a Lorentz y Joffé de finales de 1912 y principios de 1913 que comenté en el capítulo anterior concibiera su aplicación del teorema de Boltzmann-Clausius-Szily como una posible vía de generalización de la relación de Boltzmann para estas colectividades no ergódicas que la teoría cuántica parecía empeñada en hacer florecer "en los más variados campos de la física estadística".

Antes de enviar el manuscrito en mayo de 1914 Ehrenfest escribió en sus cuadernos una cantidad ingente de anotaciones y cálculos que dan idea de las sucesivas tentativas con que afrontó el problema. Los restos de los primeros tanteos de Ehrenfest dirigidos a profundizar en la cuestión de la validez general del principio de Boltzmann los he encontrado en anotaciones de poco antes de enviado el manuscrito de la memoria sobre radiación, en 1911[6]. En esta primera fase de su investigación, Ehrenfest se pregunta cosas como[7]

> Cuáles son las colectividades más generales distribuidas no ergódicamente que conducen igualmente a la analogía con el 2º principio
>
> $$S=[\kappa]\log W$$

[5] EHRENFEST & EHRENFEST (1912). Versión inglesa en EHRENFEST & EHRENFEST (1990), 105, nota 246.
[6] Anotación 63, finales de junio, 1911, ENB:1-13, y anotación 182, agosto, 1911, ENB:1-14. En *EA*, microf. AHQP/EHR-2.
[7] Anotación 182, 29 de agosto (CR), 1911, ENB:1-14. En *ibíd.*

Por un lado, calcula una expresión general para la probabilidad, sin restringir de momento la función peso, y por el otro, calcula la entropía[8]. Primero, se centra en casos concretos familiares para él[9]:

(a) la distribución de Maxwell-Boltzmann,
(b) la ley de radiación de Planck,
(c) la ley de radiación de Ehrenfest ("meine") y
(d) una ley genérica que satisfaga la ley del desplazamiento.

A principios de octubre de 1911 ya obtiene una condición general para el cumplimiento de[10]

$$\delta[\log]W = \frac{\delta Q}{\theta} \quad , \tag{4.30}$$

donde θ representa el factor integrante que en última instancia habrá de equipararse a la temperatura (salvo constantes)[11]:

$$\begin{gathered} \int \delta g \{1 - \log a_o\} a_o = 0 \quad , \\ \text{con} \qquad a_o = e^{\frac{\Psi - \varepsilon}{\theta}} \quad , \end{gathered} \tag{4.31}$$

(Ψ es una constante y ε la energía). Pero Ehrenfest no llegó a interpretar lo satisfactoriamente que hubiera deseado esta condición, si bien logró demostrar que las funciones peso g para las que el $\log W$ permanecía constante en una compresión adiabática sí la cumplían[12].

Fue también en otoño de 1911 cuando los Ehrenfest (Paul y Tatiana) terminaron de escribir el apéndice de su artículo sobre los fundamentos conceptuales de la mecánica estadística, en el que comentaban una serie de artículos aparecidos desde que finalizaran propiamente el artículo, en enero de 1910[13]. La sección 29 de este apéndice la dedicaron a considerar someramente las limitaciones que representaban para la descripción de los fenómenos naturales las distribuciones ergódicas. Los Ehrenfest

---

[8] Véanse, por ejemplo, las anotaciones 189, 190-193, 246 y 247, setiembre, 1911, ENB:1-14. En *EA*, microf. AHQP/EHR-2. También las entradas del 28 de setiembre y 28 de octubre de 1911 (CR), ENB:4-08. En *EA*, microf. AHQP/EHR-11.

[9] Anotación 253, 27 de setiembre (CR), 1911, ENB:1-14. En *EA*, microf. AHQP/EHR-2.

[10] Anotación 254, 1 de octubre (CR), 1911, ENB:1-14. En *ibíd*.

[11] Anotación 256, 2 de octubre (CR), 1911, ENB:1-14. En *ibíd* .

[12] Anotaciones 256 y 262, principios de octubre (CR), 1911, ENB:1-14. En *ibíd*.

[13] EHRENFEST & EHRENFEST (1912). Versión inglesa en EHRENFEST & EHRENFEST (1990), 71-79.

muestran un convencimiento pleno de que las experiencias indican de forma inequívoca que las distribuciones ergódicas son del todo insuficientes para describir las observaciones de que se dispone. El único intento logrado en este sentido, de momento, lo constituye la teoría de Planck y su aplicación al estudio de los sólidos llevada a cabo por Einstein. Para avanzar en esa dirección, los Ehrenfest no sólo recomiendan acudir a los experimentos:[14]

> We need, however, more experimental and theoretical investigations to determine which are the nonergodic ensembles leading to the energy distributions realized in nature, and for which among these the analogies with the second law and especially the relationship between entropy and "probability" are preserved.

Tras describir el método frecuentemente utilizado por Einstein, y que consistía en invertir el principio de Boltzmann para calcular la probabilidad relativa a partir de la entropía determinada experimentalmente, o sea[15]:

$$W = e^{\frac{S}{\kappa}} \quad ,$$

tras esto —decía— los Ehrenfest escriben[16]:

> In those applications where we know from experience that there is a violation of the theorem of the equipartition of kinetic energy, this procedure goes essentially beyond the range of validity of the methods of Boltzmann.

En una nota, y refiriéndose a la memoria de Paul de 1911 sobre radiación, escriben[17]:

> ... studies the possibility of a generalization of Planck's assumption in the field of black-body radiation.

Y en relación con esto, anuncian una publicación del mismo Paul[18]:

---

14 *Ibíd.*, 76-77.

15 EINSTEIN (1907b). En relación con este uso que Einstein hizo del principio de Boltzmann, véase NAVARRO & PÉREZ (2002b).

16 EHRENFEST & EHRENFEST (1912). Versión inglesa en EHRENFEST (1990), 77.

17 *Ibíd.*, 104, nota 245.

18 *Ibíd.*, 105, nota 246.

> In connection with the problem of thermal radiation P. Ehrenfest (*Journ. d. russ. phys. ges.*, 43 [1911]) constructs a very general class of nonergodically distributed ensembles, for which the relation $\delta Q : T = \delta \log W$ remains valid.

En el trabajo de 1914 Ehrenfest admite que, contra lo anticipado, dicho artículo no llegó a publicarse[19]. Parece que, en efecto, trató de elaborar un escrito preliminar sobre ese tema. Entre sus papeles he encontrado un borrador que lleva por título “Sobre los fundamentos teórico-probabilísticos de la teoría de la radiación”, y cuyo destino originario bien podría haber sido convertirse en el artículo anunciado[20]. En la introducción –que es lo único que se conserva– Ehrenfest señala la teoría de la radiación de Planck como la primera que proporciona un ejemplo de aplicación de la analogía mecánico-estadística de la segunda ley en un sistema donde la energía cinética no se distribuye uniformemente sobre los distintos grados de libertad.

En este manuscrito, Ehrenfest otorga un papel determinante a los experimentos en la búsqueda de una generalización de la hipótesis de Boltzmann. Trae a colación algunas experiencias relacionadas con el equilibrio térmico (por ejemplo, relacionadas con sistemas de electrones en metales o sistemas termodinámicos a temperaturas muy bajas) o con la transformación de la energía, punto en que remite a la hipótesis de Einstein (y en concreto, por ejemplo, al efecto fotoeléctrico, al efecto fotoquímico o a la fluorescencia).

En esos mismos días, Ehrenfest trataba también de dar forma a otro escrito con el objeto de enviárselo a Sommerfeld y optar a un doctorado alemán, exigido para ejercer como profesor en Munich[21]. En una carta —a la que ya aludí en el capítulo 2 (*cfr.* 2.6)— le explica a Sommerfeld que ya ha trabajado sobre este tema y que está dispuesto a desarrollarlo un poco más[22]:

> … que [$\delta Q/T$ (sic)] es igual a $\delta \log W$ (probabilidad) lo han probado Boltzmann y Gibbs sólo para colectividades de sistemas distribuidas “ergódicamente”. Las colectividades planckianas de sistemas de resonadores *no* son colectividades ergódicas. Los resultados de la escuela de Nernst sobre calores específicos a bajas temperaturas muestran que también en esa región hay que trabajar con colectividades no ergódicas. Mi trabajo sobre los quanta de luz opera con colectividades no ergódicas.

---

[19] EHRENFEST (1914). En KLEIN (1959a), 347, nota 2. [*Cfr. Apéndice I, pág.* 561, nota 2]

[20] Dossier EMS:1 (no microfilmado). El manuscrito no está fechado, aunque, según lo dicho, su contenido me induce a aventurar que fue confeccionado alrededor de setiembre de 1911.

[21] Véanse las entradas de los días 17, 18, 25 y 26 de octubre 1911 (CR), ENB:4-09. En *EA*, microf. AHQP/EHR-11.

[22] Carta de Ehrenfest a Sommerfeld, 3 de octubre (CR), 1911. En SOMMERFELD (2000), 406-407.

Y se pregunta:

> *¿Para qué colectividades no distribuidas ergódicamente se mantiene vigente la analogía con el segundo principio*? (puede verse fácilmente que no se mantiene vigente para todas). *¿Y para éstas se cumple* siempre $\delta Q / T = \delta \log W$ [sic]?

Ehrenfest tampoco llegó a enviarle a Sommerfeld nada terminado. Quizá la proyectada publicación rusa y el proyectado trabajo para hacerse con un doctorado alemán habían de tener esencialmente el mismo contenido, y el borrador de introducción a que me he referido fuera un común esbozo de ambas empresas. No tengo, sin embargo, certeza de ello.

Así pues, parece que las investigaciones de Ehrenfest se quedaron atascadas en este otoño de 1911. Durante su viaje por Centroeuropa, a principios de 1912, dejó constancia en sus cuadernos de que habló de este tema con al menos Planck en Berlín y Wien en Würzburg[23]. Pero, que yo sepa, provisionalmente abandonó esta línea de investigación.

Conviene ahora traer a recordación lo que vimos más arriba, cuando nos encontrábamos en el trance de analizar la vía (o vías) por las que Ehrenfest había dado con una primera versión de la hipótesis adiabática. En especial viene al caso tener presente cómo expuso su hallazgo en sendas cartas dirigidas a Lorentz y a Joffé[24]. Ya puse de manifiesto que uno de los mayores atractivos que el propio Ehrenfest insistía en subrayar era precisamente que los invariantes que proporcionaba el teorema de Boltzmann-Clausius-Szily aseguraban la invariancia de la entropía boltzmanniana en las transformaciones adiabáticas. Así, aunque las pesquisas de verano-otoño de 1911 no cristalizaron en conclusiones vistosas, forzosamente hay que situar antes la preocupación de Ehrenfest por las distribuciones no ergódicas que su interés por la invariancia adiabática.

Sin embargo, vimos también en el capítulo anterior que en la presentación pública de su aportación a la teoría cuántica de noviembre de 1913, Ehrenfest ya había advertido que la relación entre ambas cuestiones no era en absoluto sencilla, y que la validez del principio de Boltzmann no podía aducirse sin más como argumento en favor de su propuesta de extensión de la hipótesis de Planck a sistemas periódicos.

---

[23] Cartas de Ehrenfest a Tatiana, 20/21 de enero y 22 de enero, 1912. En *EA*, microf. AHQP/EHR-29, section 5. También la entrada del 19 de enero de 1912 (CR). En ENB:4-09. En *EA*, mircof. AHQP/EHR-11.

[24] Carta de Ehrenfest a Lorentz, 23 de diciembre, 1912. En *AHQP*, microf. AHQP/LTZ-4. Carta de Ehrenfest a Joffé, 20 de febrero, 1913. En MOSKOVCHENKO & FRENKEL (1990), 113-118.

Sea como fuere, en sus cuadernos de notas no volvemos a encontrar indicios de que retomara este asunto hasta el invierno de 1913. En el capítulo anterior apuntábamos la posibilidad de que la denominada "objeción de Einstein" tuviera mucho que ver con este cambio de parecer de Ehrenfest. Veamos ahora una cuestión íntimamente relacionada con ella, que será la que aparentemente le lleve a retomar las pesquisas desatendidas desde hacía ya más de dos años.

4.1.2 Las colectividades de Fokker

A buen seguro que, en el lapso de tiempo que transcurrió desde finales de 1911 hasta enero de 1914, Ehrenfest dio vueltas al asunto de la validez del principio de Boltzmann cada vez que leía alguna de las contribuciones a la teoría cuántica en las que éste se utilizaba. Sin embargo, en las páginas de sus cuadernos de notas que supuestamente corresponden a los días que siguieron a las conferencias Wolfskehl –de cuyas actas Ehrenfest cita en su artículo de 1914 la contribución de Debye–, o en las que escribió tras la aparición de los artículos en los que Planck exponía su segunda teoría –Ehrenfest cita en 1914 la segunda edición de *Vorlesungen*– no he logrado apreciar un incremento significativo de anotaciones.

Lo que tiene todos los visos de ser el detonante, el pistoletazo de salida de una nueva serie de cavilaciones, es la aparición de un artículo al que pienso que hace una referencia velada al final de la introducción de su trabajo[25]:

> En una nota posterior mostraré cómo ciertas distribuciones estacionarias de estados con las que actualmente se trabaja no pueden caracterizarse como tales distribuciones "más probables", y discutiré su relación con el principio de Boltzmann por un lado y con la 2ª ley [de la termodinámica] por el otro.

(recordemos que esta "nota posterior" no llegó a aparecer). Argumentaré en lo que sigue por qué creo que estas "distribuciones estacionarias de estados" constituyen las que Ehrenfest denominaba en sus cuadernos de notas "colectividades de Fokker". Y si bien es más que posible que esta cuestión despertara de nuevo en Ehrenfest el interés por la fundamentación mecánico-estadística del segundo principio, todo parece indicar que jamás llegó a resolverla completamente, o al menos en la medida en la que lo deseaba.

---

[25] EHRENFEST (1914). En KLEIN (1959a), 348. [*Cfr. Apéndice I, pág.* 562]

Adrian D. Fokker, que había escrito su tesis bajo la tutela de Lorentz en 1913, viajó en noviembre de ese mismo año a Zurich para trabajar con Einstein y proseguir así sus andanzas como investigador. En una carta datada de forma aproximada en la segunda quincena de ese mes de noviembre, Einstein informaba a Ehrenfest del curioso resultado que acababa de demostrar con su nuevo ayudante[26]:

> With Fokker I have already discovered something that is as interesting as it is curious, namely that mechanics, electrodynamics –applied to the rotating dipole– and Jeans's radiation law are not compatible with each other; rather, the quasi-monochromatic Planck oscillator occupies a special position here. The calculation that we employed is absolutely flawless. This conflicts with H. A. Lorentz's general result. I wonder if we might not yet find a handle for the modification of the theory with the help of our methods.

El "indicio" que Einstein confía en encontrar viene a ser una fisura a partir de la cual habría que empezar a reformular la física (en contraste con la idea de poner unos fundamentos nuevos totalmente ajenos a las leyes establecidas). Que la ley de distribución de Maxwell-Boltzmann no podía regir en una colección de dipolos eléctricos sometidos a un campo de radiación de Rayleigh-Jeans, Einstein ya lo suponía desde poco después de la celebración del primer congreso Solvay, donde también se habló de este sistema[27]. En una carta que envió a Lorentz el 23 de noviembre de 1911 leemos[28]:

> The rotational motion of a dipole in a radiation field can easily be found by means of a trick if one assumes the validity of mechanics for this case. For according to your general study, if mechanics is valid and if one takes Jeans's law as a basis, one must obtain the Maxwell distribution (...) But I do not believe that the result thus obtained is correct, because the laws of mechanics probably do not hold for the rotating dipole. Or in other words: An ensemble of rigid dipoles will probably *not* be distributed according to Maxwell's law in a Jeans radiation field.–

Lo que Einstein creía haber demostrado dos años más tarde en colaboración con Fokker era que, suponiendo incluso aplicable la mecánica a los dipolos, la ley de radiación de Rayleigh-Jeans no era compatible con una distribución de Maxwell-

---

[26] Carta de Einstein a Ehrenfest, segunda quincena de noviembre, 1913. Versión inglesa en BECK (1995), 362. El "Lorentz's general result" es el mismo al que aludíamos en la nota 56 del capítulo 2.

[27] LANGEVIN & DE BROGLIE (1912), 418 y 447.

[28] Carta de Einstein a Lorentz, 23 de noviembre, 1911. Versión inglesa en BECK (1995), 227-228.

Boltzmann. De hecho, en marzo de 1913, ya había publicado con Stern el artículo sobre el calor específico del hidrógeno, en la segunda parte del cual obtenían la ley de Planck (en lugar de la de Rayleigh-Jeans) sin introducir la cuantización, pero contando, eso sí, con un punto de energía cero. Si tres años atrás Einstein y Hopf parecían rematar de una vez por todas cualquier atisbo de evitar la obtención de la ley de Rayleigh-Jeans con un tratamiento de los que hoy llamaríamos *clásico*, en 1913, y utilizando un formalismo similar, Einstein y Stern insinuaban que quizá la nueva teoría no tenía por qué arremeter indiscriminadamente contra todo lo establecido. Pero ya vimos en el capítulo anterior que tardaron poco en desdecirse de estas conclusiones.

Tampoco el resultado que Einstein comunicaba a Ehrenfest en otoño de 1913 tardó en mostrarse equivocado. El 4 de diciembre de 1913 Fokker escribía a Lorentz y, de entre los varios temas en que afirmaba haber estado trabajando, centraba el contenido de su carta en el estudio de la energía media de un dipolo eléctrico inmerso en un campo de radiación y que puede rotar alrededor de un eje[29]. Para ello, y siguiendo al parecer una sugerencia de Lorentz, Fokker había generalizado una ecuación con la que obtener distribuciones estacionarias, y que ya había utilizado en su tesis:

$$Wf(q)\tau - W\bar{R} + \frac{1}{2}\frac{\partial}{\partial q}\left[W\overline{R^2}\right] = 0 \tag{4.32}$$

(q es la magnitud que determina el estado, $W(q)dq$ es el número de dipolos para los que q tiene un valor de q en el intervalo $(q, q+dq)$, $f(q)$ es la disminución de q por unidad de tiempo como resultado de la emisión o de la fricción y R el cambio irregular de q en un pequeño lapso de tiempo τ). Fokker le explica a Lorentz cómo puede demostrarse a partir de esta expresión que radiación distribuida según la ley de Rayleigh-Jeans sí resulta compatible con moléculas cuyas velocidades están distribuidas según una distribución de Maxwell-Boltzmann[30]:

> With this equation [(4.32)] we first investigated whether Maxwell's distribution function corresponds to the radiation formula of Rayleigh and Jeans (which is needed for the calculation of R). We did not achieve agreement as long as we assumed $\bar{R}$ to be equal to zero. This seemed so plausible to us. We eventually realized though that it was not so and I have succeeded in calculating the value of $\bar{R}$. Agreement has now been achieved.

---

[29] Carta de Fokker a Lorentz, 4 de diciembre, 1913. Versión inglesa en BECK (1995), 367.
[30] *Ibíd.*, 365.

En esa misma carta, Fokker calcula la distribución que correspondería a la ley de Planck. Su aspecto es, según el mismo Fokker, "desagradable":

$$Wd\omega = K \cdot d\omega \cdot \mathrm{e}^{-\frac{4\pi^2 L\kappa T}{h^2}\mathrm{e}^{\frac{h\omega}{2\pi\kappa T}}+\frac{2\pi L}{h}\omega} \tag{4.33}$$

(ω es la velocidad angular del dipolo y L su momento de inercia). Si se escribe x en lugar de ω/T, y $-T\Phi(x)$ en lugar del exponente, la expresión para la energía media queda como sigue:

$$\bar{E} = \frac{1}{2}T^2 \frac{\int_0^\infty x^2 \mathrm{e}^{-T\Phi(x)}dx}{\int_0^\infty \mathrm{e}^{-T\Phi(x)}dx} \quad . \tag{4.34}$$

El calor específico se obtiene derivando ahora respecto a la temperatura. La curva obtenida no coincide con los datos de Eucken, pues para temperaturas tendiendo a cero la tangente a la que llega Fokker es vertical (recordemos —*cfr.* 3.3.1— que los datos experimentales se alinean alrededor de una tangente horizontal).

Esta investigación de Fokker aparecerá en parte publicada en *Annalen* en 1914[31]. El artículo está enmarcado —y de ello se encarga de informar el primer apartado titulado "Objeto de la investigación"— en las sucesivas intentonas de calcular el calor específico de los gases diatómicos. El método utilizado es el descrito por Fokker a Lorentz, y el artículo se recibió en la redacción de la revista el 23 de diciembre de 1913 (estaba firmado el día 11). El autor da a conocer la procedencia de la ecuación (4.32), que proporciona ni más ni menos la condición de estacionariedad: es una generalización de la propuesta por Einstein en su segundo trabajo sobre el movimiento browniano[32]. Así debemos entender el parámetro q (α en el artículo de Einstein)[33]:

> Let us assume that α is an observable parameter of a physical system in thermal equilibrium and that the system is in so-called indifferent equilibrium at every (possible) value of α. According to classical thermodynamics, which makes a *fundamental* distinction between heat and other kinds of energy, spontaneous changes of α do not take place, but according to the molecular theory of heat they do.

[31] FOKKER (1914).
[32] EINSTEIN (1906a).
[33] *Ibíd.* Versión inglesa en BECK (1989), 180.

En efecto, encontramos una ecuación similar a la (4.32) en este artículo de Einstein, que difiere en algún término, añadido por Fokker al generalizarla (la deducción de esta generalización no la publicará hasta 1917)[34]. Además de esta referencia al trabajo de Einstein, la única huella de la participación de éste en la elaboración del artículo de Fokker –que está firmado en Zurich– se limita al párrafo que sirve de cierre: "Finalmente quisiera expresar mi agradecimiento al Señor Prof. Einstein por su ayuda al proponer este trabajo"[35].

Sin duda que este artículo debió atraer la atención de Ehrenfest, pues atañe al cálculo que él mismo publicó en mayo de 1913, y que por cierto Fokker presenta como el que ha dado la curva teórica que mejor se ajusta a los datos experimentales. En un borrador de carta dirigida al autor, que lleva por fecha 21 de enero de 1914, Ehrenfest comenta algunos de los resultados del mencionado artículo, del que Fokker parece que le había enviado las pruebas de imprenta[36]. En la primera parte de este borrador, que consta de 4 hojas, Ehrenfest señala —o confirma— a Fokker que "su curva-c_R tiende a cero para $T=0$ con una tangente vertical". Las hojas con cálculos no se conservan, pero intuyo que Ehrenfest echó mano de sus análisis anteriores tanto de las diferentes leyes de radiación como de la curva del calor específico del hidrógeno. En lugar de hacer los cálculos con el exponente de (4.33), que aparece en el artículo, y que corresponde a la ley de Planck, los hace con el que corresponde a la ley de Wien, lo que sin duda simplifica los cálculos. Ehrenfest no cree que sea muy difícil demostrar que ambas fórmulas de radiación conducen a idénticos resultados en el límite de bajas temperaturas, aunque deja una puerta abierta a que no sea así. Quizá el editor de *Annalen* pidió a Fokker que justificara este resultado no trivial no demostrado en el artículo, pues Ehrenfest deja constancia de la inmediatez de su respuesta, avisando a Fokker de que aunque la carta no esté muy presentable, confía en que no habrá ningún error esencial en sus apreciaciones.

Pero nos interesa especialmente la segunda observación que Ehrenfest hace a Fokker en la misma carta:

> Por lo demás, su fórmula para W tiene una propiedad muy extraña: sería de esperar que su distribución W pudiera obtenerse, mediante el método de las

---

[34] *Ibíd.*, 187. La demostración de Fokker aparece en FOKKER (1917).
[35] FOKKER (1914), 820.
[36] Borrador de carta de Ehrenfest a Fokker [búsquese "Focker"], 21 de enero, 1914. En *EA*, microf. AHQP/EHR-20, section 3. El motivo de que este borrador esté mal catalogado es que Ehrenfest inicia el escrito con un "Lieber Herr Focker!", lo que parece indujo a clasificarlo equivocadamente como destinado a un tal Focker. En sus cuadernos de notas Ehrenfest comete varias veces el mismo error.

> "complexiones" de Boltzmann, también como una distribución "más probable" para una energía total dada, solamente escogiendo el "peso" $G(\varepsilon)d\varepsilon$ (probabilidades a priori) correspondiente. Ahora bien, puede verse de forma inmediata que ninguna elección de pesos
>
> independiente de T
>
> puede conducir a su distribución W. Y es que para ello debería tener la forma
>
> $$W(\omega)=C\cdot G(\omega)\mathrm{e}^{-\frac{L\frac{\omega^2}{2}}{\kappa T}} \quad ,$$
>
> que no es el caso.
>
> Esto es muy, muy curioso.

Efectivamente, en el artículo sobre entropía y probabilidad de 1914 (enviado 4 meses después) Ehrenfest demostrará que, siendo $G(\varepsilon)d\varepsilon$ la función peso (probabilidad a priori de que una molécula tenga energía entre ε y $\varepsilon+d\varepsilon$), y $\varphi(\varepsilon)d\varepsilon$ la probabilidad de una distribución arbitraria de energía entre las moléculas del gas, la distribución f que maximiza esta probabilidad será forzosamente de la forma:

$$f=N\frac{\int d\tau\cdot \mathrm{e}^{-\mu\varepsilon}G\cdot\varepsilon}{\int d\tau\cdot \mathrm{e}^{-\mu\varepsilon}G} \quad , \tag{4.35}$$

que particularizada al caso de los dipolos fijos en rotación se convierte en

$$f=N\frac{\mathrm{e}^{-\mu\frac{L\omega^2}{2}}G(\omega)}{\int d\omega\cdot \mathrm{e}^{-\mu\frac{L\omega^2}{2}}G(\omega)} \quad , \tag{4.36}$$

que es lo que Ehrenfest le escribió a Fokker, y que es incompatible con la W obtenida por éste. Pero, según leemos en la carta, la *no-complexionabilidad* de algunas distribuciones ya le había llamado la atención anteriormente:

> Esta última observación acerca de los pesos me resulta muy interesante porque ya me he topado con dificultades parecidas en otro par de ocasiones distintas.

¿A qué se refería Ehrenfest con ese "par de ocasiones"? Aunque no he encontrado referencias directas a la distinción entre 'distribución más probable' y 'distribución que cumple el segundo principio', mirándolo bien, Ehrenfest ya se había topado con un problema parecido: la 'objeción de Einstein'. Con arreglo a ésta, una distribución de equilibrio influida adiabáticamente no tenía por qué ser siempre de equilibrio. O sea, que podía ser compatible con el segundo principio pero no ser la 'más probable'. En 1913 Ehrenfest sólo estaba en disposición de afirmar que tanto si se trataba con radiación negra como si se trataba con un gas ideal de moléculas monoatómicas, ambas exigencias eran equivalentes. Como veremos en el siguiente capítulo, en 1916 podrá decir algo más.

A partir de este 21 de enero de 1914, día en que fechó este borrador de carta a Fokker que acabamos de comentar, el sistema de dipolos fokkeriano tuvo una presencia notable en los cuadernos de Ehrenfest. Por ejemplo[37]:

> Ver, en general, cuándo el movimiento browniano puede conducir a algo que no puede obtenerse a partir de la teoría de complexiones.
>
> Electrones traslacionales, dipolos rotatorios, resonadores en un campo de radiación de Planck, tienen una distribución de estados tal (al menos en parte) que <u>no</u> puede obtenerse mediante la teoría de la complexiones.

Ehrenfest trató de pensar diferentes estrategias para atacar la cuestión, planteándose buscar la entropía correspondiente a las diferentes "colectividades de Fokker" —así las denominó— que se preocupó de distinguir, o aplicar una influencia adiabática a las mismas[38]. Quería determinar el criterio para que una distribución fuera "complexionable" replanteándose a cada paso la dependencia entre probabilidad y entropía[39].

También discutió este tema con Einstein. En el borrador de una larga carta (de 14 hojas) en la que Ehrenfest da rienda suelta a sus dotes explicativas, articulando en nueve puntos sus contracomentarios a una carta previa de Einstein, leemos, en octavo lugar, y bajo el título "Sobre la cuestión de $G(q,p,\underline{a})$"[40]:

---

[37] Anotaciones 1074 y 1077, 21 de enero, 1914, ENB:1-17. En *EA*, microf. AHQP/EHR-3.

[38] Véanse, por ejemplo, la anotación 1082, 24 de enero, 1914, ENB:1-17, y las anotaciones 1174 y 1209, 6 y 12 de abril, 1914, ENB:1-18. En *ibíd* .

[39] Véanse, por ejemplo, las anotaciones 1102 y 1103, 10 de febrero, 1914, ENB:1-18, y la anotación 1152, 22 de marzo, 1914, ENB:1-18. En *ibíd.*

[40] Borrador de carta de Ehrenfest a Einstein, 21 de mayo, 1914. Versión inglesa en HENTSCHEL (1998), 20.

> (8) Then I hope also to be able to present to you orally my reflections on why the Fokker systems [*Scharen*] satisfy the 2nd law *even though it is impossible to describe them as the "most probable" distributions* (!!!!).

Más adelante, en este mismo capítulo, me dedicaré a analizar el contenido de esta carta. Sirva esta muestra de momento para ver cómo la investigación de Ehrenfest se encontraba, tras vérselas con las "colectividades de Fokker", en un clima muy distinto al de dos años atrás. Parece que el trabajo del joven holandés pudo contribuir decisivamente a advertirle que el significado y la validez de la analogía mecánico-estadística del segundo principio era una cuestión más sofisticada (y al tiempo de resolución menos elegante) de lo que barruntaba a finales de 1911, cuando abandonó su primer ataque.

En los cuadernos de notas de Ehrenfest pueden encontrarse menciones a las colectividades de Fokker hasta varios meses después del envío del manuscrito de 1914 en el que anunciaba que publicaría algo al respecto[41]. Estos comentarios nunca desaparecerán de sus cuadernos en los años venideros, aunque —eso sí— irán adquiriendo cada vez más un carácter *recordatorio* (no van acompañados de nuevos desarrollos).

4.1.3 La condición δG

Klein sitúa de lleno la publicación de 1914 en el proceso que llevó a Ehrenfest a formular la hipótesis adiabática. Y lo justifica del siguiente modo[42]:

> This condition, which Ehrenfest referred to as the "δG-condition", is a somewhat guarded way of stating that *the weight function must be adiabatically invariant* if the statistical foundations of the second law are to remain valid.

Y todavía en la misma página, un poco más abajo[43]:

> Ehrenfest's proof that *statistical weights had to be adiabatically invariant* did not draw very much attention.

[41] Véanse, por ejemplo, las anotaciones 1308 y 1309, 29 de mayo, 1914, ENB:1-18, y la anotación 1326, 8 de junio 1914, ENB:1-18; también la 4358 (*sic*) —debería ser 1358—, 23 de setiembre 1914, ENB:1-19, la 4390 (*sic*) [1390], 28 de noviembre 1914, ENB:1-19, y la 4409 (*sic*) [1409], 25 de diciembre 1914, ENB:1-20. En *EA*, microf. AHQP/EHR-3.

[42] KLEIN (1985), 282. Cursivas mías.

[43] *Ibíd.* Cursivas mías.

Si bien estoy de acuerdo en que esta publicación de 1914 forma parte de los antecedentes directos del artículo de 1916 en que Ehrenfest formula clara y extensamente el contenido de su hipótesis, no comparto los motivos esgrimidos por el historiador norteamericano. Reparemos en que así como en el fragmento reproducido más arriba (véase la nota 4 de este capítulo), Klein se refería a la memoria de 1911 afirmando que, según lo allí publicado, "the statistical weight function depended only on this adiabatic invariant", en estos dos últimos extractos, se refiere a la invariancia adiabática de la propia función peso. Pero, ¿acaso puede una función peso ser un invariante adiabático? Un invariante adiabático debe ser una magnitud física, y G no lo es. Además, la escurridiza condición δG no se presta fácilmente a ser interpretada. No debe tenerse por rigurosa la afirmación de que la función peso es adiabáticamente invariante. Si nos atenemos a la versión dada por Klein, resultaría muy extraño que el propio Ehrenfest no hubiera resaltado este hecho en el mismo artículo; y de hecho la palabra 'adiabático' no aparece ni una sola vez. Ni tan siquiera en una nota al pie en la que ejemplifica el cambio de forma de las regiones permitidas al variar los parámetros a en los modos propios de un cubo reflectante y en una red cúbica de moléculas. En ese caso, sencillamente escribe que se "deforman las elipses de Planck"[44].

Esta confusión de Klein puede venir motivada por la metamorfosis que sufrieron las concepciones del mismo Ehrenfest respecto a la validez del principio de Boltzmann. La evolución de sus investigaciones, de la que acabo de relatar las primeras etapas, parece habérsele pasado por alto al biógrafo de Ehrenfest. Así, la afirmación de Klein está más cerca de las aspiraciones originales de Ehrenfest, basadas en la condición

$$\delta \log W = 0 \quad ,$$

que en el contenido del artículo de 1914.

En una carta que Ehrenfest escribió a Bohr en 1918, se puede leer[45]:

> It is still extremely interesting that there is a pre-established harmony between the 'δG-condition', necessary for the second law to hold (see my 1914 note in the *Physikalische Zeitschrift*), and the adiabatic invariance of the quantum conditions. Oh, if you knew how much I had to fret before I succeeded in convincing anyone that there is a problem here: that we had lost the basis for Boltzmann's old proof of the second law *in principle*, as soon as we followed Planck in abandoning Boltzmann's old assumption that G=1.

---

[44] EHRENFEST (1914). En KLEIN (1959a), 352, nota 2. [*Cfr. Apéndice I, pág.* 569, nota 3]

[45] Carta de Ehrenfest a Bohr, 10 de mayo, 1918. Versión inglesa citada en KLEIN (1985), 283.

Este fragmento refuerza la hipótesis de que Ehrenfest no tenía previsto hacer confluir sus investigaciones acerca de las colectividades no ergódicas y las transformaciones adiabáticas. Lo mismo se puede deducir de una carta que envió a Sommerfeld en 1916[46]:

> ¡Oh! Si pudiera contarle verbalmente aún más acerca de toda esta cuestión adiabática y su *combinación* con mi apenas legible nota en Physikal. Zeitschrift [ref.], empero escribir o imprimirlo completamente para que pueda leerse es ¡imposible!

Así, por extraño que pueda parecer a posteriori, esta contribución relativa a la validez del principio de Boltzmann no formaba parte de un plan de investigación ehrenfestiano que incluía las transformaciones adiabáticas como guía de generalización de la hipótesis cuántica. Veamos lo que he sonsacado de sus cuadernos de notas, en las páginas escritas los días inmediatamente anteriores a la confección del manuscrito.

El 10 de febrero de 1914 Ehrenfest se propuso retomar el hilo de su investigación sobre qué colectividades no ergódicas mantienen vigente la analogía mecánico-estadística del segundo principio de la termodinámica[47]. A partir de entonces, siempre entremezcladas (y relacionadas) con las pesquisas que dedicó a las colectividades de Fokker, fue desarrollando los cálculos que se plasmarán en el manuscrito que firmó a día 11 de mayo[48]. Dichos cálculos son tan abundantes como difíciles de seguir.

No cabe duda de que su objetivo era de entrada revisar la validez del denominado principio de Boltzmann[49]. Inicialmente se había propuesto servirse del "método de las fluctuaciones de Einstein", pero aunque encontramos algún cálculo extenso hecho con ese método, sus cavilaciones por esa vertiente, una vez más, no terminaron de cuajar[50]. Sí le inquietaba sobremanera el discernir nítidamente entre la exigencia de cumplir el segundo principio y el hecho de que una distribución fuera —o

---

46 Carta de Ehrenfest a Sommerfeld, abril/mayo, 1916. En SOMMERFELD (2000), 555-557. Cursivas mías. Este fragmento también aparece citado y traducido al inglés en KLEIN (1985), 286. He preferido presentar mi propia traducción porque curiosamente Klein traduce de manera inexacta una palabra clave para la tesis que aquí defiendo y que difiere de la suya: traduce el vocablo alemán "Combination" (*sic*) por el inglés "relations". El que Ehrenfest tratara de *combinar* dos de sus hallazgos pienso que pone un poco más de relieve que originalmente no formaban parte del mismo proyecto.

47 Anotación 1098, 10 de febrero, 1914, ENB:1-18. En *EA*, microf. AHQP/EHR-3.

48 Las anotaciones abarcan, aproximadamente, desde el número 1098 hasta el 1286, y todas están incluidas en el cuaderno ENB:1-18. En *ibíd.*

49 Anotación 1103, 10 de febrero, 1914, ENB:1-18. En *ibíd.*

50 Páginas finales del cuaderno ENB:1-17. En *ibíd.*

pudiera caracterizarse como– la "más probable". Ehrenfest no parece pues tener en mente una versión germinal de la hipótesis adiabática al emprender esta nueva expedición[51].

Poco a poco irá construyendo la estructura matemática y conceptual que en la publicación de 1914 le permitirá enunciar la condición δG. Así, calcula por un lado una expresión para el $\log W$, y una para el calor suministrado por el otro, imponiendo que la distribución de momentos y posiciones sea la más probable. El 12 de abril, Ehrenfest prácticamente ya ha dado con la condición δG (una primera versión) al tiempo que ha confirmado definitivamente que la distribución fokkeriana de dipolos sí satisface el segundo principio[52]. Correspondientes a esos días de abril encontramos los cálculos en torno al sistema del electrón en rotación, que vinieron motivados por una discusión –en parte epistolar– que mantuvo por aquellos días con Einstein, y a la que dedicaré buena parte de la siguiente sección[53].

Una vez Ehrenfest obtuvo esta primera condición, confirmó que la distribución planckiana de resonadores la satisfacía. Con fecha 13 de abril podemos leer, en una compilación de cuestiones abiertas[54]:

> 1. En cuanto a las elipses de Planck en la superficie-(q, p), $G(q, p)$ depende explícitamente de α y β, donde
>
> $$\varepsilon = \frac{\alpha^2}{2} q^2 + \frac{\beta^2}{2} p^2 \qquad \nu = \frac{\alpha\beta}{2\pi}$$
>
> $$\frac{\alpha}{2\beta} q^2 + \frac{\beta}{2\alpha} p^2 = n \frac{h}{2\pi} \quad \text{son las elipses de Planck.}$$
>
> Revisar cómo $\mu\delta Q$ es aquí d.[diferencial exacta]

El 14 de abril da con la condición δG tal y como la mandó a publicar[55]. Podemos decir que a partir de entonces tratará de interpretarla y darle un significado de fácil enunciado. Pocos días después es cuando advierte la invariancia adiabática de la superficie de las elipses (*cfr. fig.* 4.1/*pág.* 272)[56]:

[51] Anotaciones 1142-1146, 4 de marzo, 1914, ENB:1-18. En *ibíd.*
[52] Anotaciones 1212 y 1213, 12 y 13 de abril, 1914, ENB:1-18. En *ibíd.*
[53] Anotaciones 1188-1196, 10 de abril, 1914, ENB:1-18. En *ibíd.*
[54] Anotación 1218, 13 de abril, 1914, ENB:1-18. En *EA ibíd.*
[55] Anotación 1225, 14 de abril, 1914, ENB:1-18. En *ibíd.*
[56] Anotación 1237, 16 de abril, 1914, ENB:1-18. En *ibíd.*

> $\frac{\partial G}{\partial a}$ es directamente = 0 en caso de que $\frac{\partial \lambda}{\partial a} = \frac{\partial\left(\frac{\alpha}{\beta}\right)}{\partial a} = 0$
>
> Las elipses $\frac{\varepsilon}{\nu} = \frac{nh}{2\pi}$ para cambios de a en la superficie-(q,p) sencillamente se mantienen invariables.
>
> En los otros casos cambian ciertamente su forma pero su superficie permanece constante, puesto que
>
> $$\frac{\varepsilon}{\nu} = \frac{nh}{2\pi} \quad \rightarrow \quad \frac{q^2}{\left(\frac{\beta}{\alpha}\right)\frac{nh}{2\pi}} + \frac{p^2}{\left(\frac{\alpha}{\beta}\right)\frac{nh}{2\pi}} = 1$$
>
> con que la superficie: $\pi\sqrt{\frac{\beta}{\alpha}}\sqrt{\frac{nh}{2\pi}} \cdot \sqrt{\frac{\alpha}{\beta}} \cdot \sqrt{\frac{nh}{2\pi}} = \frac{nh}{2}$
>
> ¡¡conque independiente de a!!

Ehrenfest enseguida trata de generalizar este resultado, aunque también ve enseguida que el cumplimiento de la condición δG (aún no bautizada así en este trance de sus investigaciones) no conduce a una formulación todo lo clara y contundente que sería deseable[57]:

> A causa de $e^{-\mu\varepsilon}$, las distribuciones-$\partial G/\partial a$ a lo largo de una superficie $\varepsilon = const.$ juegan en todos los casos un papel decisivo:
>
> Tiene que ser $\int d\varphi_2 \cdots d\varphi_{2r} \frac{\partial(q_1 \cdots p_r)}{\partial(\varepsilon_1 \cdots \varphi_{2r})} \cdot \frac{\partial G}{\partial a} = 0$
>
> [Pero] ahora esta condición no se deja formular mejor mediante la introducción de un "peso total encerrado por $\varepsilon = const.$"

En una nueva compilación Ehrenfest incluye un punto en que se pregunta[58]:

> a) ¿Cómo está relacionada la asignación de pesos $\Gamma(V(\varepsilon,a))$ con el teorema adiabático [*adiabaten theorem*]?

[57] Anotación 1239, 16 de abril, 1914, ENB:1-18. En *ibíd.*
[58] Anotación 1254, 19 de abril, 1914, ENB:1-18. En *ibíd.*

En este contexto, supongo que la expresión "teorema adiabático" alude a la invariancia del volumen de una región fásica bajo una influencia adiabática, probada por Paul Hertz en 1910 en un largo artículo dedicado a los fundamentos mecánicos de la termodinámica[59]. De hecho, muchos meses antes de redactar su artículo de 1914, Ehrenfest se había propuesto demostrar la invariancia adiabática de la integral[60]

$$\int \cdots \int_{E \le E_0} dq_1 ... dq_n dp_1 ... dp_n$$

a partir del teorema de Liouville. Pero, que yo sepa, la cosa no fue a más.

A principios de mayo, poco antes de enviar el manuscrito, Ehrenfest seguía buscando una clase más general de funciones peso para las que el principio de Boltzmann mantuviera su validez[61]. El cumplimiento de la condición δG por parte de las funciones $\Gamma(i)$ aparece demostrado con detalle a día 11 de mayo, el mismo día que firmó el artículo[62]. Recordemos que consta como recibido en la redacción de *Physikalische Zeitschrift* el día 18.

No me parece que esta contribución de Ehrenfest deba situarse sin más entre las investigaciones que él mismo concibió para fundamentar su –aún en ciernes– hipótesis adiabática, sino simplemente como un intento de justificar el uso del principio de Boltzmann. Que sus investigaciones le proporcionaron a él mismo la sorpresa de que existía cierta armonía entre la utilidad del teorema de Boltzmann-Clausius-Szily y la condición δG es algo que pone de manifiesto su correspondencia, como he tratado de mostrar. Todo ello no es óbice para que tras dar con una primera versión de la hipótesis adiabática en diciembre de 1912, Ehrenfest pensara que podría haber encontrado de un sólo golpe la solución a las dos cuestiones que por entonces le apremiaban: justificar la discretización y rededucir el principio de Boltzmann para sistemas más generales.

En 1914, Ehrenfest parte de un sistema lo más general posible, y analiza las distintas funciones peso utilizadas en la teoría cuántica como casos particulares que sí satisfacen la condición δG. Si su preocupación hubiera sido la extensión de la hipótesis cuántica, Ehrenfest probablemente habría presentado su trabajo con otra forma, como por ejemplo hará en 1916.

Debe resaltarse, sin embargo, el importantísimo resultado conseguido por Ehrenfest: la justificación del uso que del principio de Boltzmann habían hecho tanto Planck como los sucesivos autores que habían tratado de extender la hipótesis cuántica.

---

[59] HERTZ (1910).

[60] Anotación 994, principios de mayo, 1913, ENB:1-17. En *EA*, microf. AHQP/EHR-3.

[61] Anotación 1276, 2 de mayo, 1914, ENB:1-18. En *ibíd.*

[62] Anotación 1283, 11 de mayo, 1914, ENB:1-18. En *ibíd.*

La relevancia de este aspecto es indiscutible, máxime teniendo en cuenta que el principio de Boltzmann iba adquiriendo paulatinamente un protagonismo mayor en las deducciones involucradas en los más diversos campos en los que ya a la sazón la teoría cuántica se aplicaba.

Y este paso era valioso no sólo para justificar desarrollos ya presentados, sino también de cara a posteriores generalizaciones. Pero Ehrenfest no se esmeró mucho –y esta actitud nos recuerda vivamente lo acaecido con la memoria de 1911– en recalcar que su análisis podía servir para sentar las bases de futuras generalizaciones de la hipótesis de Planck.

Así, puesta en el contexto de las investigaciones de Ehrenfest en teoría cuántica, esta contribución puede y debe situarse al nivel de la demostración de la necesidad de la discretización. Esto es, pueden y deben considerarse del mismo —o al menos parecido— orden de importancia la prueba de la irremediabilidad de introducir pesos discretos en el sistema de la cavidad radiante y la demostración rigurosa de que la analogía mecánico-estadística del segundo principio de la termodinámica —en el sentido especificado por Ehrenfest— se mantiene vigente en los tratamientos cuánticos elaborados hasta la fecha.

Pero, y al igual que ocurre con la memoria de 1911 o con la presentación pública del teorema de Boltzmann-Clausius-Szily de 1913, sería un error considerar que este trabajo fue un eslabón *de hecho* en la evolución de la teoría cuántica. La acogida fue lo más cercano a la más absoluta indiferencia. Nuevamente, la importancia de esta contribución debe considerarse al margen de las vicisitudes físico-cuánticas que acontecieron en el primer cuarto del siglo XX.

4.2. El bautismo de la hipótesis adiabática

La referencia más antigua que he encontrado de Einstein a las transformaciones adiabáticas, en el sentido en que su amigo Ehrenfest las utilizaba, data de principios de noviembre de 1913. Es la misma carta en la que manifiesta su desengaño respecto al punto de energía cero[63]:

> I cannot get your idea of adiabatic transformations off my mind. This may be our most valuable resource in our state of general hopelessness, especially since the zero-point energy is now as dead as a mouse. Mr. Keesom has badly aggravated its condition, even though he took great pains to improve it.

[63] Carta de Einstein a Ehrenfest, 8 de julio, 1914. Versión inglesa en BECK (1995), 359.

Seguramente durante el verano anterior —cuando recibió en Zurich a los Ehrenfest— Paul le había explicado sus ideas pormenorizadamente.

Será a partir del mes de abril de 1914, cuando Ehrenfest y Einstein inicien por carta un debate en torno a ciertos aspectos de las transformaciones adiabáticas y a la validez del principio de Boltzmann que desembocará, en el caso de Ehrenfest, en un replanteamiento de sus propios resultados, y en el caso de Einstein, en unas nuevas e interesantes conclusiones. Que Ehrenfest, tras este intercambio de opiniones con Einstein, decidió aclarar los contenidos de su trabajo a última hora lo certifica el hecho de que en las pruebas de imprenta que le enviaron los responsables de *Physikalische Zeitschrift* añadió todas las referencias a la condición δG (hasta entonces inexistente), y también el último párrafo de la publicación definitiva, dedicado a reformular los resultados obtenidos prescindiendo en lo posible de la función peso. Veamos lo que le dice a Einstein en una de las cartas a que me referiero[64]:

> To come as quickly as possible to the objective, I do so in the following theses: *I define my problem by complete* elimination of the concept of $G(q,p,a)$, *fully adopting your diction*. And I then draw up the solution to your problem using this terminology as well.

También añadió a última hora un ejemplo de aplicación —en nota al pie— que, como veremos, previamente había expuesto a Einstein: la deformación de las elipses de Planck. No olvidemos, sin embargo, que la reformulación del último apartado le permitía, además, hacer inocuo el incumplimiento de la condición de normalización, rasgo común a todas las funciones peso que aparecen en su trabajo.

En las discusiones que mantuvieron Einstein y Ehrenfest en la primavera de 1914 básicamente aparecieron dos cuestiones que el primero se encargó de hacer confluir. Por un lado hallamos lo que he venido designando 'objeción de Einstein': la aplicación de una transformación adiabática a la distribución de un sistema en equilibrio no tiene por qué desembocar en un sistema de nuevo en equilibrio. Así, en abril, Einstein escribía a Ehrenfest acerca de un problema del que al parecer también habían hablado previamente (en marzo, Einstein había estado en Leiden): la aplicación de una transformación adiabática a una carga en rotación[65]. Según Einstein, la teoría cuántica prescribía que, inicialmente, para dicha carga habría una serie de velocidades permitidas:

$$0, \pm\omega_1, \pm\omega_2, \ldots \tag{4.37}$$

[64] Borrador de carta de Ehrenfest a Einstein, 21 de mayo, 1914. Versión inglesa en HENTSCHEL (1998), 21.
[65] Carta de Einstein a Ehrenfest, antes del 10 de abril, 1914. Versión inglesa en *íbid.*, 9-10.

Al variar de manera infinitamente lenta la intensidad del campo magnético (perpendicular al plano del movimiento) responsable de esta rotación, las nuevas velocidades angulares, a diferencia de las originales, no estarían distribuidas simétricamente alrededor del valor cero pues –según Einstein– todos los puntos de la línea ω sufrirán un desplazamiento en el mismo sentido. Este resultado se da de bruces con lo prescrito por la mecánica estadística: los valores de ω están distribuidos simétricamente alrededor del punto 0. Concluye[66]:

> That is why I doubt that through adiabatic influence in the sense of conventional mechanics possible conditions change again into possible conditions. How do you find your way out of that? Frankly speaking, I have no solution.–

En el borrador de la respuesta, podemos leer cómo Ehrenfest protesta enérgicamente, tratando de inducirle a pensar lo contrario mediante una concisa reflexión que disolvía la sólo aparente paradoja expuesta por Einstein. Consistía en advertir que el momento de un electrón rotando en un campo magnético consta también de un término dependiente del campo[67]

$$r^2\left(m\omega+\frac{eH}{2c}\right) \quad , \tag{4.38}$$

y no sólo del miembro $m\omega r^2$, que es lo que tácitamente había supuesto Einstein. Ehrenfest, en esta contestación, no se extiende más.

En una carta de más de un mes después, Einstein admite que no acaba de ver el asunto demasiado claro, y desarrolla algunos puntos al respecto[68]. Pero, de momento, nos interesa más otra cuestión que saca en esta misma carta. Formula una crítica a una de las cuestiones más fundamentales del pensamiento de Ehrenfest[69]:

> You are inclined to the view that $\log W$ deviates from thermodynamic entropy. You prove that this is really the case if the probability function $G(q,p,a)$ depended on the a parameters.

Y prosigue:

---

[66] *Ibíd.*, 10.
[67] Borrador de carta de Ehrenfest a Einstein, 10 de abril o después, 1914. Versión inglesa en *íbid.*, 11.
[68] Carta de Einstein a Ehrenfest, 18 de mayo, 1914. Versión inglesa en *ibíd.*, 14-15.
[69] *Ibíd.*, 14.

> I believe, however, that the assumption of such a dependency is not permissible, that is even completely contrary to Boltzmann's conception. For if you just have a look at the states the system assumes *of its own accord* in the course of time, it is evident that then variable parameters a are altogether inconceivable *as independent entities*. Therefore I am of the opinion that G can only be dependent on p and q, but not on a. The *scale* by which the probabilities of the system states are evaluated may not itself be made dependent on the system state. Otherwise a comparison of probabilities calculated under such varying states would be futile.

¡Cuál debía ser la cara que se le quedó a Ehrenfest al leer estas líneas! Dejaban al descubierto que Einstein no había entendido en absoluto su trabajo sobre los quanta de luz y la teoría de Planck, de 1911, y menos aún el significado de las transformaciones adiabáticas. A día 20 de mayo está fechado uno de los dos borradores que, cronológicamente, continúan esta secuencia de escritos[70]. En él, Ehrenfest escribe "I am triumphant! This time *I* am the brighter one". Y no se anda con rodeos:

> You protest that in the weighting function $G(q,p,a_1,a_2)$, a_1, a_2 offend Boltzmann's spirit –I do not want to dispute the *latter– but you yourself have been working* with such a $G(p,q,\underline{a})$ *for almost 10 years*!!!!
> *Namely with Planck's assumption of the quantization of energy* –this is a $G(p,q,\underline{a})$–

Y pasa a probárselo como sigue. Siendo la energía de un resonador

$$E(q,p,\alpha,\beta)=\frac{1}{2}\left(\alpha^2q^2+\beta^2p^2\right) \quad , \tag{4.39}$$

y por tanto la frecuencia

$$\nu=\frac{\alpha\beta}{2\pi} \quad , \tag{4.40}$$

la función peso utilizada por Planck se escribe:

[70] Borrador de carta de Ehrenfest a Einstein, 20 de mayo, 1914. Versión inglesa en *ibíd.*, 15.

$$G\left(q,p,\underline{\alpha},\underline{\beta}\right)=\Gamma\left(\frac{E\left(q,p,\alpha,\beta\right)}{\left(\dfrac{\alpha\beta}{2\pi}\right)}\right) \quad . \tag{4.41}$$

Si se varían ahora los parámetros α (rigidez del resonador) y β (recíproco del momento de inercia) se deforman las elipses de Planck en la superficie *q-p*. Por ejemplo:

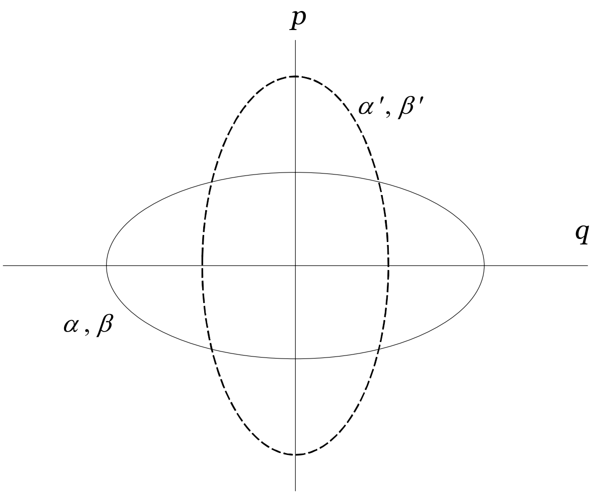


Fig. 4.1. Transformación adiabática de una elipse de Planck: $(\alpha,\beta)\rightarrow(\alpha',\beta')$. Un dibujo parecido debió enviarle Ehrenfest a Einstein.

Tras informarle de que Herzfeld había hecho depender la función peso de la temperatura, lo que considera una "gorrinada" [*Schweinerei*], no puede ocultar su alegría por el resbalón de Einstein, que evidencia que sus primeros descubrimientos no tenían nada de superfluo. Refiriéndose seguramente al artículo de 1914 —que había enviado a la redacción de *Physikalische Zeitschrift* hacía pocos días— manifiesta su confianza en que a Einstein le agrade el resultado allí presentado. Tanto es así que le anuncia que tiene previsto hacer un viaje a Berlín de un par de días para hablar con él (eso será a finales de mayo). También le avisa de que defenderá sus consideraciones sobre la cuestión de la carga en rotación, que en este borrador no detalla.

Sí las encontramos desarrolladas en un borrador de una extensión muy superior fechado al día siguiente, el 21 de mayo, y que probablemente se parezca más a la carta que finalmente envió a Einstein[71]. Básicamente Ehrenfest insiste en que no puede estar

[71] Borrador de carta de Ehrenfest a Einstein, 21 de mayo, 1914. Versión inglesa en *ibíd*., 17-21.

de acuerdo con el planteamiento de Einstein y —a pesar de que prefiere discutir de viva voz— avanza que si bien cuando no hay campo magnético la cuantización ha de aplicarse efectivamente como sigue:

$$mr^2\omega = 0, \pm\frac{h}{2\pi}, 2\frac{h}{2\pi}, \ldots \tag{4.42}$$

cuando hay un campo, debe tenerse en cuenta un término adicional:

$$mr^2\omega + \frac{eH}{c}r\omega^2 = 0, \pm\frac{h}{2\pi}, 2\frac{h}{2\pi}, \ldots \tag{4.43}$$

(Ehrenfest advierte que quizá haya cometido algún error al escribir los coeficientes, como efectivamente ocurre: en el numerador del término adicional sobra una ω y falta un 2). Indica que este resultado se desprende sin problemas de un planteamiento riguroso de las ecuaciones electromagnéticas correspondientes.

Pero lo que más nos interesa de este extenso borrador es la dedicación a lo que Ehrenfest etiqueta (cual si se tratara de un tema distinto al de la carga en rotación) "On the $G(q,p,a)$ question". Explica, con un poco más de detalle, el contenido del borrador del día anterior que justo acabamos de comentar, añadiendo aquí un compendio numerado de los aspectos más relevantes de su trabajo sobre el principio de Boltzmann[72]:

> (5) *For which G(q, p, a) is the relation*
>
> $$\mu\delta Q = \delta \lg W$$
>
> *satisfied?*

Explica la peculiaridad de las funciones peso de la forma $\Gamma(i)$, y además escribe:

> (7) In all extensions of the quanta approach, we remain within the weight class
>
> $$G(q,p,a) = \Gamma(i)$$

Es en esta carta donde le promete hablarle personalmente en Berlín acerca de la *colectividad de Fokker*, que alude a funciones peso que si bien son compatibles con el segundo principio no pueden caracterizarse como las 'más probables'. También le

[72] *Ibíd.*, 20.

explica a su colega y amigo cómo debería calcularse la entropía para seguir siendo realmente fiel al espíritu de Boltzmann[73]:

> a.) Planck, Einstein, Debye work with $G(q,p,\underline{a})$, therefore it is worthwhile to examine why these people do come up with $\mu\delta Q = \delta \log W$ with such anti-Boltzmann spirited G's.
> b.) Only *once* did anyone work with $G(q,p,a,\underline{T})$: Herzfeld. This displeases me.
> c.) Ideal gas can "of its own accord" happen to shrink to half its volume on one occasion and to 1/3 one another, as if labeled item (a) had compelled it.— Classical Hertzian resonators at frequency ν_0 could "*by coincidence*" all be "stunned" at once. On arrival at the Planck ellipses they belong in frequency $\nu(\alpha_1,\beta_1)$, in another instance *by chance* to Planck ellipses that belong in frequency $\nu(\alpha_2,\beta_2)$ — *as if* they had been *pressed* on to these ellipses through corresponding α,β values with the aid of the quantum hypothesis lever.— *Calculate the quotients of the probabilities of both these coincidences.*
> Yes sir — *this* would be the entropy calculation in Boltzmann's spirit.
> You see *I understand* your comment.
> But did Planck, *you*, and Debye calculate *it like this*? — No! — Rather with $G(q,p,a)$ see
> e.g., *Einstein, Ann. D. Phys.* 22 (1907) p. 182 bottom.

Ehrenfest concluye el borrador expresando su confianza en que Einstein entienda la idea general y le pide que no le responda, pues en poco más de una semana tiene previsto visitarle.

Haciendo caso omiso de las recomendaciones de Ehrenfest, Einstein sí responderá. Dice haberse dado cuenta antes de recibir la carta de Ehrenfest de que la teoría cuántica fuerza que la función peso *G* a dependa de ciertos parámetros. Para explicarse, retoma la discusión del sistema del electrón rotando en una superficie conductora bajo la influencia de un campo magnético. Einstein une así las dos cuestiones hasta el momento tratadas por separado en estos intercambios epistolares[74]:

> You are entirely right, you impetuous boy. I had already noticed it before your incensed letter arrived. Quantum theory requires that the G's be made dependent on parameters or that such a dependency be permitted (...)
> Finally, I beg you not to hold against me my rash assertion in my last letters that the G's were independent of a!

[73] *Ibíd.*
[74] Carta de Einstein a Ehrenfest, 25 de mayo, 1914. Versión inglesa en *ibíd.*, 21-22.

Pero añade una observación:

> The correlation between S and $\log W$ is evident only when W is understood as the probability of a phase space *in the sense of the* [*relative*] *frequency* with which it effectuates itself. (Your W for various parameter values a cannot be perceived as such, however, as far as I can see.)

Y afirma que es en este sentido en el que cree en la validez exacta del principio de Boltzmann. Emplaza a Ehrenfest a un futuro encuentro:

> I am also toiling with quanta, looking for a general formulation. But... It is extremely stimulating here, so even if only for this reason, I recommend your comming.

Y, tras invitarle a que se aloje en su propia casa para mayor comodidad, comenta el reciente hallazgo de James Franck y Gustav Hertz, presentándolo como una prueba sensacional en favor de la teoría cuántica. Einstein termina su carta —como hemos visto— pidiendo a Ehrenfest que no le tenga en cuenta lo ocurrido, consciente seguramente del tremendo patinazo que su amigo le había hecho advertir.

En las cartas posteriores al encuentro de Berlín desaparecen los comentarios en torno a la carga rotando y a la función peso. Pero el principio de Boltzmann no dejará de hacer surgir nuevas discrepancias entre los dos amigos. En todo caso, al menos a Joffé, Ehrenfest le comunicaba en julio la buena disposición con la que finalmente Einstein había acogido su trabajo sobre el principio de Boltzmann[75]:

> Ya te escribí sobre una pieza bastante bonita acabada en Pascua; a Einstein le gustó mucho. No hace demasiado salió a la luz en Phys. Zeit. Con mucho gusto la reservaría para la antología de Kirpichev. ¿¡Saldrá o no!?

4.2.1 Una contribución de Einstein a la teoría cuántica

Poco después de este cruce de cartas, Einstein publicó un trabajo sobre teoría cuántica, la versión escrita de la comunicación que expuso ante la Sociedad Alemana de Física el 24 de julio de 1914[76]. Es en este artículo donde bautiza la hipótesis adiabática.

El objetivo de Einstein es deducir la ley de Planck y el teorema de Nernst, dos de los más importantes y al mismo tiempo recientes resultados de la teoría del calor, “in a

---

[75] Carta de Ehrenfest a Joffé, 3 de julio, 1914. En MOSKOVCHENKO & FRENKEL (1990), 137.
[76] EINSTEIN (1914).

purely thermodynamical manner, utilizing basic ideas of quantum theory but not enlisting the help of the BOLTZMANN principle"[77]. La ley de radiación la obtiene en la primera parte del artículo sirviéndose de la termodinámica, del hecho de que los resonadores tengan una cantidad de energía cuyo valor es un múltiplo de $h\nu$ y de una suposición acerca del valor de la constante de la entropía en las moléculas del gas considerado. Subrayemos que es la primera vez que Einstein *parte* de la hipótesis cuántica para obtener la ley de Planck: hasta entonces siempre había tratado de *llegar* a dicha hipótesis por distintos caminos.

El segundo apartado de la comunicación lleva por título "Entropía. Teorema de Nernst". En él, calcula la entropía a partir de un sistema cuyo estado termodinámico viene definido por su temperatura absoluta y uno o varios parámetros λ (p.e., el volumen):

$$S = \frac{\overline{\varepsilon^*}}{T} + \frac{R}{N}\log\left\{\sum \mathrm{e}^{-\frac{N\varepsilon_\sigma^*}{RT}}\right\} \tag{4.44}$$

($\overline{\varepsilon^*}$ representa la energía media del sistema). Suponiendo un gran número de grados de libertad, en cuyo caso todos los posibles estados del sistema tienen el valor de la energía en un pequeño intervalo centrado en ε^*, este sumatorio se puede hacer, y se obtiene la expresión:

$$S = \frac{R}{N}\log Z \quad , \tag{4.45}$$

donde Z es el número de estados posibles, en el sentido de la teoría cuántica, compatibles con la energía ε^*. O sea, que no parte del principio de Boltzmann, sino que lo deduce –como apunta el propio Einstein en nota al pie– mediante el paso de la colectividad canónica a la microcanónica.

Pero hasta aquí Einstein sólo ha considerado cambios del sistema para λ constante. A continuación se dispone a analizar si la expresión (4.45) sigue siendo válida para variaciones del parámetro λ. En este trance –siempre parafraseando a Einstein– hay que hacer hipótesis especiales, siendo la más natural "La hipótesis adiabática de Ehrenfest"[78]:

> The most natural hypothesis which offers itself is EHRENFEST's adiabatic hypothesis, which can be formulated thus: With reversible adiabatic changes of

[77] *Ibíd.* Versión inglesa en ENGEL (1997), 20.
[78] *Ibíd.*, 25.

> λ every quantum-theoretically possible state changes over into another possible state.

Y continúa:

> It is a consequence of this hypothesis that the number Z of quantum-theoretically possible realizations does not change during adiabatic processes. Since the same is true for S, we have to conclude from EHRENFEST's adiabatic hypothesis (which is a natural generalization of WIEN's displacement law) that the BOLTZMANN principle in formula [(4.45)]) has general validity.

De ahí concluye:

> The entropy of a system has, therefore, for all (thermodynamically defined) states of a system —provided they are quantum-theoretically realizable in the same number of ways— the same value.

Finalmente, y para considerar el ámbito de validez del teorema de Nernst, Einstein hace aún algunas reflexiones que no entraré a detallar.

Hasta aquí la parte del contenido de este artículo de Einstein que guarda relación con nuestros objetivos. Einstein, en esta época, andaba metido en el intento de formular una teoría de la relatividad que incluyera la gravitación y los sistemas no inerciales. Dado que es una contribución aislada a la teoría cuántica, me parece razonable pensar que fueron sus discusiones con Ehrenfest principalmente las que le llevaron a escribir estas consideraciones, máxime si tenemos en cuenta que el papel de la hipótesis adiabática es crucial en ellas. El hecho de que no cite expresamente ninguna publicación de Ehrenfest parece apoyar también este supuesto.

Pero, según lo visto, Einstein no profundizó demasiado en las explicaciones que le había dado Ehrenfest. El uso que aquí hace de lo que él mismo bautiza como 'hipótesis adiabática' no sólo no tiene relación con resultados obtenidos por su colega, sino que desatiende todo el cuidado que aquél había puesto en tratar de demostrar en qué casos se mantenía válida la relación entre probabilidad y entropía. ¿Quién nos asegura que —en la expresión (4.44)— al variar uno de los parámetros externos –de los que forzosamente depende Z— ésta siga significando lo mismo, esto es, que Z siga siendo el número de microestados compatibles con una determinada energía? Ehrenfest, desde luego, no. Depende —diría— de si la función peso considerada cumple o no la condición δG.

Tratemos de relacionar esta confusión de Einstein con las discusiones precedentes que había mantenido con Ehrenfest. Tanto en la objeción de Einstein como en el asunto de la carga en rotación, Einstein parecía poner en duda que tras efectuar una influencia adiabática a una distribución de equilibrio este proceso acabara desembocando en una nueva distribución de equilibrio. Finalmente, al creer haber entendido los argumentos de Ehrenfest –quien, por otro lado, se preocupó de separar claramente esta cuestión de la de la función peso– fundió en un solo descubrimiento sus discrepancias con Ehrenfest relativas a las transformaciones adiabáticas y al principio de Boltzmann. El que una distribución de equilibrio pudiera conectarse adiabáticamente con otras distribuciones de equilibrio lo consideró equivalente –y su contribución a la teoría cuántica de 1914 es una muestra de ello– a que las probabilidades a priori se mantuvieran también invariantes.

En un largo artículo de 1916, Ehrenfest añadió, en la versión publicada en *Annalen* (probablemente la más leída y sin duda la más extensa), una nota en la que desacreditaba el empleo que Einstein había hecho de la hipótesis adiabática[79]:

> C. Esta última circunstancia mencionada [que en general no se pueda afirmar que una distribución "más probable" se mantenga como tal tras una transformación adiabática reversible] creo que invalida la deducción del teorema de BOLTZMANN de la entropía y la probabilidad para el caso de sistemas cuantizados generales que recientemente EINSTEIN trató de ofrecer sobre la base de la hipótesis adiabática. (Espero volver sobre esta cuestión en otra ocasión).

Einstein reconocerá este error tras leer dicho artículo[80]:

> Your objection to my quantum paper of 1914 is thoroughly justified; I became aware of the same recently upon studying your paper of 1916.

Pero no puede resistir la tentación de tener la última palabra:

> I do believe, though, that the matter can very probably be corrected in this way: The equation $S = \log Z$ is initially only proven for purely thermal changes. It was wrong, now, to conclude the invariability of Z, according to the adiabatic hypothesis. Instead I avail myself of the circumstance that I can choose the system's external conditions and that, depending on this choice, other processes are "purely thermal." Hence, for ex., a rise in temperature with a constant volume is a "purely thermal" process or a rise in temperature at constant pressure, depending on the choice of these conditions. Therefore any state of the

[79] EHRENFEST (1916b), 343.
[80] Carta de Einstein a Ehrenfest, 12 de noviembre, 1917. Versión inglesa en *ibíd.*, 407.

> system is attainable through "purely thermal" changes. That is why the equation $S = \log Z$ applies generally if it is valid for purely therm. processes.

No he hallado respuesta a esta propuesta de Einstein. De hecho, casi un año después, a raíz de un lapsus de Ehrenfest, quien queriéndose referir al artículo de 1914, lo fechó en 1916, Einstein dice no estar seguro de si su última intentona había llegado a destino[81]:

> Your observation on the entropy constant is absolutely correct. My paper to which you wanted to allude is probably the one of 1914, not the one of 1916; there the number of possible quantum-like elementary states at absolute zero is indicated as
>
> $$\prod(n!) \quad ,$$
>
> as it obviously is. Planck will not be talked out of his metaphysical probability concept. When considering his type of inspirations, an irrational residue is left that I cannot assimilate (I then always have to think of Fichte, Hegel, etc.). At the time, you uncovered a false conclusion in my paper of 1914 (wrong application of your adiabatic hypothesis). I informed you once how a correction would be possible. You never let me know whether you approved of this change in the chain of reasoning. Did you ever receive my message then?

No he encontrado nada que pudiera corresponder a la respuesta de Ehrenfest. Tampoco tengo noticia de que Einstein desarrollara esta curiosa alternativa para interpretar la aplicabilidad del principio de Boltzmann.

La publicación de Einstein de 1914 no dio, ni mucho menos, en un general reconocimiento de la hipótesis adiabática. No he hallado secuelas a este bautizo, y el nombre sólo empezó a sonar después de que el propio Ehrenfest lo empleara en 1916, en la auténtica entrada en escena de la hipótesis adiabática en la teoría cuántica.

[81] Carta de Einstein a Ehrenfest, 4 de setiembre, 1918. Versión inglesa en HENTSCHEL (1998), 634.

5

La hipótesis adiabática
1915 ~ 1918

Como relaté en la introducción a esta parte segunda, a lo largo de 1915 y 1916 aparecieron varias contribuciones dedicadas a dar con unas reglas cuánticas más generales que las hasta entonces disponibles. Ehrenfest pudo constatar cómo, en sus respectivos intentos, Planck o Sommerfeld, por ejemplo, mostraron no estar al tanto de su idea sobre las transformaciones adiabáticas. Poco después de la publicación de los trabajos de Sommerfeld —a quien enseguida dirigió una carta— Ehrenfest leyó en la Academia de Amsterdam una larga ponencia en la que recopilaba los descubrimientos que hasta entonces había publicado por separado, conectando además la ahora sí nítidamente formulada hipótesis adiabática con contribuciones de otros autores, como Sommerfeld, Planck o Debye[1]. Todo apunta a que este artículo no fue consecuencia de nuevas pesquisas de Ehrenfest: no hallamos en él progresos significativos en las cuestiones que se habían quedado sin resolver en anteriores ataques, ni tampoco en sus cuadernos de notas se aprecia un incremento de anotaciones en este sentido.

De todos modos no hay que desdeñar las novedades que contiene esta publicación: desde mejoras evidentes en la formulación tanto de la hipótesis como de sus métodos de aplicación, hasta la conexión que se establece con diversas hipótesis cuánticas, pasando por un examen más preciso de la relación de todo el asunto con la fundamentación estadística del segundo principio de la termodinámica. Este trabajo de 1916 dio a conocer la ruta adiabática emprendida por Ehrenfest. Y es que éste se preocupó de enviar manuscritos a tres revistas de renombre —cosa que antes sólo había hecho con el trabajo escrito junto a Kamerlingh-Onnes, en 1914[2]— para que esta vez su contribución no pasara inadvertida (no debemos olvidar, sin embargo, que la Gran Guerra pudo haber cortado —y en cualquier caso seguro que dificultó— la circulación de revistas entre, por ejemplo, Alemania y Gran Bretaña, lo que aconsejaba publicar el mismo trabajo en más de un sitio).

Estando la memoria ya terminada —o a punto— presentaron sus célebres contribuciones a la teoría cuántica de Sommerfeld, Paul S. Epstein y Karl Schwarzschild. Era entonces tarea obligada comprobar la compatibilidad de éstas con la hipótesis adiabática. Eso es lo que hizo durante el otoño siguiente un discípulo de Ehrenfest: Johannes M. Burgers. En una tríada de artículos demostró —bajo ciertas condiciones que a la postre se demostraron excesivamente restrictivas— la invariancia de las integrales fásicas primero, y de las variables de acción después. También Krutkow envió a Leiden, desde San Petersburgo, una contribución en la que proponía un método de aplicación sistemático de la hipótesis adiabática. Por su parte, Henrik A. Kramers, uno de los primeros estudiantes de Ehrenfest en Leiden, trató de ampliar los resultados de Burgers, pero su intento, que no

---

[1] EHRENFEST (1916a).

[2] EHRENESFEST & KAMERLINGH-ONNES (1914).

resultó especialmente exitoso, nunca fue a imprenta. Adolf Smekal, joven físico vienés, también quiso sumarse a estos desarrollos, aportando algunas ideas para esclarecer los puntos de la tesis de Ehrenfest que se le antojaban más oscuros, todos ellos relacionados principalmente con la cuestión estadística.

De esta ristra de secuelas, sólo los trabajos de Burgers fueron ampliamente conocidos y citados por los físicos del momento. Además de la innegable superioridad de su trilogía, hay que tener en cuenta que, emulando a su maestro, publicó una parte importante de sus resultados en tres revistas distintas, las mismas en las que lo había hecho Ehrenfest.

Los ya reconocidos Planck, Sommerfeld y Bohr incorporaron la hipótesis adiabática a sus propias formulaciones de la hipótesis cuántica. El caso del danés, que desde 1916 trabajaba con el teorema mecánico de Boltzmann desempolvado por Ehrenfest, fue el que tuvo consecuencias más notables. A partir de 1918 —año de la publicación de las dos primeras partes de la obra de Bohr en que presentaba su 'principio de transformabilidad mecánica'—, la hipótesis adiabática ya irá indisolublemente ligada a la teoría de Bohr, y su alcance y repercusión deberán estudiarse no ya a la luz de las subsiguientes publicaciones de Ehrenfest, sino en función del grado de aceptación de las ideas que brotaban de Copenhague y se diseminaban por Europa y América.

5.1 La hipótesis adiabática de Ehrenfest

Ehrenfest publicó su nueva entrega sobre las transformaciones adiabáticas en tres revistas distintas. La que seguramente fue la primera versión apareció en *Proceedings of the Amsterdam Academy*, primero en holandés y luego en inglés, como era costumbre en esta revista[3]. Casi un mes después de su intervención en la institución holandesa, el 22 de julio, se recibió en la redacción de *Annalen de Physik* una versión alemana muy similar[4]. Del 6 de setiembre data el post scríptum que apareció idéntico en ambas publicaciones. En *Annalen* incluyeron este artículo en el número de octubre.

Ehrenfest envió aún otra versión inglesa a *Philosophical Magazine*, versión en la que principalmente incorporaba al cuerpo del texto algunas correcciones que en las versiones —seguramente— anteriores se hallaban en notas al pie añadidas durante el proceso de impresión, y en la que eliminaba algunas observaciones y demostraciones no esenciales[5]. Es más que probable que esta reducción estuviera hecha a partir de la versión de *Annalen*. Salió en la revista inglesa en el número de junio de 1917.

Muchas de las cuestiones que Ehrenfest trató en esta memoria ya las había expuesto en sus anteriores trabajos. Aunque al analizar su contenido incurriré en alguna que otra

---

[3] EHRENFEST (1916a).
[4] EHRENFEST (1916b).
[5] EHRENFEST (1917).

repetición, he preferido dar cuenta de todo el artículo, destacando los aspectos que Ehrenfest consideró aquí por primera vez. En la tabla 5.1 (*cfr*. pág. 297) presento un esquema comparativo del contenido de este artículo y con el de los tres anteriores de 1913 y 1914.

5.1.1 La versión de *Proceedings of the Amsterdam Academy*

La versión inglesa que apareció en *Proceedings*, además de ser presumiblemente la más antigua, es también la que Klein decidió incluir en *Collected scientific works*, y por lo tanto la más accesible[6]. Expondré primero el contenido de esta versión, y mencionaré después las variaciones respecto a ella que he reconocido en las otras dos. Presento un resumen en cinco apartados que no se corresponden con los del artículo, pero que se inspiran en lo dicho por el propio autor en la introducción.

Introducción

Ehrenfest despliega su hipótesis sobre la mesa con cautela. Su actitud es tan prudente que no parece tener la pretensión de proponer lo que de hecho propone: unos sólidos cimientos sobre los que levantar la teoría de los quanta. Al contrario que en su parca presentación de 1913, en la que manifestaba su confianza en estar brindando a los lectores una posible alternativa en esa dirección, ahora, tras leer la introducción de 1916, se diría que ha descubierto una herramienta potente, un método de generalización repleto de posibilidades.

Pero los vestigios de una aspiración más fundamental ni mucho menos han desaparecido. Dada la creciente cantidad de fenómenos físicos que se explican con una mezcla de mecánica y electrodinámica por un lado e hipótesis cuántica por el otro, Ehrenfest ve deseable dar con un punto de vista más general que permita delimitar lo mejor posible la frontera entre componentes de tan distinta naturaleza. Esta búsqueda empezó atendiendo a la ley del desplazamiento, ley hallada a partir de principios clásicos, impasible ante la repentina invasión de las huestes de lo cuántico. Así —sigue Ehrenfest—, sin el uso de los quanta, es posible calcular correctamente la variación de la distribución de energía en el espectro del cuerpo negro, y también el trabajo que se realiza sobre una cavidad radiante al comprimirla adiabática y reversiblemente. Afirma[7]:

> Perhaps something similar holds in more general cases, when no longer harmonic vibrations take place, but more general motions: the *reversible adiabatic* changes

---

[6] EHRENFEST (1916a).

[7] *Ibíd*. En KLEIN (1959a), 378-379.

> for such more general motions might e.g. be calculated by the classic method, while in the calculation of *other changes* (e.g. of the isothermal addition of heat) the quanta already play a role.

La ley del desplazamiento —que recordemos que había tomado su nombre del desplazamiento que experimentaba, al variarse la temperatura, la longitud de onda para la que la intensidad radiada por el cuerpo negro era máxima— relaciona, en el ámbito de la radiación, distintos estados de equilibrio. Según Ehrenfest, su significado último reposa en la idea de transformación adiabática: una transformación infinitamente lenta en la que el sistema sólo transita por estados de equilibrio. En virtud de ello, Ehrenfest aventura una posible convivencia entre las transformaciones adiabáticas y las anheladas reglas de cuantización.

Ese era el punto de partida –continúa Ehrenfest– del análisis detallado de la memoria de 1911 y de sus posteriores trabajos de 1913[8]. En ellos había utilizado por primera vez lo que Einstein bautizó posteriormente como *hipótesis adiabática*[9]:

> If a system is exposed to adiabatic influences the "admissible" motions are transformed into "admissible" ones.

Si se quiere aplicar la hipótesis cuántica por primera vez a una cierta clase de movimientos la hipótesis adiabática nos indica cuáles son los movimientos permitidos y cuáles no, siempre que los movimientos sometidos a examen puedan construirse mediante una transformación adiabática a partir de otros cuya admisibilidad esté reconocida. En el peor de los casos –añade Ehrenfest– la hipótesis adiabática servirá al menos para restringir la arbitrariedad con la que de otra forma debería aplicarse la hipótesis cuántica a sistemas en los que se ignora totalmente el espectro de estados permitidos.

Estos son los cuatro propósitos principales de este artículo, enunciados por el mismo Ehrenfest:

1. Formular la hipótesis adiabática de la manera más precisa posible, concretando al mismo tiempo los casos en los que esto no puede hacerse.

2. Subrayar la gran significación de los invariantes adiabáticos en la teoría cuántica. En particular, la del invariante

$$\frac{\overline{2T}}{\nu}\ , \tag{5.1}$$

---

[8] EHRENFEST (1911, 1913a y 1913b).

[9] EHRENFEST (1916a). En KLEIN (1959a), 379.

que permite establecer una conexión entre la hipótesis adiabática y las hipótesis cuánticas de, por ejemplo, Planck, Debye, Bohr y Sommerfeld.
3. Advertir las dificultades que surgen cuando en los procesos adiabáticos reversibles se interpone un movimiento singular.
4. Enlazar la cuestión adiabática y la interpretación mecánico-estadística de Boltzmann de la segunda ley de la termodinámica.

Ehrenfest reconoce no haber logrado sortear todos los obstáculos con que se ha topado, y expresa su confianza en que tras esta presentación pública, otros puedan hacerlo en su lugar. Insiste una vez más en lo que para él constituye un blindaje contra futuros desarrollos que pudieran poner en tela de juicio la utilidad de su especulación: la ley del desplazamiento asegura que pase lo que pase las transformaciones adiabáticas tendrán un estatus privilegiado en la teoría de los quanta.

La formulación

Primero, ¿qué debe entenderse por 'influencia adiabática reversible'? Sean $q_1,\dots,q_n$ las coordenadas de un sistema cuya energía potencial depende no sólo de las q_i, sino también de ciertos parámetros de variación infinitamente lenta $a_1,a_2,\dots$ La energía cinética es una función cuadrática de las velocidades $\dot{q}_i$, pudiendo haber en los coeficientes tanto variables q_i como parámetros a_i. En sistemas de este tipo se puede transformar un movimiento $\beta(a)$ en otro $\beta(a')$ mediante un cambio infinitamente lento de los parámetros a desde los valores iniciales $a_1,a_2,\dots$ hasta los finales $a_1',a_2',\dots$ Se dirá entonces que esa es una influencia adiabática reversible, y que los movimientos $\beta(a)$ y $\beta(a')$ están "adiabáticamente relacionados".

A continuación –y esta forma de exposición es una constante en la estructura de este artículo– Ehrenfest adjunta un par de observaciones. La primera atañe al significado del término 'reversible'. Para movimientos periódicos —por ejemplo, una trayectoria elíptica— no necesita ser justificado: al retornar los parámetros a a su valor original, si la influencia es reversible, se recupera el movimiento original. Por contra, en un movimiento aperiódico —por ejemplo, una trayectoria hiperbólica— no es posible restituir el movimiento original con sólo restablecer las condiciones determinadas por el valor de los parámetros a. Sí puede ocurrir en movimientos multiperiódicos donde, al igual que en los estrictamente periódicos, la reversibilidad también puede definirse con propiedad: si la transformación es reversible, se recupera el movimiento original. En la segunda observación, Ehrenfest advierte que la definición de 'transformación adiabática reversible' requiere ser generalizada convenientemente si se considera, por ejemplo, un sistema inmerso en un campo magnético o si en lugar de un sistema mecánico se quiere estudiar un sistema electromagnético.

Ahora ya se puede enunciar la hipótesis adiabática, al menos para movimientos periódicos y multiperiódicos. La teoría cuántica prohíbe algunos movimientos, sin motivo justificable desde el punto de vista de la mecánica tradicional. Si se designa con $B\{a^o\}$ los movimientos del sistema permitidos para un conjunto de parámetros $a_1^o, a_2^o, \ldots$, y con $B\{a\}$ los movimientos permitidos para otro conjunto de valores $a_1, a_2, \ldots$, entonces[10]:

> *For a general set of parameter values $a_1, a_2, \ldots$ only those motions are possible that are adiabatically related with motions possible for the special values $a_1^o, a_2^o, \ldots$*
> (that is which can pass into these by a reversible change).

(más afortunado sería el uso del término 'allowed' en lugar de 'possible', que es el que puede leerse en la versión de *Philosophical Magazine*[11]). Acompañan a este enunciado dos observaciones. La aparición de ciertas dificultades —relacionadas con los movimientos singulares, de naturaleza aperiódica, o lo que es lo mismo, con periodos que crecen ilimitadamente— impide decidir si esta hipótesis podrá generalizarse adecuadamente a movimientos realmente aperiódicos (como lo sería, por ejemplo, una trayectoria hiperbólica provocada por un centro de atracción newtoniano). Por otro lado, en el caso de los movimientos periódicos —y multiperiódicos—, si bien se pueden realizar algunas transformaciones sin problema alguno (por ejemplo, una variación de los campos eléctrico o magnético), se dan otras que tienen un carácter más ficticio (por ejemplo, la variación de una fuerza central). Diversas demostraciones existentes de la ley del desplazamiento en las que se echa mano de procedimientos impracticables en un laboratorio garantizan en buena medida que un proceso ficticio puede conducir una transformación a buen puerto. Pero sólo posteriores investigaciones y un mayor control experimental determinarán cuándo una influencia adiabática "natural" se convierte en "unnatural".

El correcto empleo de la proposición adiabática –sigue Ehrenfest– exige detectar cuáles son los invariantes adiabáticos del sistema a cuantizar, o sea, qué magnitudes permanecen inalteradas en la transformación de un movimiento $\beta(a)$ en otro adiabáticamente relacionado con él, $\beta(a')$, pues de la hipótesis adiabática se deduce que[12]:

> If we assume that for the admissible motions $B\{a^o\}$ a definite adiabatic invariant Ω has the discrete numerical values Ω', Ω'' for the special values $a_1^o, a_2^o, \ldots$, then it has exactly the same values for the admissible motions belonging to the arbitrary values of the parameters $a_1, a_2, \ldots$

[10] *Ibíd.*, 381.
[11] EHRENFEST (1917). En VAN DER WAERDEN (1968), 82.
[12] EHRENFEST (1916a). En KLEIN (1959a), 382.

Imagínese un sistema que para ciertos valores escogidos arbitrariamente $a_1, a_2, \ldots$ y para cualesquiera condiciones iniciales $q_1^o, q_2^o \ldots$ realiza sólo movimientos periódicos, pudiendo depender su periodo P de las a_i, de las q_i^o y de las $\dot{q}_i$. En este caso puede demostrarse —Ehrenfest adjunta en un apéndice una demostración; *cfr. Anexo, pág.* 366— que la integral temporal, extendida sobre un periodo completo, del doble de la energía cinética es un invariante adiabático:

$$\delta' \int_0^P dt \cdot 2T = 0 \tag{5.2}$$

(δ' indica que la diferencia entre los valores infinitamente cercanos de la integral corresponde a dos movimientos relacionados adiabáticamente), que no es otro que el ya para nosotros conocido invariante cinético (5.1). Esta vez, aunque en nota al pie, Ehrenfest ofrece otros ejemplos de invariantes adiabáticos, todos ellos momentos cíclicos (momentos conjugados de coordenadas que no aparecen explícitamente en el hamiltoniano):

(a) En el movimiento de rotación de un anillo de electrones influido por un campo magnético, el momento cíclico es la suma del momento angular y el momento debido a la presencia del campo magnético ("elektro-kinetic moment").

(b) Si la perturbación es un campo eléctrico y el sistema un átomo de hidrógeno según la teoría de Bohr, la componente del momento angular paralela a las líneas de fuerza será un invariante adiabático.

(c) También en las transformaciones infinitamente lentas de campos de fuerzas centrales el momento angular —de un sistema de electrones rotando, se entiende— es un invariante adiabático.

Ehrenfest propone una interpretación geométrica del invariante cinético que le permite relacionar la hipótesis adiabática con las hipótesis cuánticas de Planck, Debye, Bohr y otros (*sic*). Para ello, trae a colación la integral de acción utilizada por Sommerfeld:

$$\int_0^P dt \cdot 2T = \int_0^P dt \sum_{h=1}^n p_h \dot{q}_h = \sum_{h=1}^n \int dq_h p_h = \sum_{h=1}^n \iint dq_h dp_h \quad .$$

Según esto:

$$\frac{\overline{2T}}{\nu} = \sum_{h=1}^{n} \iint dq_h dp_h \quad . \tag{5.3}$$

El significado que Ehrenfest da a la doble integral es el siguiente. Si el sistema realiza un movimiento periódico, su punto fásico describe una curva cerrada en el espacio (q,p) $2n$-dimensional cuyas n proyecciones en los planos 2-dimensionales $(q_1,p_1),(q_2,p_2),\ldots$ $(q_n,\ p_n)$ son n curvas cerradas. En definitiva,

$$\iint dq_n dp_n \tag{5.4}$$

es el área encerrada por la enésima curva proyectada. También aquí Ehrenfest anexa observaciones, cuatro en esta ocasión:

A. El valor numérico de (5.3) no depende del sistema de coordenadas elegido.
B. En ciertos sistemas, si se escogen las coordenadas de manera adecuada, no sólo la suma total (5.3) es un invariante adiabático, sino también cada uno de los n sumandos que la componen.
C. En sistemas de un grado de libertad no hay invariantes adiabáticos independientes del cinético.
D. A una cierta serie de valores $a_1^{\mathrm{o}}, a_2^{\mathrm{o}}, \ldots$ de un sistema n-dimensional le corresponde un movimiento que viene representado por una curva en el espacio (q,p) que se encuentra sobre una hipersuperficie de energía constante $\varepsilon(q,p,a_0) = \varepsilon_0$. Esta hipersuperficie encierra un hipervolumen $2n$-dimensional

$$\int \cdots \int dq_1 \cdots dp_n = V_{\mathrm{o}} \quad . \tag{5.5}$$

Si se ejerce una influencia adiabática reversible desde la serie $a_1^{\mathrm{o}}, a_2^{\mathrm{o}}, \ldots$ hasta la $a_1, a_2, \ldots$, no sólo se modificará la energía del sistema (en virtud del trabajo ejercido sobre éste), sino que también habrá variado la posición —forma— de las hipersuperficies en el espacio fásico. Ahora bien, según un teorema demostrado por Paul Hertz, el hipervolumen V encerrado por éstas no variará[13]:

$$V = V_{\mathrm{o}} \quad . \tag{5.6}$$

Para sistemas unidimensionales, este resultado equivale a afirmar la invariancia de (5.3), no así en sistemas de más de un grado de libertad. Y es que la demostración de Hertz sólo

[13] Véase HERTZ (1910).

es aplicable a sistemas ergódicos (en los que puede equipararse el promedio microcanónico con el promedio temporal), como es el caso del oscilador armónico unidimensional. En general, sin embargo, los sistemas de dos o más grados de libertad no son ergódicos.

Conexión de la hipótesis adiabática con las hipótesis cuánticas
(i) Sistemas unidimensionales

La hipótesis de Planck de los grados de energía prescribe que un resonador de frecuencia ν_0 que vibra armónicamente cumple:

$$\frac{\overline{2T}}{\nu_0} = \frac{\varepsilon}{\nu_0} = \iint dq dp = 0, h, 2h, \ldots \tag{5.7}$$

Si ahora consideramos la ecuación del movimiento de un oscilador no armónico ($\nu \neq \nu_0$):

$$\ddot{q} = -\left(\nu_0^2 q + a_1 q^2 + a_2 q^3 + \ldots\right) \quad , \tag{5.8}$$

podemos sacar partido del hecho de que haciendo $a_1 = a_2 = \ldots = 0$ se recupera el caso armónico. Dado que es posible idear una transformación adiabática que conecte ambos tipos de resonadores, según la hipótesis adiabática, el oscilador anarmónico sólo podrá efectuar aquellos movimientos que satisfagan:

$$\frac{\overline{2T}}{\nu} = 0, h, 2h, \ldots \tag{5.9}$$

Ehrenfest concluye[14]:

> From the hypothesis of PLANCK's energy-steps we have thus deduced by means of the adiabatic hypothesis the quantum hypothesis DEBYE gives for the values of $\iint dpdq$ for non-harmonic vibrations.

Ehrenfest expone el recurrente ejemplo del dipolo, con la novedad en esta ocasión de que plantea evitar el movimiento no periódico que delimita la transición entre los movimientos de oscilación y rotación acudiendo a un péndulo cónico –recordemos que eso mismo propuso Bohr en su publicación inédita de abril de 1916, de la que no parece que a la sazón Ehrenfest tuviera conocimiento[15]– o a un sistema imbuido de un campo magnético[16]. Para la cuantización del movimiento de rotación rededuce la expresión que él mismo había

[14] EHRENFEST (1916a). En KLEIN (1959a), 385-386.
[15] BOHR (1916). En HOYER (1981), 438, nota *.
[16] EHRENFEST (1916a). En KLEIN (1959a), 387, nota 1.

rectificado, en su segundo artículo de 1913, al hacer corresponder un movimiento de vibración a dos rotaciones y no una, como había hecho en el primero (*cfr*. 3.1.2 y 3.2):

$$p = 0,\ \pm\frac{h}{2\pi},\ \pm 2\frac{h}{2\pi},\ \dots \quad , \tag{5.10}$$

y añade que sería necesario averiguar la íntima conexión que debe haber entre ambos invariantes —el anterior y el posterior al movimiento singular— para completar estas consideraciones.

(ii) Sistemas de más grados de libertad

Ehrenfest muestra —y esta es una de las primicias— que la hipótesis cuántica de Sommerfeld, y en particular su aplicación al movimiento de un punto alrededor de un centro de atracción newtoniano, también satisface la ley adiabática. Sea $\chi(r,a_1,a_2,\dots)$ el potencial de la fuerza central atractiva. En coordenadas polares ($r=q_1, \varphi=q_2$) las ecuaciones del movimiento son

$$m\ddot{r} - mr\dot{\varphi}^2 + \frac{d\chi}{dr} = 0 \qquad \text{y} \qquad \frac{d}{dt}\left(mr^2\dot{\varphi}\right) = 0 \quad . \tag{5.11}$$

La igualdad de la derecha expresa directamente que

$$p_2 = mr^2\dot{\varphi} = const. \tag{5.12}$$

(reparemos en que p_2 es un momento cíclico). Eliminando ahora $\dot{\varphi}$ de la ecuación de la izquierda de (5.11) y utilizando (5.12), la ecuación del movimiento de la coordenada radial puede escribirse como sigue:

$$m\ddot{r} = \frac{p_2^2}{mr^3} - \frac{d\chi}{dr} \quad . \tag{5.13}$$

La ecuación (5.13) tiene la misma forma que la correspondiente al movimiento unidimensional y oscilante de un punto másico sometido a la influencia de una fuerza cuyo potencial es:

$$\Phi = \frac{p_2^2}{2mr^2} + \chi\left(r,a_1,a_2,\dots\right) \quad . \tag{5.14}$$

Dicho punto estaría restringido a moverse entre dos valores determinados de r. De este movimiento periódico de un grado de libertad se puede decir, según lo visto, que tiene como invariante adiabático

$$\frac{\overline{2T_1}}{\nu_1} = \iint dq_1 dp_1 \quad . \tag{5.15}$$

De hecho, también la ecuación (5.12) puede interpretarse con ayuda del invariante cinético, puesto que

$$\frac{\overline{2T_2}}{\nu_2} = \frac{p_2 \dot{q}_2}{\left(\frac{\dot{q}_2}{2\pi}\right)} = 2\pi p_2 = \int_0^{2\pi} dq_2 p_2 = \iint dq_2 dp_2 \quad . \tag{5.16}$$

Sommerfeld, en cambio, de acuerdo a sus reglas de cuantización, había hallado los movimientos permitidos imponiendo directamente

$$\left.\begin{aligned} \iint dq_1 dp_1 &= 0, h, \ldots, nh \\ \iint dq_2 dp_2 &= 0, h, \ldots, nh \end{aligned}\right\} \quad . \tag{5.17}$$

Los dos planteamientos, representados por (5.15) y (5.16) en el caso de la hipótesis de Ehrenfest y por (5.17) en la de la hipótesis de Sommerfeld, son perfectamente compatibles. En otras palabras: Sommerfeld aplicó la cuantización precisamente a dos invariantes adiabáticos. Anexas encontramos ahora cuatro observaciones:

A. Los dos invariantes adiabáticos señalados, (5.16) y (5.17), no existen sólo en movimientos periódicos alrededor de un centro de fuerzas atractivo del tipo “Newton-Coulomb”, con potencial

$$\chi = \frac{a}{r} \quad ,$$

o en aquéllos cuyo potencial es elástico

$$\chi = \frac{ar^2}{2} \quad ,$$

sino también en movimientos multiperiódicos alrededor de un centro de fuerzas que corresponda a un potencial todavía más general $\chi(r,a)$.

Pero sólo en los dos primeros casos se cumple que $\nu_1 = \nu_2 = \nu$, y por lo tanto sólo en esos casos la suma

$$\frac{\overline{2(T_1 + T_2)}}{\nu} = \frac{\overline{2T}}{\nu} \tag{5.18}$$

también es un invariante adiabático.
B. Sería interesante encontrar los invariantes adiabáticos de movimientos multiperiódicos aún más generales, y especialmente los correspondientes a campos de fuerza anisótropos. Ello —según Ehrenfest— ayudaría a dilucidar la cuestión de en qué sistemas de coordenadas es aplicable la hipótesis cuántica de Sommerfeld.
C. Para fuerzas de atracción elásticas y coulombianas las nuevas reglas de cuantización de Planck y las reglas (5.17) son equivalentes (como ya había señalado Sommerfeld), y por ende, las primeras también están en buen acuerdo con la hipótesis adiabática.
D. Sommerfeld ha considerado, en un refinamiento posterior de su teoría, la dependencia de la masa del electrón con la velocidad, habiendo incluido con ello la corrección relativista en sus cálculos. Las órbitas no cerradas obtenidas introducen cierta ambigüedad en la elección de los límites de las integrales de (5.17). Ehrenfest propone investigar qué magnitudes son invariantes adiabáticos para decantarse por una u otra opción.

Relación con la interpretación estadística del segundo principio de la termodinámica

La deducción mecánico-estadística del segundo principio hecha por Boltzmann se basaba en una determinada estipulación de qué regiones del espacio (q,p) son equiprobables. Como es sabido —y Ehrenfest ya explicó en el artículo de 1914— Boltzmann dotó con un peso uniforme a todo el espacio-μ (espacio fásico de una molécula). En cambio, en la teoría de Planck y sus generalizaciones, la función peso G pierde esa uniformidad e incorpora nuevas dependencias:

$$G(q,p,a) \neq const. \tag{5.19}$$

De hecho, en la teoría cuántica, qué movimientos son o no admitidos viene determinado precisamente por el valor de los parámetros a. ¿Cómo se debe restringir entonces la elección de la función peso $G(q,p,a)$ –esto es, la elección de las regiones admitidas– para que la justificación boltzmanniana del segundo principio siga siendo válida?

Para moléculas con un grado de libertad (resonadores vibrando armónica o anarmónicamente) el problema puede resolverse completamente[17]:

> *For an ensemble of such molecules (resonators)* BOLTZMANN*'s relation between entropy and probability will exist then and only then when the steady motions are characterised by the condition:*
>
> $$\frac{\overline{2T}}{\nu} = \iint dpdq = \textit{fixed numerical values } \ \Omega_1, \Omega_2, \ldots,$$
>
> *which condition is invariant with respect to adiabatic changes.*

Tanto la hipótesis de Planck de los grados de energía como la hipótesis de Debye para osciladores no armónicos satisfacen esta condición. Para moléculas con más grados de libertad, la cosa no es tan sencilla[18]:

> It is however still doubtful whether for molecules with *more than one* degree of liberty the above given necessary and sufficient connexion remains valid between the adiabatic hypothesis on one hand and BOLTZMANN's relation between entropy and probability on the other hand.

Ehrenfest incluye en este apartado un comentario sobre la objeción de Einstein. Parece haber avanzado algo, al menos en cuanto a precisión en su formulación: ¿se obtiene una distribución de estados 'más probable' si a partir de una distribución 'más probable' se emprende un proceso adiabático reversible, independientemente de si durante el proceso hay o no interacción entre las moléculas? Si bien sí se obtiene en algunos casos (en una cavidad con radiación negra —haya o no un catalizador— o en un gas ideal sin campo externo), en general ese no es el caso (los dos ejemplos aducidos tienen en común que en ellos la presión depende sólo de la energía total del sistema y no de la distribución sobre los distintos grados de libertad). De nuevo Ehrenfest sólo puede presentar una solución completa de este problema para moléculas de un grado de libertad: la respuesta es afirmativa si y sólo si entre la energía y el invariante adiabático hay una relación del tipo:

$$\varepsilon = A(a)\frac{\overline{2T}}{\nu} + B(a) \quad , \tag{5.20}$$

expresión que Ehrenfest no demuestra, y que no incluyó en las versiones posteriores de este artículo.

---

[17] *Ibíd.*, 390.

[18] *Ibíd.*

Dificultades en la aplicación de la hipótesis adiabática

Hallamos finalmente un ejemplo inédito de movimiento singular, al situar junto al movimiento de transición entre los de vibración y rotación de una molécula diatómica. Surge en la transformación adiabática reversible de un campo de fuerzas anisótropo en otro isótropo. Consideremos un punto de masa unidad sumido en un campo de fuerzas cuya energía potencial es

$$\Phi = \frac{1}{2}\left(\nu_1^2\xi_1^2 + \nu_2^2\xi_2^2\right) \tag{5.21}$$

(ξ_1 y ξ_2 son las dos coordenadas de posición). Ehrenfest aplica al caso isótropo ($\nu_1 = \nu_2$) la hipótesis cuántica de Sommerfeld (para campos centrales), y después la hipótesis cuántica de Planck para resonadores a cada una de las vibraciones en el caso anisótropo (que ya no corresponde a un campo central). En el primer caso sólo serán admisibles aquellos movimientos que satisfacen las relaciones:

$$mr^2\dot{\varphi} = \frac{nh}{2\pi} \qquad [\textit{momento angular}] \tag{5.22}$$

$$\frac{\varepsilon}{\nu} = (n+n')h \quad ; \qquad [\textit{energía total}] \tag{5.23}$$

n y n' son números naturales: n proviene de la cuantización de la variable radial y n' de la angular. En el caso anisótropo, la hipótesis de Planck dicta que sólo son permitidos aquellos movimientos para los que:

$$\frac{\varepsilon_1}{\nu_1} = n_1 h \quad \text{y} \quad \frac{\varepsilon_2}{\nu_2} = n_2 h \tag{5.24}$$

(n_1 y n_2 son también números naturales). Si ahora acercamos de manera infinitamente lenta los valores ν_1 y ν_2 al valor común ν, al ser (5.24) invariantes adiabáticos, la energía total del sistema finalmente cumplirá:

$$\frac{\varepsilon}{\nu} = (n_1 + n_2)h \quad . \tag{5.25}$$

En una nota añadida a las pruebas de imprenta Ehrenfest agradece a Epstein el haberle hecho notar que (5.23) y (5.25) no son compatibles: según (5.23), un movimiento circular requiere $n' = 0$ (con n arbitraria), y en cambio en (5.25) $n_1 = n_2$. Esto significa que, para este tipo de órbitas, en un caso ε/ν puede tomar cualquier valor múltiplo de h (n puede tomar cualquier valor) y en el otro sólo múltiplos pares (pues $n_1=n_2$).

Pero nada de eso tiene que ver —en principio— con los movimientos singulares, que es a donde Ehrenfest quería ir a parar con todo esto. En el proceso de transformación de un oscilador anisótropo en otro isótropo tiene lugar un proceso que denomina de *límite doble*. En el movimiento final el momento angular es constante mientras que no lo es en el inicial. Al irse igualando las frecuencias dicho momento va oscilando de manera cada vez más lenta entre los valores

$$\pm 2\sqrt{n_1 n_2}\cdot h \quad .$$

Qué valor se establece finalmente en el caso isótropo viene determinado por este peculiar proceso: el valor del momento angular tiende a dos límites.

Problemas como éste ponen de manifiesto que hay ocasiones en las que sería necesario complementar la hipótesis adiabática para, por ejemplo, deducir las cuantizaciones correspondientes a fuerzas centrales arbitrarias a partir de la hipótesis de los grados de energía de Planck. Ehrenfest sugiere que puede haber relación entre las dificultades que conllevan los movimientos singulares y las que se presentan al aplicar conceptos como 'cambio adiabático reversible' o 'invariante adiabático' a movimientos esencialmente no periódicos, como por ejemplo los movimientos hiperbólicos de un punto bajo la influencia de una fuerza coulombiana; también en este caso —sigue Ehrenfest— el valor de la energía y del momento angular dependen de un proceso de límite doble: por un lado la variación infinitamente lenta de los parámetros a, y por el otro, el transcurso del movimiento entre $t=-\infty$ y $t=\infty$.

Al final del artículo encontramos un post scríptum, redactado en los días que mediaron entre el envío del manuscrito y la publicación del artículo, ínterin en el que aparecieron las contribuciones de Epstein, Debye y Schwarzschild (a éste último Ehrenfest lo cita sólo en la más tardía versión de *Philosophical Magazine*, en sustitución de Debye)[19]:

> *Poscript at the correction*. Meanwhile EPSTEIN has published some highly interesting papers [ref.] which show the importance of STÄCKEL's method of the "separation of the variables" for the quantization of the motions of more degrees of liberty. Therefore the question may be put: In how far are the additional parts, with which P. EPSTEIN and also P. DEBIJE [ref.] form the action integral adiabatic invariants? In SOMMERFELD's case they are still invariant, as shown in §7.

De estas novedades, y de su relación con la hipótesis adiabática, me ocuparé un poco más abajo.

---

[19] *Ibíd.*

Tabla 5.1

Contenidos de los tres trabajos de Ehrenfest de 1913-1914, y del de 1916[20].

1913 ~ 1914	*1916*
• *Supone —implícitamente— que los movimientos cuánticamente permitidos de un sistema se obtienen a partir de otros movimientos cuánticamente permitidos del mismo sistema pero con distintos valores numéricos de ciertos parámetros, mediante una transformación infinitamente lenta.*	• *Formula —explícitamente— la hipótesis adiabática, a la que designa con ese nombre: en una transformación adiabática reversible los movimientos cuánticamente permitidos siguen siendo cuánticamente permitidos.*
• *Propone la magnitud* $\overline{T}/\nu$ *como invariante adiabático de cualquier movimiento periódico. Remite a trabajos de Boltzmann, Clausius y Szily.*	• *Destaca el papel del invariante* $\overline{T}/\nu$ *, del que propone una interpretación geométrica que le ayuda a conectar su hipótesis con las cuantizaciones de Sommerfeld y Planck. Demuestra su invariancia adiabática.* • *Aporta, además, nuevos ejemplos de invariantes adiabáticos: los momentos cíclicos y el volumen fásico encerrado por una hipersuferficie de energía constante (este último, sólo válido para sistemas ergódicos, es equivalente al invariante cinético en sistemas unidimensionales).*
• *Aplica lo anterior al proceso de transformación de un sistema unidimensional vibratorio en otro rotatorio.*	• *Aplica la hipótesis al proceso de transformación de una vibración en una rotación, de un oscilador armónico en uno anarmónico y de un oscilador bidimensional anisótropo en uno isótropo.*
• *Detecta y señala un movimiento singular de transición entre los movimientos de vibración y rotación. También presenta un ejemplo de bifurcación (separación en dos de un movimiento): punto vibratorio unidimensional, en el punto medio de la trayectoria del cual se intercala adiabáticamente una fuerza repulsiva.*	• *Aporta nuevos ejemplos de dificultades que aparecen en las transformaciones: a la de la transición vibración-rotación, añade la de la oscilación bidimensional anisótropa-oscilación bidimensional isótropa. Apunta una posible relación con la extensión de la hipótesis adiabática a movimientos aperiódicos.*
• *(Objeción de Einstein) Se decanta, ante el dilema de transformar las regiones fásicas permitidas o los movimientos mismos de las moléculas, por lo primero.*	• *Presenta, además, una relación matemática, aplicable sólo a sistemas unidimensionales, que caracteriza los casos en los que se disuelve el dilema (en los que los dos procedimientos de influencia conducen al mismo resultado).*
• *Encuentra una condición suficiente (la condición* δG*) que debe cumplir la función peso* G *para asegurar la vigencia del principio de Boltzmann.*	• *Establece una relación, para sistemas unidimensionales, entre los invariantes adiabáticos y la vigencia de la interpretación estadística del segundo principio de la termodinámica: en una dimensión la función peso ha de depender necesariamente de invariantes adiabáticos.*

[20] EHRENFEST (1913a, 1913b, 1914 y 1916a).

5.1.2 Las otras versiones

En el manuscrito que Ehrenfest envió a *Annalen* a mediados de julio de 1916, se aprecian algunas mejoras. Probablemente es ésta la versión que fue más leída dada la amplia difusión —sin duda mermada por la Gran Guerra— y el gran prestigio de que gozaba a la sazón la revista germana.

El apartado que más alteraciones presenta es el dedicado a la interpretación estadística de la segunda ley de la termodinámica. Ehrenfest introdujo, por ejemplo, una nota en la que explicaba cómo visualizar la influencia de una transformación adiabática sobre las elipses de Planck[21]:

> The form and dimensions of the 'allowed' ellipses in the *q-p* diagram of a Planck's resonator are altered if the inertia and elasticity of the resonator are changed. In an analogous way the 'allowed' ellipses, belonging to the principal modes of vibration of a 'Hohlraum' [cavidad radiante] or of the lattice of a crystal, are altered by a compression.

Esta viene a ser la misma nota que aparecía al final en el artículo de 1914 dedicado a esta cuestión, y que tanto recuerda las discusiones que Ehrenfest había mantenido con Einstein un par de años atrás (*cfr. fig.* 4.1/*pág.* 272)[22].

En su exposición de la objeción de Einstein, Ehrenfest decidió no incluir la expresión (5.20) ni afirmar que este asunto podía ser tratado completamente si se consideraban moléculas de un grado de libertad. En su lugar, amplió una nota que tomó prestada de su trabajo de 1913 sobre el teorema de Boltzmann-Clausius-Szily[23]:

> Both examples [la compresión adiabática de una cavidad con radiación negra y de un gas maxwelliano] have the following property in common: The pressure depends only on the *total energy* of the system, it is independent of the distribution of the energy over the different principal modes of vibration or over the molecules. [El texto que sigue es el añadido] In the cycle compression, catalytic process, dilatation, adiabatic process, the same amount of work is given to the system as is taken from it. For general systems this is no longer the case.

---

[21] EHRENFEST (1916b). Versión inglesa en VAN DER WAERDEN (1968), 89, nota *. Reproduzco aquí, por comodidad, el fragmento correspondiente a la versión inglesa de *Philosophical Magazine*, que incluye la práctica totalidad de las novedades de la versión de *Annalen*.

[22] EHRENFEST (1914). En KLEIN (1959a), 352, nota 2. [*Cfr. Apéndice I*, *pág.* 569, nota 3]

[23] EHRENFEST (1916b). Versión inglesa en VAN DER WAERDEN (1968), 90, nota ††.

Aún en el mismo apartado, añade otra nota aclaratoria que muestra de manera sencilla que, en efecto, en general, la objeción de Einstein sí tiene fundamento[24]:

> Without any calculation this may be shown by means of the following example: Imagine an ideal gas with rigid ellipsoidal molecules; the walls of the vessel are replaced by a field of force which reflects only the centre of gravity of the molecules (the reflexion is perfectly elastic); if the gas is compressed adiabatically, without collisions between the molecules taking place, the kinetic energy of the translatory motion is increased, but not the energy of the rotatory motion. If collisions between the molecules do take place, this is otherwise. By a short calculation it may be shown by the following example: Point molecules move up and down along a straight line between two fixed points A and B, uninfluenced by any force. An elastic field of force is excited infinitely slowly, so that in the end the molecules perform harmonic vibrations about the centre of the line.

Más adelante volveré sobre estos ejemplos.

En esta versión alemana, Ehrenfest adjuntó la observación con la que dejaba constancia de su desacuerdo con el uso que Einstein había hecho de su hipótesis precisamente en el artículo en que su colega le había puesto nombre (*cfr.* nota 79, *Capítulo 4*).

La versión inglesa de *Philosophical Magazine* sin duda fue confeccionada a partir de la alemana. De hecho, a excepción de la observación sobre su disconformidad con el mencionado cálculo de Einstein —que se había publicado en la revista de la Sociedad Alemana de Física— el resto de modificaciones que acabo de referir aparecen en ella.

Se trata, eso sí, de una versión reducida. No contiene los apéndices y carece de algunos fragmentos (que por otro lado no son ni muy extensos ni muy relevantes): el breve párrafo dedicado a equiparar la utilidad de los procesos “reales” e “imaginarios”, la nota al pie en que se explicita el requisito de la ergodicidad para aplicar el teorema de Hertz, y las observaciones B y D (*cfr. supra*, *pág.* 293) del apartado en que Ehrenfest vincula la hipótesis de Sommerfeld y la hipótesis adiabática para sistemas de más de un grado de libertad, por ejemplo.

Además, sin omitir el nombre de Epstein, Ehrenfest incorporó al cuerpo del texto las indicaciones que éste le había hecho sobre la incompatibilidad de las cuantizaciones de Planck y Sommerfeld. También modificó ligeramente el post scríptum, incluyendo, como ya dije antes, una referencia a Schwarzschild y eliminando la de Debye.

5.2 Hipótesis adiabática y reglas de cuantización

---

[24] *Ibíd.*, 91, nota *.

Todo apunta a que fueron los diversos intentos de englobar en una misma teoría las hipótesis cuánticas de Planck y de Bohr, y muy en especial la aparición de las reglas de cuantización de Sommerfeld, lo que animó a Ehrenfest a tratar de difundir la hipótesis adiabática. Es pues menester detallar un poco más de lo que lo he hecho en la introducción en qué consistieron esas aportaciones que —mayoritariamente— precedieron a la formulación de la hipótesis adiabática y a las que Ehrenfest pretendía proveer de fundamento en su artículo de 1916.

5.2.1 Las reglas de cuantización

En los años posteriores a 1913, Bohr afinó algunos aspectos de su modelo atómico, en especial los relativos a la influencia sobre el espectro del hidrógeno de campos eléctricos (efecto Stark) y magnéticos (efecto Zeeman). Sus conclusiones aparecieron en *Philosophical Magazine* en marzo de 1914, y presentaban mejor acuerdo con las observaciones que las tentativas anteriores de Warburg o Schwarzschild (las de este último hechas en el marco de la teoría clásica)[25]. En esa publicación Bohr también intentó dar cuenta de los dobletes observados en algunos espectros.

Al año siguiente, en febrero, introdujo la corrección relativista de la masa a sus cálculos, y obtuvo una disminución muy pequeña de las discrepancias que quería eliminar[26]. El propio Bohr escribía en 1918, en referencia al estado de su teoría en 1915[27]:

> The theory in the form given allowed of a detailed discussion only in the case of periodic systems, and obviously was not able to account in detail for the characteristic difference between the hydrogen spectrum and the spectra of other elements, and obviously was not able to account in detail for the characteristic effects on the hydrogen spectrum of external electric and magnetic fields.

Junto con muchas otras novedades relevantes respecto a la primera versión de su teoría de 1913, los resultados a los que nos referimos iban a constituir la memoria de carácter más general destinada a aparecer en el número de abril de 1916 de *Philosophical Magazine* —*cfr*. 3.3.2.1— y que la lectura de los trabajos en que Sommerfeld proponía nuevas reglas de cuantización le llevó a retirar de imprenta in extremis[28].

Planck, aún antes que Sommerfeld, había presentado una propuesta de generalización de su hipótesis cuántica para sistemas con varios grados de libertad[29]. Lo

[25] BOHR (1914), WARBURG (1913) y SCHWARZSCHILD (1914).
[26] BOHR (1915).
[27] BOHR (1918a). En NIELSEN (1976), 69.
[28] BOHR (1916).
[29] PLANCK (1915c).

hizo en términos de su segunda teoría, que recordemos que no prohibía que —por ejemplo— los resonadores tuvieran una energía cualesquiera, sino que se limitaba a cuantizar la energía que emitían. Situaba la discontinuidad en la variación de la probabilidad de emisión a lo largo del espacio fásico: sólo era no nula en las fronteras de las celdas elementales. Según Planck, esas celdas elementales —celdas equiprobables— vendrían delimitadas, en el caso de moléculas con f grados de libertad, por las intersecciones de "ciertas superficies ($2f$–1)-dimensionales"[30], cuya determinación era la tarea esencial que habría que afrontar para aplicar la teoría cuántica a un sistema cualquiera. Y también, en general, la tarea más compleja.

En la primera entrega de esta contribución –titulada "La hipótesis cuántica para moléculas con varios grados de libertad"– Planck aplicó su método de cuantización a sistemas en los que las superficies que delimitaban las regiones equiprobables coincidían con las superficies equienergéticas: el oscilador unidimensional, el rotor alrededor de un eje fijo y un punto giratorio en dos dimensiones[31]. Y es que sólo en sistemas unidimensionales las superficies equienergéticas coincidían siempre con las superficies que definían las regiones equiprobables. En la segunda entrega de su contribución consideró sistemas de más dimensiones como, por ejemplo, el oscilador bidimensional o una masa puntual sometida a un campo central de fuerzas[32].

En el mismo año 1915 aparecieron las primeras reglas de cuantización *propiamente dichas*, esto es, la primera serie de condiciones que determinaban los movimientos permitidos de cualquier sistema al que se quisiera aplicar la cuantización. Fueron enunciadas independientemente por tres autores: Sommerfeld, Wilson e Ishiwara[33]. Están referidas a movimientos multiperiódicos, esto es, a movimientos en los que cada una de las coordenadas por separado es periódica (*cfr. fig.* 5.3/*pág.* 306). Aunque las expresiones concretas de las reglas presentadas efectivamente coincidían, no cabe duda de que las pretensiones y el alcance de las investigaciones de estos tres autores era de muy diverso calibre.

Wilson, en un breve trabajo publicado en *Philosophical Magazine*, proponía que[34]:

> The discontinuous energy exchanges always occur in such a way that the steady motions satisfy the equations

---

[30] *Ibíd.* En PLANCK (1958), vol. 2, 351.
[31] *Ibíd.*, 355-359.
[32] *Ibíd.*, 369-375.
[33] SOMMERFELD (1916a), WILSON (1915) e ISHIWARA (1915).
[34] WILSON (1915), 796.

$$\int p_1 dq_1 = \rho h$$
$$\int p_2 dq_2 = \sigma h$$
$$\int p_3 dq_3 = \tau h$$
$$\ldots\ldots.$$

> where $\rho, \sigma, \tau, \ldots$ are positive integers (including zero) and the integrations are extended over the values p_s and q_s corresponding to the period $1/\nu_s$.

Su intención era clara[35]:

> The main object of this paper is to show that the form of quantum-theory which seems necessary to account for line spectra is not really distinct from that originally proposed by Planck, and the subject of its further application to line spectra and other phenomena may be left for a future publication.

En efecto, en este trabajo, Wilson se limitó a obtener la ley de radiación de Planck. Ishiwara, por su parte, formuló las reglas de cuantización como sigue[36]:

> In nature, motions always occur in such a way that every phase plane $p_i q_i$ can be divided in those elementary regions of equal probability whose average value in a definite point of the phase space
>
> $$h = \frac{1}{j}\sum_{i=1}^{j}\int q_i p_i$$
>
> is equal to a universal constant.

Pero las reglas de cuantización que sin duda gozaron merecidamente —ni Wilson ni Ishiwara obtuvieron nuevos resultados a partir de las reglas descubiertas– de mayor éxito, fueron las formuladas en invierno de 1915 por Sommerfeld[37]:

$$\oint p_i dq_i = n_i h \qquad (i = 1, 2, \ldots, f) \tag{5.26}$$

(f es el número de grados de libertad del sistema y la integral se extiende sobre un periodo completo de $p_i(q_i)$). Para cuantizar el movimiento de los electrones atómicos —o sea, para

---

[35] *Ibíd.*, 802.
[36] En JAMMER (1966), 92.
[37] SOMMERFELD (1916a).

cuantizar el movimiento de Kepler bidimensional en coordenadas polares (*cfr. fig.* 5.2)— introdujo una nueva condición cuántica. A la ya conocida para órbitas circulares

$$\oint p_\psi d\psi = n_\psi h \quad , \tag{5.27}$$

(ψ es la coordenada angular; n_ψ=1,2,3,…) añadió una que restringía la componente radial r:

$$\oint p_r dr = n_r h \tag{5.28}$$

(n_r=0,1,2,…). Sommerfeld observó sin embargo que de esta manera obtenía nuevas órbitas, pero no niveles energéticos ausentes en el tratamiento de Bohr, con lo cual este añadido no podía dar cuenta de la estructura fina observada en el espectro del hidrógeno.

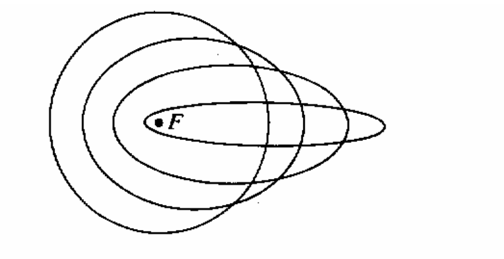


Fig. 5.1 Elipses de Sommerfeld: las de esta colección comparten foco, *F*, y energía. Las transiciones entre los distintos estados electrónicos —entre las distintas órbitas elípticas— no pueden traducirse en líneas espectrales adicionales a las que ya proporciona la fórmula de Balmer.

Fue combinando la elipticidad de las órbitas con un tratamiento relativista como obtuvo una trayectoria no estrictamente periódica que permitía –ahora sí–recuperar la estructura fina de los espectros (*cfr. fig.* 5.2). Aparecieron nuevos niveles energéticos que, en primera aproximación, y en términos de la 'constante de estructura fina'

$$\alpha = \frac{2\pi e^2}{hc}$$

(*e* es la carga del electrón y *c* la velocidad de la luz en el vacío), venían dados por:

$$E_{n,n_\psi} \simeq -KZ^2 \left[\frac{1}{n^2} + \frac{\alpha^2 Z^2}{n^4} \left(\frac{n}{n_\psi} - \frac{3}{4} \right) \right] \tag{5.29}$$

(n es el número cuántico principal: $n=n_{\psi}+n_r$; K es una constante y Z el número atómico). Pero tras el éxito conseguido por Sommerfeld en primera instancia, se descubrió que la aplicación de sus reglas (5.26) tenía un grave problema: la cuantización resultante dependía de las coordenadas escogidas. En este trance tuvo lugar la providencial intervención de Epstein y Schwarzschild, quienes, cada uno por su lado, llegaron a resultados muy parecidos[38]. Ambos dirigieron su atención hacia la teoría de Hamilton-Jacobi, integrada desde finales del siglo XIX en los métodos de la mecánica analítica, y que se convirtió a partir de entonces en una herramienta imprescindible para aplicar las reglas de cuantización[39]. Ella les permitió determinar dos condiciones necesarias que debían acompañar a un correcto uso de las reglas de Sommerfeld. La primera, que el número de grados de libertad fuera finito. La segunda, que la ecuación de Hamilton–Jacobi fuera separable. Explicaré brevemente en qué consiste esto último.

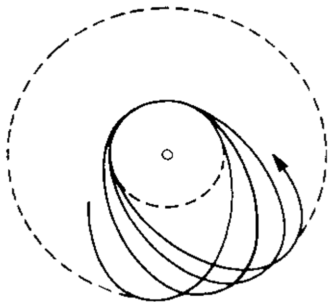


Fig. 5.2. Un solución del problema de Kepler relativista para órbitas con energía negativa. Toda fuerza central provoca un movimiento en un plano y, por lo tanto, si se trata un sistema tal con coordenadas esféricas se obtiene un movimiento degenerado: los periodos de las dos variables angulares coinciden. Si no se considera la corrección relativista (que añade a la fuerza un término proporcional a r^{-3}) el movimiento será totalmente degenerado (simplemente periódico): la órbita en ese caso será cerrada, pues el periodo de la coordenada radial coincide con el de la angular. En el caso relativista se puede realizar una transformación canónica a unas nuevas variables en las que el movimiento no sea degenerado (movimiento descrito con dos pares de variables de acción y ángulo). Si se introduce un campo magnético desaparecerá totalmente la degeneración (el plano de la órbita precesiona), y se necesitarán tres pares de variables de acción y ángulo para describir el movimiento. La cuantización —según Schwarzschild— debe aplicarse a las variables de acción cuyas frecuencias diferentes de cero no satisfagan relación alguna de conmensurabilidad (5.34).

Sea un sistema mecánico de coordenadas $q_1,\ldots,q_n$ y momentos $p_1,\ldots,p_n$. Hágase una transformación canónica a un sistema en el que todas las variables sean constantes del movimiento. La función generatriz S de esta transformación viene dada por la ecuación de Hamilton-Jacobi:

---

[38] EPSTEIN (1916a y 1916b) y SCHWARZSCHILD (1916).

[39] Buena parte de lo que sigue está extraído de BERGIA & NAVARRO (2000), 325-332.

$$H\left(q_1,\ldots,q_n;\frac{\partial S}{\partial q_1},\ldots,\frac{\partial S}{\partial q_n}\right)+\frac{\partial S}{\partial t}=0 \quad . \tag{5.30}$$

Esta función generatriz S, que depende de las antiguas coordenadas q_i, los nuevos momentos P_i —que son constantes— y el tiempo, se denomina 'función principal de Hamilton'; la ecuación (5.30) es la que se conoce como 'ecuación de Hamilton-Jacobi'. Si el hamiltoniano no depende explícitamente del tiempo la función principal S puede desglosarse en

$$S(q_i,\alpha_i,t)=W(q_i,\alpha_i)-\alpha_1 t \tag{5.31}$$

(α_1 y α_i son nuevos momentos; en particular α_1 es la energía y las α_i restantes son constantes del movimiento independientes; la función W, que no depende del tiempo, es la 'función característica de Hamilton'), resultando de ello —según (5.30)— la 'ecuación de Hamilton-Jacobi independiente del tiempo', cuya forma es:

$$H\left(q_i,\frac{\partial W}{\partial q_i}\right)=\alpha_1 \quad . \tag{5.32}$$

La principal utilidad del método de Jacobi reside en que en aquellos sistemas para los que es posible realizar lo que se denomina 'separación de variables' la resolución del problema mecánico se puede llegar a simplificar muchísimo. En general, una coordenada q_j será separable si junto a su momento conjugado p_j puede segregarse del hamiltoniano en una función $f(q_j,p_j)$ que no contenga ninguna de las otras variables. Un sistema de n dimensiones será totalmente separable si la función principal puede desglosarse en n sumandos. O sea, si:

$$S=\sum_i S_i(q_i;\alpha_1,\ldots,\alpha_n;t) \quad ,$$

habiendo entonces n ecuaciones de Hamilton-Jacobi:

$$H_i\left(q_i;\frac{\partial S_i}{\partial q_i};\alpha_1,\ldots,\alpha_n\right)+\frac{\partial S_i}{\partial t}=0 \quad .$$

Puede demostrarse que a cualquier sistema con un número arbitrario de grados de libertad para el que la ecuación de Hamilton-Jacobi es separable, le corresponden movimientos acotados multiperiódicos. Quiere esto decir que, no siendo en general el movimiento global periódico, cada pareja de coordenadas $(q_i(t),p_i(t))$ describe una trayectoria cerrada en el plano correspondiente (q_i, p_i), o dicho en otras palabras, cada p_i es función sólo de su correspondiente q_i:

$$p_i = \mathfrak{F}_i\left(q_i, \alpha_1, \ldots, \alpha_n\right) \tag{5.33}$$

(*cfr. fig.* 5.3). Ello permite describir la configuración del sistema en términos de *s* funciones periódicas en el tiempo, donde *s* es el número de grados de libertad. La aportación de Epstein y Schwarzschild consistió en advertir que sólo en los casos en los que la ecuación de Hamilton-Jacobi es separable pueden aplicarse las reglas (5.26).

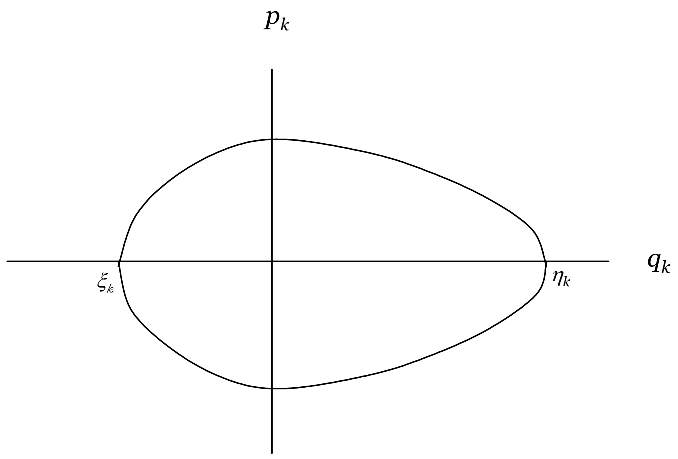


Fig. 5.3. Proyección de un movimiento multiperiódico en el plano (q_k, p_k), donde este par de coordenadas realizan un movimiento periódico, también llamado de libración.

Pero la aplicación de las reglas de cuantización no quedaba con esto libre de ambigüedades: hay casos en los que la ecuación de Hamilton-Jacobi puede ser separada en más de un sistema de coordenadas. Estos casos se denominan degenerados, y son aquellos en los que existe alguna relación del tipo

$$\sum_{i=1}^{l} m_i \cdot \nu_i = 0 \qquad (m_i \text{ son números enteros}) \tag{5.34}$$

entre las frecuencias características ν_i del sistema, relación que denominaremos de 'conmensurabilidad'. Si dichas frecuencias son inconmensurables —o sea, que no cumplen ni una sola relación del tipo (5.34)— la separación de variables es unívoca (sólo puede hacerse en un sistema de coordenadas), y el sistema es no degenerado. Pero si hay *k* relaciones independientes del tipo (5.34) entre las frecuencias de las diferentes parejas

(q_i,p_i), se dice que el sistema posee una degeneración de orden *k*, y la elección del sistema de coordenadas adecuado para aplicar las reglas de cuantización de Sommerfeld no está ni mucho menos determinada. Una forma de resolver la ambigüedad es romper la degeneración mediante la complicación del caso considerado. Por ejemplo, en el problema de Kepler clásico (caso degenerado, si la órbita es ligada, pues el movimiento es simplemente periódico), si se considera la corrección relativista o se añade un campo eléctrico, el sistema pasa a ser no degenerado (*cfr. fig.* 5.2), siendo entonces unívoca la aplicación de las reglas de cuantización, y pudiéndose recuperar el caso no relativista o sin campo eléctrico externo practicando un límite en el resultado obtenido (e imponiendo —claro está— la continuidad de dicho proceso).

Este fue el camino que siguieron Epstein y Schwarzschild, pero el segundo presentó además un método que a la postre se adaptó mucho mejor a la teoría cuántica. Me refiero a la utilización de las 'variables de acción y ángulo', una variante del método de Jacobi para movimientos multiperiódicos, hasta entonces utilizada sólo por astrónomos, pues proporcionaba una técnica de reconocimiento de frecuencias de sistemas mecánicos sin necesidad de resolver totalmente las ecuaciones del movimiento. Se definen en un sistema conservativo y separable. Las variables de acción se calculan así:

$$J_i = \oint p_i dq_i \qquad (i = 1,\ 2,\ldots) \quad . \tag{5.35}$$

Y las angulares así:

$$\omega_i = \frac{\partial W}{\partial J_i} \qquad (i = 1,\ 2,\ldots) \quad , \tag{5.36}$$

donde al ser el sistema totalmente separable, podemos escribir:

$$W = \sum_{i=1} W_i \left(q_i, J_1, J_2, \ldots, J_l \right) \tag{5.37}$$

para la función característica W que transforma las variables originales (q,p) en las nuevas (ω, J). Con estas coordenadas, el hamiltoniano resulta ser función tan sólo de las variables de acción:

$$H = H\left(J_1, J_2, \ldots, J_l \right) = E \tag{5.38}$$

(E es la energía), y la integración de las ecuaciones del movimiento con las nuevas variables conduce a

$$\omega_i = \nu_i t + \beta_i \quad , \tag{5.39}$$

donde las β_i son constantes a determinar a partir de las condiciones iniciales, las ν_i son las frecuencias de los movimientos de cada una de las parejas que describen trayectorias cerradas y t es el tiempo. Puede comprobarse fácilmente que J_i determina la trayectoria del sistema y ω_i un punto específico de ella.

Según la propuesta de Schwarzschild, la cuantización se aplicaría entonces a las variables de acción:

$$J_i = n_i h \quad .$$

Este tratamiento permite realizar, en sistemas degenerados, una transformación canónica a otras coordenadas de acción y ángulo con menos frecuencias en las que no aparezca ninguna relación de conmensurabilidad. En el problema de Kepler clásico, basta con una variable de acción y una angular (*cfr. fig.* 5.2).

De este modo, Epstein y Schwarzschild contribuyeron decisivamente a generalizar la hipótesis cuántica y dieron buena cuenta de la influencia de un campo eléctrico sobre los espectros. Sommerfeld incorporó enseguida a su tratamiento las aportaciones de sus dos jóvenes colegas, y publicó un extenso trabajo que apareció en *Annalen* en 1916, y en el que se enfrentaba tanto a la teoría de las líneas espectrales como a la de los rayos X[40]. Poco después, aplicó sus reglas al estudio del efecto Zeeman, en el caso particular hoy conocido como efecto Zeeman normal, esto es, aquel en el que no se tiene en cuenta el acoplamiento spín-órbita[41].

Años después, algunos autores —el propio Epstein, en 1918, y Kneser, en 1921— demostraron la estricta equivalencia entre las propuestas de Sommerfeld y Planck[42]. Otras intentonas de dar con unas reglas de cuantización, como la de Einstein de 1917, cayeron en seguida en el olvido, y en este caso no precisamente por falta de atención[43].

5.2.2 En busca de invariantes adiabáticos

Este es el punto central del único artículo que Ehrenfest publicó en 1916: establecer un nexo entre la hipótesis adiabática y las diferentes propuestas ya más o menos aceptadas de generalización de la hipótesis cuántica[44]:

---

[40] SOMMERFELD (1916a).
[41] SOMMERFELD (1916b).
[42] EPSTEIN (1918) y KNESER (1921).
[43] EINSTEIN (1917). Véase al respecto BERGIA & NAVARRO (2000).
[44] EHRENFEST (1916a). En KLEIN (1959a), 380.

> The purpose of the considerations in this paper is: (...) 2. To indicate what great significance must be ascribed to the "adiabatic invariants" in the quantum theory. The discussion of the above mentioned invariant $\overline{2T}/\nu$ especially will show how it forms a link between the adiabatic hypothesis on the one hand and the quantum hypothesis of PLANCK, DEBYE, BOHR, SOMMERFELD on the other hand.

En efecto, en este enlace, el invariante cinético tiene un papel crucial, pues recordemos que es común a todo tipo de movimientos periódicos. Ehrenfest echa mano de la integral de acción de Sommerfeld para proponer una interpretación geométrica[45]:

> In order to find a connection with the quantum hypotheses of PLANCK, DEBIJE, BOHR and others we shall use a deduction of the integral of action to which Sommerfeld has drawn the attention. [ref.]: (...)
>
> $$\frac{\overline{2T}}{\nu} = \sum_h \int\int dp_h dq_h$$
>
> where the double integrals on the right hand side have the following meaning: If the system executes its periodic motion, its phase point describes a closed curve in the $2n$ dimensional (q,p) space and its n projections on the 2 dimensional planes (q_1, p_1), (q_2, p_2) ... (q_n, p_n) describe n closed curves.
> $\iint dp_h dq_h$ is the area of the region enclosed by the h^{th} projection curve.

Siguiendo con los movimientos periódicos, advierte que el valor numérico del invariante cinético no depende del sistema de coordenadas escogido, y que hay sistemas en los que es invariante cada uno de los sumandos de $\sum_h \int\int dp_h dq_h$.

Recupera las cuantizaciones ya conocidas y establecidas por entonces, y aunque menciona a Bohr, no así su modelo: la aparición de los trabajos del físico danés queda reducida a la inclusión de su nombre en la introducción, junto a los de Planck, Sommerfeld y Debye. No parece que hubiera variado demasiado la mala opinión que Ehrenfest tenía de sus aportaciones.

Hallamos también un invariante adiabático válido para sistemas ergódicos, que Ehrenfest toma prestado de P. Hertz. Se trata del volumen fásico encerrado por una hipersuperficie de energía constante $\varepsilon(q,p,a)$

$$V_0 = \int \cdots \int dq_1 \cdots dp_n \quad . \tag{5.40}$$

45 *Ibíd.*, 383-384.

Hertz demostró que una variación infinitamente lenta de los parámetros a no modificaba el valor de esta magnitud (sí su forma y posición). Para ello —señala Ehrenfest— calculó el promedio temporal de la fuerza que actúa sobre el parámetro a mediante la sustitución por un promedio "numérico" en la colectividad microcanónica. Esta sustitución sólo está justificada en un sistema ergódico, como, por ejemplo, un oscilador armónico. De todas maneras, en sistemas unidimensionales, el invariante (5.40) es idéntico al invariante cinético (5.1).

Ehrenfest trata la extensión de la hipótesis cuántica a osciladores anarmónicos. La hipótesis adiabática le permite servirse de una transformación infinitamente lenta que los conecte con osciladores armónicos. De este modo, da con la cuantización propuesta por Debye en las conferencias Wolfskehl de 1913 (*cfr. fig.* 5.4)[46]. Las elipses de Planck se convierten en otro tipo de curvas cerradas (cuya forma depende del nuevo potencial) que mantienen el valor del área fásica —(5.1) o (5.40)— que encierran. La transformación adiabática no pasa esta vez por ningún movimiento singular.

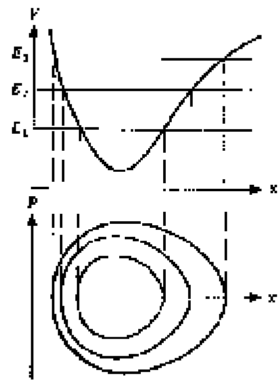


Fig. 5.4. Arriba, un potencial no armónico unidimensional. Abajo, las curvas que indican los movimientos compatibles permitidos en el espacio fásico.

Ehrenfest también incluye, cómo no, la extensión propuesta por él mismo en 1913 a los dipolos en rotación, indicando una vez más cómo realizar la transformación y advirtiendo la presencia en el camino de un movimiento singular; en esta ocasión sugiere caminos alternativos que permiten esquivarlo.

Pero la principal novedad de este artículo es la aplicación de la hipótesis adiabática a la cuantización del movimiento plano de un punto bajo la influencia de un campo central de fuerzas. El momento angular p_2, asociado a la variable angular, es una constante del movimiento —es un momento cíclico— y cumple además:

[46] DEBYE (1914).

$$\frac{\overline{2T_2}}{\nu_2} = 2\pi p_2 \quad ,$$

así que proporciona la primera de las dos condiciones cuánticas (5.17) de Sommerfeld (para el número azimutal). Respecto a la coordenada radial, Ehrenfest utiliza una vía de puro razonamiento primero y otra calculística después (en el apéndice I de su artículo). Manipulando las ecuaciones del movimiento da con una ecuación diferencial totalmente análoga a la de un movimiento periódico unidimensional que, según Ehrenfest ya ha demostrado por activa y por pasiva, tiene como invariante adiabático el invariante cinético, que en este caso se corresponde con la otra condición cuántica de Sommerfeld. Queda entonces demostrado que en este sistema, utilizando las coordenadas polares, no sólo es invariante adiabático la magnitud

$$\frac{\overline{2T}}{\nu} \quad ,$$

sino también cada uno de los términos

$$\frac{\overline{2T_1}}{\nu_1} \quad \text{y} \quad \frac{\overline{2T_2}}{\nu_2} \quad . \tag{5.41}$$

Esta invariancia término a término no tiene por qué darse siempre y, además, su valor depende del sistema de coordenadas (no así la suma). El resultado no sólo es válido para movimientos periódicos debidos a fuerzas coulombianas (dependencia con $1/r^2$) o elásticas (dependencia con *r*), sino también para movimientos multiperiódicos originados por potenciales más generales del tipo $\chi(r,a)$. Es decir, que para movimientos multiperiódicos (por ejemplo la roseta —curva no cerrada; *cfr. fig.* 5.2/*pág.* 304— en que se convierten las elipses de Sommerfeld al introducir en los cálculos las correcciones relativistas, que añaden a la fuerza un término inversamente proporcional a r^3) puede hallarse un sistema de coordenadas en el que los términos parciales (5.41) sean también invariantes adiabáticos.

Respecto a la roseta, Ehrenfest confía en que la hipótesis adiabática ayude a determinar la elección de los límites que Sommerfeld no ha podido determinar con certeza[47]:

> In the refinement of his theory SOMMERFELD has still taken into consideration the dependency of the mass of the electron on its velocity. This causes the motion to take place no longer in a closed curve, the path becoming a rosette and an uncertainty

[47] EHRENFEST (1916a). En KLEIN (1959a), 388-389.

> arising as to the limits between which the integrals (...) have to be taken. In order that we might make a conclusion from the viewpoint of the adiabatic hypothesis, it would first have to be investigated, which quantities are adiabatically invariant in this case.

En efecto, hallamos en las páginas del célebre artículo que Sommerfeld envió a *Annalen* en 1916 (Ehrenfest cita uno anterior, publicado por la Academia de Baviera) una alternativa no resuelta en la determinación del límite inferior de la condición cuántica azimutal del movimiento kepleriano, que inicialmente Sommerfeld había escrito como:

$$\int p dq = p \int_{0}^{2\pi} d\varphi = 2\pi p = nh \quad . \tag{5.42}$$

Según explica el propio autor, Planck y Schwarzschild —por separado— le habían hecho reparar en el sinsentido de incluir valores de p inferiores a

$$p_0 = \frac{eE}{c} \quad ,$$

(e es la carga del electrón, c la velocidad de la luz en el vacío y E la carga del "núcleo del hidrógeno")[48]. El mismo Sommerfeld demuestra en su artículo que dichos valores no corresponden a órbitas elípticas (para valores del momento inferiores a p_0 el electrón se acaba precipitando irremediablemente contra el núcleo). Por tanto, la cuantización del momento ha de ser:

$$2\pi(p - p_0) = nh \quad .$$

En reproduciendo los cálculos —continúa Sommerfeld, siguiendo en este caso las observaciones de Schwarzschild—, se ve que esta modificación de la regla no altera los satisfactorios valores obtenidos para los desdoblamientos de estructura fina, pero sí, aunque muy sutilmente, la posición de las líneas de la serie de Balmer. Sommerfeld deja la cuestión abierta, y Ehrenfest propone utilizar su hipótesis para cerrarla. Este asunto de las órbitas pendulares electrónicas (órbitas de momento nulo) traerá cola, y explicaré, en el capítulo siguiente, cómo llegó a minar la mismísima validez de la hipótesis de Ehrenfest (*cfr*. 6.2.3).

En cualquier caso, al publicar la memoria de 1916, Ehrenfest todavía no había calculado los invariantes cinéticos parciales para la roseta. Por otro lado, y a consecuencia de la demostración del propio Sommerfeld, se puede afirmar que en los casos coulombiano y elástico la hipótesis adiabática también es compatible con las reglas de cuantización de

[48] SOMMERFELD (1916a). En SOMMERFELD (1968), vol. 3, 216-233.

Planck. Por lo demás, Ehrenfest —a instancias de una observación de Epstein— pone en evidencia la incompatibilidad de las cuantizaciones planckiana y sommerfeldiana en el caso de las fuerzas no centrales (oscilador bidimensional anisótropo).

Queda por demostrar, según sugiere Ehrenfest en el post scríptum, si las distintas partes en que tanto Schwarzschild, como Debye, como Epstein han separado la integral de acción, son también invariantes adiabáticos.

Presento a continuación una tabla en la que recojo todas las conexiones que Ehrenfest estableció en su artículo de 1916 entre la hipótesis adiabática y las hipótesis cuánticas.

Tabla 5.2

Relación de la hipótesis adiabática con las diversas hipótesis cuánticas, presentada por Ehrenfest en 1916. El símbolo [⇒] designa una 'transformación adiabática reversible'.

1 dimensión	• *Osciladores (armónicos) de Planck ⇒ Osciladores (anarmónicos) de Debye* • *Osciladores (moléculas diatómicas) de Planck ⇒ Rotores (mol. diat.) de Ehrenfest*
2 dimensiones	• *Campo central elástico o newtoniano-coulombiano (mov. simplemente periódico): los dos invariantes cinéticos coinciden con las dos integrales de Sommerfeld.* • *Cualquier campo central de la forma* $\chi(r)$ *(extensión a mov. multiperiódicos): dependiendo del sistema de coordenadas elegido, los dos invariantes cinéticos por separado serán invariantes adiabáticos.* • *Oscilador bidimensional anisótropo según Planck ⇒ oscilador bidimensional isótropo según Sommerfeld (si se aplica la cuantización planckiana al caso isótropo no coincide con la de Sommerfeld).*

5.3 Hipótesis adiabática y principio de Boltzmann

Esta es otra de las novedades de esta puesta de largo de la hipótesis adiabática. Tras resumir los resultados más concluyentes de su artículo de 1914 sobre el principio de Boltzmann, Ehrenfest conecta parte de las implicaciones de la condición δG —que ni enuncia, y ni tan siquiera nombra— con la interpretación estadística del segundo principio y, en la versión alemana, aprovecha para desautorizar el uso que Einstein había hecho de su hipótesis. Sus quejas de 1914 no habían sido oídas: el principio de Boltzmann seguía utilizándose sin miramientos a guisa de postulado. Ehrenfest plantea nuevamente el problema de la compatibilidad del principio de Boltzmann con las funciones peso no uniformes que pueden depender de ciertos parámetros, y sitúa su memoria de 1911 en el curso de las investigaciones que le llevaron al estudio de esta cuestión[49]: "This question has been treated by the author, first in a special case [ref.], afterwards generally [ref.]".

En los sistemas unidimensionales la aquí ausente condición δG adquiere un enunciado simple: la relación de Boltzmann será válida si y sólo si los movimientos estacionarios vienen caracterizados por la condición, invariante adiabática:

$$\frac{\overline{2T}}{\nu} = \iint dq dp = \Omega_1, \Omega_2, \ldots \tag{5.43}$$

Estos $\Omega_1, \Omega_2, \ldots$ son ciertos valores numéricos fijos. Para sistemas de más de un grado de libertad, Ehrenfest no se ve en condiciones de asegurar que este nexo entre el principio de Boltzmann y la hipótesis adiabática se mantenga. Señalemos lo que ya anticipábamos en anteriores capítulos: la condición δG no puede interpretarse sin más como la imposición de una especie de invariancia adiabática de la función peso. En 1914 Ehrenfest había presentado la clase de funciones $\Gamma(i)$ –*cfr.* 4.1–, a la que pertenecían las usadas por Planck, Debye y él mismo, como un caso general que sí permitía generalizar la demostración de Boltzmann. La variable *i* era precisamente el volumen fásico encerrado por una hipersuperficie de energía constante. En la memoria de 1916 afirma que la demostración de Hertz de la invariancia adiabática de esta cantidad *i* exige la ergodicidad del sistema, requisito que no satisfacen la inmensa mayoría de los sistemas multidimensionales considerados.

Ehrenfest incluye la objeción de Einstein en el mismo apartado en el que trata este asunto. Recordemos que había sacado a la palestra esta objeción por primera y única vez en su trabajo dedicado al teorema mecánico de Boltzmann-Clausius-Szily, de 1913. En 1916, formula la cuestión con mayor claridad[50]:

> Is in an ensemble of molecules one *most probable* state converted into another *most probable* one, if the molecules are subjected to a reversible adiabatic change also when no mutual action exists between the molecules?

Exceptuando casos especiales, la respuesta a esta pregunta es no. Como ya había hecho en 1913, esgrime el argumento intuitivo de que distribuciones 'más probables' se convierten en 'más probables' tras una influencia adiabática únicamente en el caso en que la presión sólo dependa de la energía total del sistema y no de su repartición entre los distintos grados de libertad. En la versión de *Philosophical Magazine* adjuntó dos ejemplos que ilustraban esta

[49] EHRENFEST (1916a). En KLEIN (1959a), 389.
[50] *Ibíd.*, 391.

idea[51]. Supóngase un gas ideal de moléculas elipsoidales contenidas en un recipiente cuyas paredes han sido sustituidas por una fuerza que repele elásticamente sólo su centro de gravedad. Ehrenfest distingue dos casos:

(a) Las moléculas no pueden colisionar entre sí.
(b) Las moléculas pueden colisionar entre sí.

En el primero, el efecto de una compresión adiabática cambia sólo la energía cinética del sistema, sin afectar para nada a la energía de rotación de cada una de las moléculas. En el segundo, modifica ambas. Queda entonces claro que distribuciones compatibles con el segundo principio, en el sentido de que maximizan la probabilidad, no tienen por qué seguirla maximizando tras una transformación adiabática, pues los sistemas (a) y (b) ideados por Ehrenfest permiten variar las distribuciones energéticas sin mantener las proporciones correspondientes al estado de equilibrio.

Para convencerse por la vía del cálculo, Ehrenfest propone considerar ahora otro sistema de moléculas no interactuantes, que se mueven en un segmento delimitado por los puntos A y B, en el que se hace aparecer progresivamente una fuerza elástica que acaba por instaurar un movimiento oscilatorio armónico de éstas. Inicialmente, al tratarse de partículas libres, habrá equirrepartición —de las posiciones de las moléculas— a lo largo de todo el segmento AB, y supongamos que —en las velocidades— habrá una distribución de Maxwell-Boltzmann. Precisamente por esto, al aparecer la fuerza elástica en el punto medio, el trabajo realizado sobre cada una de ellas será distinto, pues éste dependerá de la distancia al centro de cada molécula. Las energías cinéticas iniciales de las partículas variarán dependiendo de la posición e independientemente de su velocidad. Al no haber interacción entre ellas, la nueva distribución de la energía cinética ya no será la 'más probable' (que tendría que ser una distribución de Maxwell-Boltzmann), pues se habrá destruido al introducir una fuerza dependiente de la posición de las partículas.

En la primera versión, la de *Proceedings*, no aparecían estos ejemplos, pero en ella Ehrenfest se atrevió a decir más en relación a los sistemas unidimensionales que en publicaciones anteriores: las distribuciones 'más probables' siguen siendo las 'más probables' siempre y cuando la relación entre el invariante adiabático, la energía y el parámetro a sea de la forma (5.20). Pero esta fórmula no la volvió a publicar, y no he podido aclarar el porqué consultando sus cuadernos de notas: en ellos no he encontrado ni rastro de ella.

Finalmente, hay una novedad que aparece sólo en la versión de *Annalen*. Ehrenfest no se molesta en profundizar demasiado en el tema, pero indica que, dada la respuesta negativa a la pregunta de si los estados de equilibrio (que maximizan la probabilidad) lo

[51] EHRENFEST (1917). En VAN DER WAERDEN (1968), 91, nota *.

siguen siendo en transformaciones adiabáticas, el uso que de la hipótesis adiabática hizo Einstein en su "Contribución a la teoría cuántica" no fue correcto[52]. Éste supuso que podía deducirse de la hipótesis adiabática que el número de realizaciones posibles de un estado macroscópico dado no variaba en una influencia adiabática. Pero eso sólo puede decirse para sistemas unidimensionales, y eso en caso de que cumplan la condición (5.20). Para sistemas de más dimensiones, la condición δG proporcionaba un criterio que garantizaba en qué sistemas era aplicable el razonamiento de Einstein. No así en los que no lo era.

Uno de los pocos físicos que ahondó en estas implicaciones estadísticas de la hipótesis adiabática fue el joven estudiante vienés Adolf Smekal. Este físico, doctorado en 1917 en Graz, estaba especialmente interesado en la mecánica estadística, y pasó casi dos años ampliando sus estudios en Berlín entre el otoño de 1917 y la primavera de 1919, periodo durante el cual publicó en *Physikalische Zeitschrift* dos trabajos sobre la condición δG de Ehrenfest[53]. Su intención era contribuir a darle una forma más acabada, aunque para ello —como enseguida veremos— tuviera que recurrir a la mecánica estadística de Gibbs.

El primero de estos trabajos se publicó en enero de 1918 (fue recibido en la redacción de la revista el 3 de noviembre de 1917); llevaba por título "Sobre la distribución «más probable» aplicada a la demostración del principio de Boltzmann"[54]. Ehrenfest leyó el manuscrito de Smekal antes de que fuera a imprenta, pues el autor le agradece sus comentarios críticos. Desconozco sin embargo el alcance de los mismos. En verano de 1918, Ehrenfest escribió a Bohr, quien en su carta previa había citado a Smekal[55]:

> No pude entender lo que pretende Smekal, pero eso no prueba mucho, pues a menudo soy un poco duro de molleras para cosas que deberían tocarme especialmente de cerca (por lo demás, es un tipo joven que ha peregrinado de Graz a Berlín hacia el manantial de la sabiduría. Sólo diré: deje que Kramers le presente un informe de las cosas de Smekal antes de citarlas con aprobación).

No he hallado ni una sola referencia de Ehrenfest a los corolarios de Smekal a sus resultados de 1914, y ni tan siquiera —como da buena prueba de ello el fragmento citado— un atisbo de interés. Ello no impidió que —por contra— Smekal nunca dejara de tener en alta consideración la obra de Ehrenfest. Años más tarde, e instalado ya en Viena como profesor, Smekal publicó otro trabajo dedicado esta vez a la cuantización de los movimientos no periódicos en el que la hipótesis adiabática —junto al principio de correspondencia— jugaba un papel determinante[56]. Lo veremos en el capítulo siguiente.

---

[52] EINSTEIN (1914).
[53] SMEKAL (1918a y 1918b).
[54] SMEKAL (1918a).
[55] Carta de Ehrenfest a Bohr, 14 de agosto, 1918. En *AHQP*, microf. AHQP/BSC-2, section 1.
[56] SMEKAL (1922).

En su primer artículo de 1918, Smekal relata sucintamente el fruto de las investigaciones de Ehrenfest de 1914 en torno a la validez del principio de Boltzmann, señalando un punto para él oscuro: la condición de normalización

$$\int G d\tau = 1 \tag{5.44}$$

($d\tau = dq_1 \cdots dq_n dp_1 \cdots dp_n$). La integral de la función peso extendida a todo el espacio diverge tanto en el caso de Boltzmann como en los subsiguientes tratamientos cuánticos. Smekal sugiere una posible causa de ese incumplimiento: la pretensión de distribuir un número finito —aunque grande— de partes del sistema sobre una infinitud de regiones fásicas finitas. No cree sin embargo que esta condición, en principio implícita en el mero hecho de tratarse $G d\tau$ de una probabilidad a priori, pueda considerarse una condición exigible. Él propone un sustituto para (5.44) de talante más físico. Recordemos —saliéndonos por un momento del contenido del trabajo de Smekal— que el propio Ehrenfest no estaba excesivamente preocupado por el cumplimiento de esta condición, pues en el último apartado de su artículo de 1914 había ofrecido incluso una formulación de su resultado que esquivaba este problema *mirando hacia otro lado* (*cfr.* 4.1). Smekal, en cambio, propone reinterpretar la condición de normalización (5.44).

Otro de los objetivos de este trabajo de Smekal es relacionar la condición δG ehrenfestiana con la mecánica estadística de Gibbs. De hecho, presenta una nueva deducción sobre estas bases que tampoco entraré a analizar. Demuestra que el cumplimiento de la condición δG es una condición suficiente y necesaria para que la definición de entropía de Gibbs en la colectividad canónica generalizada esté exenta de problemas. Tras dirigir su atención hacia las otras dos definiciones de entropía contenidas en la monografía de Gibbs, consigue compatibilizar únicamente una de ellas con la condición δG[57].

Tan sólo tres meses después de enviar este artículo, en febrero de 1918, se recibió en *Physikalische Zeitschrift* un segundo trabajo de Smekal, en el que éste ensayaba nuevas vías a partir de la ruta inaugurada por Ehrenfest[58]. Se titulaba "Hipótesis adiabática y principio de Boltzmann". Los resultados presentados son más relevantes que los del anterior, pero igualmente gozó de una resonancia prácticamente nula. Smekal quería apuntalar el puente entre la hipótesis adiabática y la condición δG que el mismo Ehrenfest había tendido en 1916. Para sistemas unidimensionales, había demostrado que la invariancia de las reglas de cuantización frente a transformaciones adiabáticas era una condición necesaria y suficiente para que se mantuviera válida la fundamentación estadística del segundo principio. Smekal se propone extender esta afirmación a sistemas

[57] GIBBS (1902).
[58] SMEKAL (1918b).

con un número cualesquiera de grados de libertad, aunque sólo en lo que atañe a su suficiencia (en la introducción añade —por error— la necesidad, error que él mismo enmienda poco después, en el mismo volumen)[59].

Para ello incluye en el tratamiento de Ehrenfest la influencia de las paredes del sistema, imponiendo que la función peso debe anularse en la frontera de la zona permitida. Reformula la condición δG como sigue. Para que ésta se cumpla es suficiente que

$$\frac{\overline{\partial G}}{\partial a} \tag{5.45}$$

se anule para movimientos periódicos y multiperiódicos (el valor medio que indica la barra es el microcanónico, entendiendo –con Gibbs– la colectividad canónica como el conjunto de las microcanónicas). Lo mismo le debe ocurrir al promedio temporal, pues el camino fásico a lo largo del cual se anula (5.45) es también arbitrario. Smekal demuestra que la invariancia adiabática de las magnitudes de las que dependen los pesos es condición suficiente para la aplicabilidad del principio de Boltzmann a un sistema estable de volumen finito y con un número finito de grados de libertad. Para ello, expone la demostración que Ehrenfest no publicó pero que sí le proporcionó privadamente de por qué las funciones del tipo $\Gamma(i)$ representan la clase más general que no pone en peligro la validez de la demostración de Boltzmann en el caso en que las variables q y p aparezcan en el argumento de la función peso en la forma $\varepsilon(q,\ p)$. Concluye[60]:

> Si las reglas cuánticas, tal y como exige la hipótesis adiabática, se formulan sobre la base de magnitudes adiabáticamente invariantes, entonces los "pesos cuánticos" p, al ser función de las regiones elementales, esto es, sólo de los números cuánticos que ordenan cada una de esas regiones elementales, también serán adiabáticamente invariantes.

Es decir, que basta con que la función peso dependa de invariantes adiabáticos y, por tanto, con que las reglas de cuantización se formulen a partir de magnitudes que sean invariantes adiabáticos, para que la fundamentación estadística del segundo principio se mantenga incólume. Smekal precisa su conclusión[61]:

> [La hipótesis adiabática] Garantiza la compatibilidad de la extensión de la teoría cuántica a sistemas con varios grados de libertad con el segundo principio de la termodinámica en la forma que éste adopta a través del principio de Boltzmann.

---

[59] Véase la corrección en *Physikalische Zeitschrift* **19** (1918), 200.
[60] SMEKAL (1918b), 141.
[61] *Ibíd.*, 142.

Apenas he hallado referencias a estos trabajos de Smekal que, en buena medida —sobre todo el segundo de ellos—, explicitan uno de los aspectos más atractivos de la hipótesis adiabática, sobre el que Ehrenfest sólo había conseguido resultados válidos para sistemas unidimensionales. Bohr, conocedor de estos trabajos, le envió a Smekal un ejemplar de la primera parte de *On the quantum theory of line spectra* (*OQTLS*), que se publicó en abril de 1918. En su contestación, el físico vienés se permitió hacerle llegar algunas observaciones[62]. Insistía, por ejemplo, en la imprecisión que se cometía al considerar la magnitud $Gd\tau$ como una probabilidad a priori. Smekal concluye que, o bien $Gd\tau$ se piensa como una probabilidad relativa, o sencillamente se renuncia a extender la integral a todo el espacio infinito. Nada que no hubiera dicho ya en sus publicaciones.

Este intercambio epistolar tuvo lugar a principios de 1918, justo después de que Bohr acabara de ultimar los detalles de la definitiva asimilación de la hipótesis de Ehrenfest a su propia teoría. Antes, y de eso eran seguros conocedores tanto Smekal como Bohr, Burgers había demostrado la invariancia adiabática de las variables de acción. Vayamos a ello.

5.4 De la invariancia adiabática de las integrales fásicas

Ehrenfest rápidamente advirtió la necesidad de estudiar la posible invariancia de las integrales fásicas —que en la propuesta de los físicos de Munich eran las magnitudes a cuantizar— ante variaciones adiabáticas, para confirmar o desestimar la pertinencia de su estimada hipótesis.

Propuso esa tarea a un joven estudiante, Johannes M. Burgers, cuya destreza matemática permitía confiar en una feliz resolución del problema, y de quien en noviembre de 1916 Lorentz presentaba ante los académicos holandeses los primeros resultados. Hasta muchos años después, y de hecho hasta inmediatamente antes de la aparición de la mecánica cuántica en 1925-26, fueron apareciendo aportaciones y mejoras a estas demostraciones iniciales de Burgers. Dejaré su análisis para más adelante, y por ahora me limitaré a reseñar, además de estos trabajos de Burgers, sus dos primeros corolarios, ambos provenientes también de discípulos de Ehrenfest: Hendrik A. Kramers y Iurii A. Krutkow. En la tabla 5.3 (*pág.* 336) he resumido los resultados más destacados de las investigaciones de estos tres autores.

[62] Carta de Smekal a Bohr, 11 de mayo de 1918. En *AHQP*, microf. AHQP/BSC-7, section 2.

5.4.1 Las demostraciones de Burgers

En 1962, conversando con Thomas S. Kuhn y Martin J. Klein acerca de este episodio, Burgers rememoraba cómo se tomó el reto que le planteó su maestro[63]:

> ... it was something of working out a puzzle where you were convinced that it should be there. I mean Ehrenfest was convinced, I was convinced. It was only the question how to turn the equation backwards and forwards so that the various transformations fitted into each other and you got the proof out of it... I was convinced that these integrals should be invariants. As I mentioned, I have not the deeper insight what this really means in explanation of the models of the universe. But I mean I was convinced that mathematically they should be invariant. And so the question was only how to show it.

Pudo exponer sus primeros logros el 25 de noviembre de ese mismo 1916 en Amsterdam. Este primer trabajo se titulaba "Invariantes adiabáticos de sistemas mecánicos. I"[64]. Era el primero de una trilogía cuyos otros dos componentes leyó el 21 de diciembre de 1916 y el 27 de enero de 1917[65]. En ella, Burgers obtuvo unos resultados que, aunque no plenamente satisfactorios, se convirtieron en referencia obligada para cualquier trabajo que mencionara la hipótesis adiabática y las reglas de cuantización. Así los describía él mismo en sus notas autobiográficas[66]:

> To come back to my story, the first important extension of Bohr's theory had come in 1916 through the work of Sommerfeld and Epstein on systems for which the Hamilton-Jacobi partial differential equations can be solved by the method of separation of variables. In view of the importance of adiabatic invariance, the question naturally turned up whether the quantities introduced by Epstein, the "phase integrals", would also be invariants. (...) I succeded to prove this by the application of a set of transformations of partial derivatives. (...) After having given a proof for general case without degeneration, I could show that in the "degenerate case" the remaining independent phase-integrals still were invariants. Later I constructed a new proof with the aid of the transformation to action and angular variables, as used by Schwarzschild, and treated in E.T. Whittaker's "Analytical Dynamics".

La tarea inicial consistió pues en demostrar la invariancia de las integrales fásicas para el caso no degenerado. En su entrega primera, Burgers consideró sistemas con *n*

---

[63] Entrevista de Kuhn y Klein a Burgers, 9 de junio, 1962. Trascripción en *AHQP*, microf. AHQP/OHI-1.
[64] BURGERS (1917a).
[65] BURGERS (1917b y 1917c).
[66] J.M. Burgers: "Autobiographical Notes". En *AHQP*, microf. AHQP/OHI-1.

grados de libertad en los que ninguna coordenada —ni q ni p— crece indefinidamente, sino que todas permanecen entre ciertos valores extremos [Suposición **A**]. El hamiltoniano debe depender, además de las coordenadas, de unos parámetros a que pueden experimentar variaciones infinitamente lentas; representan, por ejemplo, cambios de masa, de cantidad de carga eléctrica o de intensidad de un campo de fuerzas externo. Burgers caracteriza estas "variaciones *adiabáticas reversibles*" como sigue[67]:

(i) son infinitamente lentas si se las compara con los movimientos del sistema;
(ii) da/dt es aproximadamente constante;
(iii) mientras tienen lugar, las ecuaciones de Hamilton siguen siendo válidas.

En una transformación adiabática, las constantes de integración c de las ecuaciones del movimiento, que dependen de q, p, a y t, también variarán:

$$\delta c = \int \frac{\partial c}{\partial a}\frac{da}{dt}dt = \overline{\frac{\partial c}{\partial a}}\delta a \quad ; \tag{5.46}$$

el término

$$\overline{\frac{\partial c}{\partial a}}$$

designa un promedio temporal "tomado adecuadamente", que la suposición **A** garantiza poder definir[68]. Según esto, la variación de una función $g(c,a)$ — por mor de la sencillez de los cálculos, Burgers sólo tiene en cuenta un único parámetro a, caso por lo demás fácilmente generalizable a sistemas con varios— durante una transformación adiabática será:

$$\delta g = \sum \frac{\partial g}{\partial c}\delta c + \frac{\partial g}{\partial a}\delta a \quad . \tag{5.47}$$

En este punto, Burgers restringe aún más el tipo de sistemas que abarca su estudio, y limita sus consideraciones a movimientos multiperiódicos [Suposición **B**]. O sea, a sistemas en los que:

$$p_k = \sqrt{F_k\left(q_k, \alpha^1, \ldots, \alpha^n, a\right)} \tag{5.48}$$

---

[67] BURGERS (1917a), 150.
[68] *Ibíd.*, 151.

(α^m son las constantes de integración; esta expresión es equivalente a nuestra (5.33), si $\mathfrak{F}_k = \sqrt{F_k}$). En relación a la suposición **A**, Burgers supone que la función F_k tiene al menos dos raíces ξ_k y η_k, y que en cierto instante q_k está entre ξ_k y η_k. Ello viene a dar en la suposición **A′**, que prescribe que q_k realiza un movimiento de libración (*cfr. fig.* 5.3/*pág.* 306). Por lo tanto, las integrales fásicas serán:

$$I_k\left(\alpha^1,...,\alpha^n,a\right)=\oint dq_k\cdot p_k=2\int_{\xi_k}^{\eta_k}dq_k\sqrt{F_k\left(q_k\right)} \quad . \tag{5.49}$$

El objetivo de Burgers es calcular la variación de la integral I_k cuando el sistema es influido adiabáticamente. Para ello, echa mano nuevamente de las propiedades periódicas de los sistemas estudiados. La expresión a calcular es, según (5.47):

$$\delta I_k=\delta a\cdot 2\int_{\xi_k}^{\eta_k}dq_k\frac{\partial\sqrt{F_k}}{\partial a}+\sum_{m=1}^{n}\delta\alpha^m\cdot 2\int_{\xi_k}^{\eta_k}dq_k\frac{\partial\sqrt{F_k}}{\partial\alpha^m} \quad , \tag{5.50}$$

cuya determinación exige calcular las variaciones de las constantes α^m, que son n integrales primeras del movimiento independientes:

$$\alpha^m=H^m\left(q,p,a\right) \tag{5.51}$$

(una de ellas, por ejemplo α^1, es la energía total, y por tanto H^1 es el hamiltoniano; el resto son las demás partes en las que se ha podido separar la ecuación de Hamilton-Jacobi). Por ello, y con arreglo a (5.46):

$$\delta\alpha^m=\overline{\frac{\partial H^m}{\partial a}}\delta a \quad . \tag{5.52}$$

Es en este trance —el cálculo de este promedio— cuando entran en juego las relaciones de conmensurabilidad. Burgers introduce unas variables nuevas

$$t_i=\sum_k\int_{q_k}dq_k\cdot f_{ki} \quad ; \tag{5.53}$$

f_{ki} viene definido por

$$f_{ki}=\frac{\partial\sqrt{F_k}}{\partial\alpha^i} \quad . \tag{5.54}$$

Puede demostrarse —a partir de las ecuaciones del movimiento— que $t_2,\dots t_n$ son constantes, y que t_1 es igual a t-t_0 (t_0 es otra constante de integración). Burgers señala que todas las fases del sistema estudiado pueden ahora caracterizarse no sólo mediante las variables q y p, sino también mediante las q y las α o las t y las α. Las consideraciones sobre las representaciones recíprocas en el espacio-q y en el espacio-t le llevan a advertir que éste último espacio puede dividirse en celdas periódicas, puesto que las t son funciones multivaluadas de las q con "módulo de periodicidad"

$$\omega_{ki} = 2\int_{\xi_k}^{\eta_k} dq_k \cdot f_{ki}\left(q_n, \alpha^1, \dots, \alpha^n, a\right) \quad . \tag{5.55}$$

El módulo de periodicidad ω_{ki} representa el aumento de t_i cuando la coordenada q_k recorre el camino de ida y vuelta entre ξ_k y η_k —raíces de (5.48)—, permaneciendo constantes el resto de q_k; dicho en otras palabras —y este es el punto clave de la demostración de Burgers— cada punto del espacio-q se corresponde con más de un punto de la celda del espacio-t. El movimiento del sistema vendrá representado en este nuevo espacio por una línea paralela al eje t_1, que atravesará las mencionadas celdas. Si –sigue Burgers– reemplazamos cada punto de esta línea por su punto congruente en una de las celdas periódicas, puede demostrarse (remite aquí a un teorema de Stäckel) que en el caso general el conjunto de puntos cubre densamente la celda. Pero, para ello, es imprescindible que no se satisfaga ninguna relación del tipo [Suposición **C**]:

$$\sum_j m_j \omega^{j1} = 0 \tag{5.56}$$

(j=1,…,n; m_j sólo adopta valores enteros). Burgers nombra a estas variables ω "*movimientos medios*", y las relaciona a pie de página con las variables de ángulo de Schwarzschild; se definen a partir de la matriz formada por los valores de (5.55)[69]:

> The determinant of ω_{ki} will be denoted by Ω; it will be supposed that $\Omega \neq 0$. Its minors are Ω_{ki}; we put:
>
> $$\omega^{ki} = \frac{\Omega^{ki}}{\Omega}$$
>
> Ω is equal to the volume of one period-cell.

[69] *Ibíd.*, 155.

El objetivo de esta transformación es trocar los promedios temporales de (5.52) en promedios en una de estas celdas, equivalencia que, desplegada ya toda esta maquinaria, demuestra de manera breve en otra nota al pie. Todo ello para finalmente obtener:

$$\delta I_k = 0 \quad , \tag{5.57}$$

como quería demostrar.

Citemos literalmente el sumario incluido por Burgers[70]:

> If a mechanical system possesses the following properties:
> 1. every momentum p_k can be expressed as a function of the corresponding coordinate q_k (supposition B);
> 2. the motion of every coordinate q_k is a *libration* (supposition A');
> 3. no relations of commensurability exist between the mean motions ω_{j1} of the "angular variables" (supposition C);
>
> then the "phase integrals"
>
> $$I_k = 2\int_{\xi_k}^{\eta_k} dq_k \cdot p_k$$
>
> are invariant against an adiabatic disturbance of the system.

Burgers publicó una versión reducida de este trabajo en *Annalen der Physik*, y otra en *Philosophical Magazine* (prácticamente una traducción de la alemana; en la revista inglesa, los artículos de Burgers y Ehrenfest sobre los invariantes adiabáticos y la teoría cuántica aparecieron uno tras otro en el mismo número[71]). Estas dos versiones, que fueron sin duda las más leídas, son un poco más breves, principalmente porque en ellas Burgers se limitó a indicar algunos de los cálculos y demostraciones que estaban desarrollados en la versión de *Proceedings*. Pero, como contrapartida, en ellas avanzó algunas de las conclusiones que publicó en sus entregas posteriores a las actas de la Academia de Amsterdam. Estas conclusiones se refieren a su estudio sobre los invariantes de un movimiento con relaciones de conmensurabilidad, y a un tratamiento más general del problema basado en el uso de las variables de acción y ángulo. En la versión de *Philosophical Magazine* también añadió un comentario final con el que –como veremos más adelante– puso en duda la validez de los resultados presentados[72].

Así, el 21 de diciembre, Burgers presentó un nuevo trabajo, que liberaba un poco su tratamiento anterior de la restricción que imponía la denominada suposición **C**, encargada de vetar la presencia de relaciones de conmensurabilidad. En él, demuestra que en

---

[70] *Ibíd.*, 157.
[71] BURGERS (1917d y 1917e). El artículo de Ehrenfest es EHRENFEST (1917).
[72] BURGERS (1917d), 520.

influencias adiabáticas de sistemas en los que sí hay relaciones de este tipo, pero que se mantienen iguales durante el proceso (es decir, en influencias durante las que no aparecen nuevas relaciones del tipo (5.56) ni desaparecen las originales), al menos ciertas combinaciones lineales de I_k también son invariantes adiabáticos. En los movimientos rigurosamente periódicos —simplemente periódicos y, por lo tanto, totalmente degenerados— la única combinación invariante es la suma de todas las integrales fásicas, resultado por lo demás ya presentado por Ehrenfest en 1916.

El tratamiento está hecho íntegramente con unas nuevas variables angulares τ^j. Se relacionan con las t_i de su anterior trabajo como sigue:

$$\tau^j = \sum_i \omega^{ji} \cdot t_i \quad . \tag{5.58}$$

El promedio realizado en la celda del espacio-*t* a que antes aludíamos, ahora debe hacerse de otro modo, pues al haber λ relaciones de conmensurabilidad:

$$\sum_j m_j^{\mu} \omega^{j1} = 0 \tag{5.59}$$

(μ=1,..., λ) los puntos fásicos no cubrirán una región n-dimensional, sino una de dimensión $n-\lambda$. Burgers define las combinaciones lineales:

$$Y_s = \sum_k r_s^k \cdot I_k \quad , \tag{5.60}$$

donde $r^k{}_s = \tau^k$ y I_k son las integrales fásicas definidas en (5.49) y $s=1,\ldots,n-\lambda$, y demuestra que si no se alteran las relaciones (5.59) durante la transformación, estas $n-\lambda$ magnitudes Y_s son invariantes adiabáticos.

Observa que Schwarzschild y Epstein habían señalado que la energía total de un sistema, cuando se expresa en función de las I_k, es una combinación lineal de estas Y_s. Ello permite fijar el valor de la energía cuantizando los invariantes adiabáticos. De hecho –sigue Burgers– aunque pueden obtenerse diferentes sistemas de invariantes (5.60), todos ellos conectados mediante relaciones lineales, el valor obtenido para la energía tras cuantizarlos es el mismo. Queda abierta la cuestión de si estos Y_s son los únicos invariantes adiabáticos que pueden tener los movimientos degenerados considerados.

Mencionaré de pasada que muchos años después, en 1924, se publicó en *Proceedings of the Royal Society* un intento de recuperar y potenciar estos invariantes[73]. Su autor, el egipcio Alí Mustafá Mosharrafa, defensor de la utilización de números cuánticos

[73] MOSHARRAFA (1925).

fraccionarios para dar cuenta de ciertos espectros, postuló, con la ayuda de (5.60), unas reglas cuánticas[74]. Para contrastar su hipótesis, la aplicó —en su opinión, con éxito— al átomo de hidrógeno en presencia de campo eléctrico y al oscilador armónico tridimensional.

Ya en 1917, Burgers presentó la tercera y última entrega de sus pesquisas sobre los invariantes adiabáticos en los sistemas mecánicos[75]. Dedicó íntegramente esta publicación a reformular sus resultados sirviéndose, ahora sí, de las variables de acción y ángulo introducidas en la teoría cuántica por Schwarzschild. Las nuevas coordenadas canónicas Q y P cumplen lo siguiente:

- las Q son funciones lineales del tiempo (variables de ángulo),
- las P son constantes (variables de acción),
- las q y las p originales son funciones periódicas de Q, con periodo 2π.

Schwarzschild estableció la regla de cuantización en la forma:

$$\int_0^{2\pi} dQ_k \cdot P_k = 2\pi P_k = n_k h + const. \tag{5.61}$$

Si el sistema estudiado es separable, siempre pueden utilizarse las variables de acción y ángulo; pero no al revés. Burgers logra demostrar que no hace falta echar mano de la separabilidad para escoger las variables P_k de manera que sean invariantes adiabáticos, ampliando de este modo tanto sus anteriores resultados como los de Schwarzschild y Epstein.

Precisa cómo se lleva a cabo la transformación canónica —que él denomina “contact-transformation”; remitie al libro de Edmund T. Whittaker *A treatise on the analytical dynamics of particles* & *rigid bodies*[76]— entre las variables antiguas (q,p) y las nuevas (Q,P). Considera cómo se ha de escribir la expresión diferencial

$$\sum pdq - H(q,p,a)dt \tag{5.62}$$

en las nuevas coordenadas (esta expresión es la que suele utilizarse para enunciar un principio de Hamilton *modificado*, y proviene de rescribir la acción en términos de p y q en lugar de q y $\dot{q}$), y estudia su variación al cambiar a. A partir de las propiedades periódicas de las variables de acción y ángulo puede calcular que la perturbación de los nuevos

[74] Véase MOSHARRAFA (1924).
[75] BURGERS (1917c).
[76] *Ibíd.*, 164. Véase WHITTAKER (1989).

momentos P es, suponiendo que $\dot{a}$ sea constante, nula. Eso siempre que no haya relaciones de conmensurabilidad. Podemos decir que hace un cálculo perturbativo a primer orden.

Burgers finaliza con unos comentarios sobre los resultados obtenidos, entre los que destaca, sin duda, el siguiente[77]:

> In the present paper it has been supposed that the mean motions ω_i are all incommensurable. The ω_i are, however, functions of the parameters. Hence if the a are varied, the ω_i change too, and their ratios pass through rational values. It has still to be investigated, whether this may give rise to difficulties. (This applies also to the demonstrations given in the preceding papers).

Así que en el último párrafo de su trilogía Burgers cierne una duda muy seria sobre la validez de sus conclusiones: queda por demostrar si el hecho de que las ω_i varíen por efecto de las transformaciones y pasen entonces necesariamente por estados en los que satisfacen relaciones de conmensurabilidad no anula los resultados presentados.

De este modo dejó las cosas la intervención de Burgers, quien volvió —sin obtener nuevos resultados— sobre esta cuestión al redactar su tesis doctoral, leída el 7 de noviembre de 1918[78]. Se titulaba "El modelo atómico de Rutherford-Bohr", y en ella hizo un repaso de la teoría atómica de los quanta (la primera parte de *OQTLS* ya se había publicado), incluyendo el tratamiento de los efectos Zeeman y Stark, la segunda teoría de Planck y la teoría de la dispersión, entre otras cuestiones. Dedicó el último capítulo a un completísimo estudio de las transformaciones adiabáticas y, en esta ocasión, y siguiendo los pasos de su maestro, también conectó la hipótesis adiabática con aspectos estadísticos, aplicando su tratamiento al átomo de hidrógeno: determina las probabilidades a priori de los distintos estados estacionarios sirviéndose de la hipótesis adiabática[79]. En la segunda parte de *OQTLS* Bohr citará la disertación de Burgers, haciendo especial hincapié en este punto[80].

Veremos más adelante que Ehrenfest no siguió muy de cerca las investigaciones que se plasmaron en esta tesis, y que no será hasta algunos años después cuando trate de profundizar en alguno de los temas expuestos por el que fuera su primer doctorando[81]. Ello no implica en absoluto que Burgers trabajara al margen de la influencia de Ehrenfest[82]:

> So I had constant contact with Ehrenfest in all these problems. I believe that when I worked out this I did it myself, but of course the Leeskamer [sala de lectura que desde el mismísimo día de su llegada a Leiden Ehrenfest se encargó de proveer de

[77] *Ibíd.*, 169.
[78] BURGERS (1918).
[79] *Ibíd.*, 235-265.
[80] BOHR (1918b). En NIELSEN (1976), 159, nota 1 (añadida en pruebas).
[81] Véanse, por ejemplo, las cartas de Ehrenfest a Burgers, 7 y 13 de febrero, 1923. En *AHQP*, microf. AHQP-75.
[82] Entrevista de Kuhn y Klein a Burgers, 9 de junio, 1962. Trascripción en *AHQP*, microf. AHQP/OHI-1.

> obras de referencia] where we were sitting had all the literature, and Ehrenfest had treated it so much, and so many points were discussed at his colloquia, that you could just as well work by yourself and still be imprinted by all the things which were in the air.

5.4.2 Una contribución inédita de Kramers

Kramers estudió física en Leiden entre 1912 y 1916, coincidiendo con la llegada de Ehrenfest a esta Universidad[83]. Tras licenciarse e impartir clases durante unos meses en una escuela de secundaria, decidió acudir a un congreso de estudiantes que se celebraba en Copenhage en verano de 1916 –en plena guerra mundial– y presentarse ante Bohr con la intención de trabajar con él. Allí se quedó nada menos que hasta 1926, año en que se trasladó a Utrecht. Antes, desde Dinamarca, había participado en algunos descubrimientos decisivos tanto para la antigua teoría cuántica como para la nueva mecánica, a los que más adelante habremos de referirnos. En 1934 fue nombrado sucesor de Ehrenfest en Leiden.

En 1916, Kramers no se llevó consigo ninguna carta de presentación de su maestro, pero sí al menos cierta herencia: el haber trabajado con Ehrenfest le había dotado, entre otras cosas, de un amplio dominio de la mecánica hamiltoniana. Precisamente en verano de 1916, Bohr acababa de tomar posesión de su nueva posición como profesor de física teórica, posición creada expresamente para él por el gobierno danés. Así, poco después de retirar de imprenta su trabajo de 1916, afrontaba su traslado de Manchester a Copenhague y la preparación de las clases en su nueva etapa como docente. La colaboración de Kramers, que gustosamente aceptó, le fue de gran ayuda.

Kramers volvió por unos días a Leiden acompañado de Bohr, en 1919, y allí obtuvo el grado de doctor tras presentar un trabajo sobre la intensidad y polarización de las líneas espectrales involucradas en el efecto Stark, y donde empleaba virtuosamente el después denominado principio de correspondencia[84]. No he encontrado ninguna publicación de Kramers sobre la hipótesis adiabática, excepción hecha de una aplicación al modelo del helio de 1923 (*cfr*. 6.1.5)[85]. Pero sí un manuscrito que he podido consultar en una versión microfilmada, y que forma parte de la colección inédita de sus cuadernos y apuntes. Lleva por título "On the adiabatic invariants of mechanical systems", consta de 21 páginas, y la aparición de algunas fechas en distintos borradores del mismo permiten aventurar con bastante fiabilidad que fue escrito durante el verano de 1917, al poco tiempo de publicarse

[83] Los datos biográficos están extraídos principalmente de la monografía sobre Kramers escrita por Max Dresden: DRESDEN (1987). Véanse especialmente las páginas 97-110.

[84] KRAMERS (1919). Véanse a este respecto las cartas de Ehrenfest a Bohr, 13 de enero, 6 y 28 de febrero, 1919, y la carta de Bohr a Ehrenfest, 25 de enero, 1919. En *AHQP*, microf. AHQP/BSC-2, section 1.

[85] KRAMERS (1923).

los trabajos de Burgers[86]. En la *Biblioteca Profesional* de Ehrenfest se ha encontrado hace poco una versión de este mismo manuscrito—no firmada— también provisional[87]. Probablemente Kramers se la envió a su antiguo maestro en verano de 1917, pues está firmada en el mes de agosto.

A tenor de lo que puede leerse, el interés principal de Kramers era ampliar el alcance de la demostración de Burgers de la invariancia adiabática de las integrales fásicas dada la especial relevancia que esta cuestión tenía para la teoría cuántica según habían evidenciado Ehrenfest y Bohr. Del primero cita el trabajo de 1916, y del segundo no aporta referencia alguna (recordemos que es un escrito todavía informal). Podemos suponer que Kramers tenía en mente lo que en 1918 fue a imprenta bajo el título *OQTLS*, que en verano de 1917 aún no estaba terminado. O quizá tenía en mente el manuscrito inédito de Bohr de 1916.

En el comienzo, presenta una visión histórica:

> Ehrenfest was the first who draw attention to the fact that for a periodical system the thus defined
>
> $$\frac{\overline{2T}}{\nu} = nh$$
>
> quantity was an „adiabatic invariant" of the system, i.e. a quantity which does not change when the system undergoes an adiabatic change.

Resume a continuación los hallazgos de Sommerfeld y las posteriores demostraciones de Burgers, del que cita los tres trabajos de *Proceedings*, y señala que en ellas ha supuesto que la separación de variables es posible en el mismo sistema de coordenadas durante toda la transformación. Kramers pretende demostrar que también en el caso general en el que cambian las coordenadas en las que el sistema es separable, las integrales fásicas son invariantes adiabáticos. Su demostración no incluye los casos degenerados.

En su exposición caracteriza primero convenientemente tanto los movimientos multiperiódicos como los mencionados casos en que hay degeneración, todo ello mediante el formalismo de las variables de acción y ángulo. Después demuestra el teorema I: "<u>an adiabatic change doesn't alter the mean values of the *J*'s</u>" (dice seguir un procedimiento de Bohr de 1916, refiriéndose seguramente a las demostraciones que éste manejaba en aquellos momentos, y que probablemente serían del mismo estilo que la que aparecería al año siguiente en *OQTLS*). Kramers considera un movimiento multiperiódico que sufre una transformación adiabática, cuyo hamiltoniano varía como:

$$H + \frac{t}{T} \Delta H$$

---

[86] *Notes on adiabatic invariance*. En *AHQP*, microf. AHQP-27, section 10.

[87] Manuscrito "On the adiabatic invariants of mechanical systems". En *HPE*, documento EB06.

(T es la duración de la transformación). Para calcular la variación de una variable de acción —de una integral fásica— sigue idéntico camino que Burgers: se va al espacio-ω (-t en la primera demostración de Burgers), donde el movimiento viene representado por una recta que va atravesando sucesivas celdas periódicas. El promedio puede realizarse en una celda siempre que el sistema no sea degenerado. De esta forma, demuestra que

$$\overline{\delta J_i} = 0 \quad .$$

El siguiente apartado contiene su aportación original. En él supone que durante toda la transformación existe un sistema de coordenadas en el que el hamiltoniano es separable. Para obtener el resultado deseado demuestra el siguiente teorema: "...the values of the phase-integrals in a cond. per. system are equal to the mean values of the phase integrals which belong to a neighbouring cond. per. system." Designando ahora con

$$\overline{\Delta J_i}$$

el promedio de la variación de J_i en un cambio de variables, llega a la conclusión de que dicho promedio es nulo excepto en los consabidos casos degenerados, quedando así demostrado lo anunciado en el encabezamiento del manuscrito. Aunque los cálculos desarrollados suponen cambios infinitesimales, su extensión a procesos finitos se consigue —según Kramers— dividiendo sin más estos últimos en pasos sucesivos.

Encontramos al final una serie de interesantes observaciones. La primera proclama la validez de los resultados obtenidos si se realiza un tratamiento relativista riguroso. La segunda, es un corolario al teorema I: una perturbación adiabática pequeña que se vuelve a hacer cero deja inalterado el valor de las integrales fásicas, independientemente de que el movimiento deje de ser multiperiódico durante la transformación (pues podría seguir siendo separable). Kramers subraya la importancia de esta propiedad, arguyendo que justifica los procedimientos seguidos hasta la fecha por otros autores, pues en general se supone que los movimientos tratados son multiperiódicos, despreciando si es necesario algunos términos en los cálculos. Pone como ejemplo la irrelevancia de las modificaciones relativistas en el cálculo de las posiciones de las líneas espectrales en el llamado efecto Stark. Ésa puede ser —según Kramers— la diferencia esencial entre los sistemas ideales y los sistemas reales.

Finalmente, dedica algunos comentarios a los casos degenerados. Advierte la enorme dificultad matemática que implica su tratamiento, aunque columbra una posible resolución en una definición atinada del conjunto de variables J que pueden hacer desaparecer las indeseadas relaciones de conmensurabilidad. Esto reduciría el problema a una cuestión de definición, lo cual no es descabellado a ojos de Kramers, pues —según escribe— los procesos físicos nunca se corresponden con los ideales, sino que éstos más bien son un límite, límite cuya perfecta definición consiste en la principal tarea del físico.

Kramers trata así de asegurar la validez de una hipótesis que Bohr estaba a punto de convertir en piedra angular de su nueva teoría. Algo que debe merecer nuestra atención es la extensión a sistemas relativistas —demostración que no adjunta—, pues ni Ehrenfest ni Burgers la habían desarrollado. Bohr, en *OQTLS*, se preocuparía de incluirla, y es que la ignorancia reinante sobre el comportamiento del mundo atómico así lo recomendaba.

5.4.3 El método de Krutkow (I)

En octubre de 1918, Ehrenfest recibió noticias de sus colegas rusos, de quienes desconocía la suerte desde hacía meses. Leemos en una carta que envió a Burgers[88]:

> Hoy he recibido una larga carta de Krutkow desde Petersburgo, del 14-IX-1918 (!!!). A menudo pasan hambre y tienen frío hasta la desesperación, pero todos mis amigos viven todavía y trabajan y aún publican (!). Krutkow, p.e., a raíz de lo tuyo sobre los invariantes adiabáticos. "Mi" coloquio aún funciona, siempre animadamente, aunque la gente realmente no sabe si sobrevivirá al próximo invierno.

Pocas semanas después, Ehrenfest recibía un manuscrito en el que Krutkow le presentaba su particular contribución a las investigaciones sobre los invariantes adiabáticos. Krutkow nunca mantuvo una estrecha relación con Burgers, pues cuando aquél visitó Leiden por segunda vez en 1923, la relación entre Burgers y Ehrenfest ya se había enfriado un tanto, y en su primera visita, en 1914, probablemente éstos todavía no habían entrado en contacto, pues fue el año en que Burgers ingresó en la Universidad. En 1962, el propio Burgers explicaba que Krutkow y él apenas habían coincidido[89].

Así, desde Petersburgo, y sin poder haber recibido tampoco influencia de los nuevos trabajos de Bohr, Krutkow quiso colaborar a cimentar la hipótesis de Ehrenfest. Su manuscrito, que llegó a Holanda en diciembre de 1918, fue presentado por Lorentz a la Academia —Ehrenfest todavía no era académico— y publicado en las actas bajo el título "Contribución a la teoría de los invariantes adiabáticos"[90].

El objetivo del ensayo era hallar un método general para determinar los invariantes adiabáticos de un sistema. Tres son las condiciones que, según Krutkow, deben exigirse a una magnitud para que se la pueda cuantizar:

---

[88] Carta de Ehrenfest a Burgers, 2 de octubre, 1918. En *AHQP*, microf. AHQP-75.

[89] Entrevista de Kuhn y Klein a Burgers, 9 de junio, 1962. Trascripción en *AHQP*, microf. AHQP/OHI-1.

[90] KRUTKOW (1919). Véase la carta de Ehrenfest a Burgers, 13 de diciembre, 1918. En *AHQP*, microf. AHQP-75.

(i) ha de ser función de las integrales del movimiento,
(ii) ha de ser un invariante adiabático (cita aquí la ristra de artículos de Ehrenfest dedicados a este tema), lo que razona de manera sencilla pero contundente como sigue[91]:

> Assuming that the adiabatic influence may be calculated by the methods of mechani[cs] this condition follows directly from the fact, that the quantum-quantity varies abruptly, whereas the external influence may be infinitely small; the quantizable quantity therefore cannot vary at all, it must be an adiabatic invariant.

(iii) su significado ha de ser independiente del sistema de coordenadas elegido.

El autor se centrará, en este escrito, en el segundo punto[92]:

> This condition imposes on us the task to find the adiabatic invariants of a given mechanical system and to look for a general method of solving the "adiabatic" problem: A method of that kind was unknown so far; the adiabatic invariants had to be guessed at and their adiabatic invariability had to be tested a posteriori.

En efecto, los invariantes adiabáticos encontrados por Ehrenfest no provenían de una aplicación metódica de algoritmo alguno. Además del invariante cinético, presente en cualquier movimiento periódico, Ehrenfest había propuesto sólo los momentos cíclicos. Krutkow pone los siguientes ejemplos de invariantes hallados hasta el momento:

• El volumen contenido en la superficie de energía constante en el espacio de las fases (remite a Hertz),

• la acción $v = \int_{\tau} 2T dt$ (remite a Boltzmann y Ehrenfest) y

• las "integrales cuánticas" de los movimientos multiperiódicos: $v_i = \int_0 p_i dq_i = 2\int_{a_i}^{b_i} p_i dq_i$.

En este último caso remite a Burgers, reconociendo haber podido consultar sólo la versión de *Annalen* de su demostración (en una carta de Ehrenfest, leemos que la de *Philosophical Magazine* era la única versión que Krutkow había consultado, pero recordemos que eran prácticamente idénticas, y bien podría ser que se refiriera a ambas sin preocuparse de la distinción; lo único que las diferenciaba era la objeción con que Burgers ponía en duda su propio tratamiento, no presente en la versión alemana); ello era debido al aislamiento que

---

[91] KRUTKOW (1919), 1112.
[92] *Ibíd.*, 1113.

en aquellos años estaba sufriendo la recién constituida Unión Soviética, que afectaba de manera especial a la recepción de publicaciones foráneas.

Krutkow se propone entonces dar con un método general para encontrar los invariantes adiabáticos de un sistema. Así, tras estudiar un caso general (con ciertas restricciones que enseguida veremos), aplica su resultado a tres casos particulares: sistema cíclico (caso particular y especialmente simple de multiperiódico en que ninguna coordenada de posición aparece en el hamiltoniano, que por lo tanto es totalmente separable), movimiento multiperiódico (no degenerado) y sistema ergódico. De este modo logra rededucir los invariantes adiabáticos conocidos (momentos cíclicos, integrales fásicas y volumen encerrado por una superficie equienergética, este último sólo para sistemas ergódicos).

Pero antes, expone su método general. Está articulado en tres fases. Plantea las ecuaciones del movimiento de un sistema cuyo hamiltoniano puede depender, además de las consabidas coordenadas q y p, de los también consabidos parámetros a. Distingue tres casos:

(i) *isoparamétrico*; los parámetros a son constantes,
(ii) *rheoparamétrico*; los parámetros a varían con el tiempo,
(iii) *herpoparamétrico* o adiabático; los parámetros a varían lentamente.

En el transcurso de las transformaciones estudiadas (donde las ecuaciones de Hamilton siguen manteniendo su validez) ni las variables q ni las variables p pueden crecer ilimitadamente (las q_i están confinadas, y toman sus dos valores extremos varias veces durante la transformación), y la variación —infinitesimal— en el tiempo de a debe ser prácticamente constante. Igual que sus antecesores, considera sólo el problema en que varía un único parámetro. Define[93]:

> An adiabatic invariant is a function v of the integrationconstants $c_1, c_2, \ldots$ of the iso-parametric motion and of the parameter a, the total "adiabatic" derivative of which with respect to a disappears:
>
> $$\overline{\frac{dv}{da}} = \frac{\partial v}{\partial a} + \frac{\partial v}{\partial c_1}\overline{\frac{dc_1}{da}} + \frac{\partial v}{\partial c_2}\overline{\frac{dc_2}{da}} + \ldots$$
>
> where the horizontal line indicates the time-average.

Considera en una primera fase las ecuaciones del problema isoparamétrico mediante la técnica diseñada por Jacobi. Para ello, estudia la transformación canónica que

[93] *Ibíd.*, 1114.

genera la función característica de Hamilton —nuestra $W(q_i, \alpha_i)$ de (5.31)—, en la que todas las coordenadas nuevas son cíclicas. En este sistema de coordenadas, las nuevas p son constantes[94]

$$P_1 = \alpha_1, P_2 = \alpha_2, \ldots$$

(α_1 es la energía), y las q

$$Q_1 = \beta_1 + t,\ Q_2 = \beta_2,\ Q_3 = \beta_3, \ldots$$

son también constantes, excepto Q_1. El hamiltoniano transformado K es sencillamente

$$K = \alpha_1 \quad , \tag{5.63}$$

y las ecuaciones del movimiento en el caso isoparamétrico son

$$\begin{aligned} &\dot{\alpha}_i = 0 && (i = 1, \ldots, n) \\ &\dot{\beta}_1 = 1 \ ,\ \ \dot{\beta}_i = 0 && (i = 2, \ldots, n)\ . \end{aligned} \tag{5.64}$$

A continuación introduce la variación de a (caso rheoparamétrico). Ahora, el hamiltoniano transformado, en lugar de (5.63) es

$$K = \alpha_1 + \left(\frac{\partial W}{\partial a}\right)\dot{a} \quad , \tag{5.65}$$

y las ecuaciones del movimiento difieren de (5.64). Finalmente, para obtener ls ecuaciones del movimiento en el caso herpoparamétrico supone $\dot{a} = const.$ y a partir de (5.65) calcula $\dot{\alpha}_i$ y $\dot{\beta}_i$. Manipulaciones sencillas le permiten obtener:

$$\frac{d\alpha_i}{da} = -\frac{\partial}{\partial \beta_i}\left(\frac{\partial W}{\partial a}\right) \quad (i = 1, \ldots, n) \quad , \qquad \frac{d\beta_1}{da} = \frac{\partial}{\partial \alpha_1}\left(\frac{\partial W}{\partial a}\right) + \frac{1}{\dot{a}} \qquad \text{y}$$

$$\frac{d\beta_i}{da} = \frac{\partial}{\partial \alpha_i}\left(\frac{\partial W}{\partial a}\right) \quad (i = 2, \ldots, n) \tag{5.66}$$

(la derivada de W debe expresarse en términos de α_i y β_i). Para obtener las ecuaciones diferenciales para el susodicho caso herpoparamétrico —sigue Krutkow— hay que calcular el promedio temporal de estas cantidades. Como los términos de la derecha serán funciones de c_i, t_i y a, puede escribirse

94 Para unificar en lo posible la notación, varío en lo que sigue la utilizada por Krutkow.

$$\overline{\frac{dc_i}{da}} = f_i(c_i, t_i, a) \;\text{ y }\; \overline{\frac{dt_i}{da}} = g_i(c_i, t_i, a) \quad , \tag{5.67}$$

con lo que, a tenor de (5.66), cada una de las integrales $\varphi(c_i, t_i, a)$ de estas ecuaciones, según Krutkow, cumplirán

$$\frac{d\varphi}{da} = \frac{\partial\varphi}{\partial a} + \sum_i \left(\frac{\partial\varphi_i}{\partial c_i} f_i + \frac{\partial\varphi_i}{\partial t_i} g_i \right) = 0 \quad , \tag{5.68}$$

que no es otra condición que la de invariancia adiabática. Este punto —el paso de las expresiones (5.66) a la (5.68)—, el más importante del artículo y ciertamente el más oscuro, es también el que más dudas suscitó a Ehrenfest. La imposibilidad de cartearse normalmente con su colega ruso le llevó a consultar este asunto con Burgers[95]. Desconozco si éste le prestó la ayuda solicitada para la comprensión del artículo, pero sí observo que Ehrenfest no añadió notas aclaratorias ni aprecio que el contenido reseñado en la carta a Burgers discrepe del que aparece en la publicación.

Según el método de Krutkow no hay más que hallar las integrales del movimiento pertinentes en cada sistema y se conocerán sus invariantes adiabáticos. Mediante los conocidos casos del oscilador armónico y del cuerpo en rotación alrededor de un eje fijo, muestra cómo su método proporciona los invariantes ya conocidos.

El cuerpo en rotación, de hecho, es un ejemplo de sistema cíclico, pues el hamiltoniano sólo contiene el término de la energía cinética,

$$H = \frac{1}{2A} p^2 \quad ,$$

y por tanto en él no aparece la coordenada q. Krutkow demuestra, usando las expresiones (5.66), que todo momento cíclico es un invariante adiabático.

En el caso multiperiódico restringe su estudio a los casos en que cada coordenada describe un movimiento de libración y no se dan relaciones de conmensurabilidad. Aquí, para realizar el promedio sobre (5.66) recurre al método utilizado por Burgers en su primera entrega de *Proceedings*.

[95] Carta de Ehrenfest a Burgers, 13 de diciembre, 1918. En *AHQP*, microf. AHQP-75.

Tabla 5.3

Primeros trabajos de la *escuela de Ehrenfest* destinados a ampliar y mejorar la aplicabilidad de la hipótesis adiabática, entre 1916 y 1918.

Burgers *(1916-17)*	• *Demuestra la invariancia adiabática de las integrales fásicas de los movimientos multiperiódicos no degenerados* (I_k) *y de las variables de acción* (J_k). • *Halla unos invariantes adiabáticos para movimientos degenerados en los que no cambia el número de relaciones de conmensurabilidad durante la transformación.* • *Pone en duda la validez de todo el tratamiento al no poder demostrar que el paso (obligado) durante las transformaciones adiabáticas por puntos en los que existen relaciones de conmensurabilidad no es un problema.*
Kramers *(1917)* [inédito]	• *Extiende la invariancia adiabática de las variables de acción* (J_k) *a procesos en los que cambia el sistema de coordenadas en los que el sistema es separable durante la transformación.* • *Extiende el resultado (sin demostrarlo) a sistemas relativistas.*
Krutkow *(1918)*	• *Propone un método para determinar los invariantes adiabáticos de un sistema. Particulariza el resultado a los casos multiperiódico, cíclico y ergódico. No trata el problema de la degeneración.*

Finalmente, particulariza la función generatriz para el caso ergódico (el sistema pasa por todos los puntos fásicos compatibles con su energía) y logra demostrar que la función

$$V = \int \cdots \int dq_1 \cdots dq_n dp_1 \cdots dp_n$$

es también un invariante adiabático. Esta cantidad, además, tiene un significado que es independiente del sistema de coordenadas utilizado. Esto no ocurre con las integrales fásicas, y Krutkow opina que una investigación en este sentido ayudará a descubrir cómo deben cuantizarse los movimientos degenerados.

Este artículo no aporta resultados que Burgers no hubiera encontrado ya, exceptuando una nueva manera de proceder, pues en su tercera entrega el holandés demostraba la invariancia de las variables de acción, que eran, tras la contribución de Schwarzschild, las magnitudes a cuantizar, y que además permitían solventar —en parte— el problema de la degeneración. La propuesta de Krutkow tenía sentido en un contexto en el cual se supiera sólo que las magnitudes a cuantizar fueran invariantes adiabáticos, pero no más. Esta contribución debe entenderse sencillamente como un desarrollo del primer trabajo de Burgers.

Es probable, como escribía Ehrenfest en la carta antes citada, que si Krutkow hubiera conocido la tercera publicación de Burgers en *Proceedings*, no hubiera enviado su manuscrito[96]. Pero Ehrenfest dejó constancia de que deseaba publicarlo por su gran "valor humano".

5.5 Primeros ecos de la hipótesis adiabática

Las reacciones al trabajo de Ehrenfest no fueron ni mucho menos inmediatas. De hecho, no se puede decir que en un primer momento hubiera demasiadas, pero recordemos una vez más que en aquellos meses la guerra azotaba Europa. De todos modos, antes de la celebrada intervención de Bohr en 1918, que contribuyó decisivamente a dar a conocer las ideas de Ehrenfest, físicos de la talla de Planck o Sommerfeld hicieron uso de la hipótesis adiabática.

5.5.1 Planck y la peonza asimétrica

Planck, autor del artículo en el que años después se situó el nacimiento de la teoría cuántica, no dejó de trabajar en ella en los años sucesivos. Vimos en nuestro capítulo tercero cómo en 1914 había pedido a Ehrenfest información acerca del planteamiento "más general" en que éste había fundamentado su cálculo del calor específico de un gas diatómico[97]. A pesar de la más que probable contestación de Ehrenfest, mucho no caló en la mente del egregio físico alemán la ocurrencia de Ehrenfest, pues en su posterior trabajo sobre la teoría de los espectros de rotación no incluyó una sola referencia ni a Ehrenfest ni a la hipótesis adiabática[98].

Sí citó el artículo de Ehrenfest sobre los calores específicos en un estudio sobre la estructura del espacio fásico con el que quería afianzar, en 1916, su generalización de la hipótesis cuántica[99]. Y en 1918 remitió, en otro contexto, a la hipótesis adiabática. Lo hizo en una publicación dedicada a cuantizar el movimiento de una peonza asimétrica, esto es, un movimiento de rotación libre con un sólo punto fijo, de un cuerpo rígido con tres momentos principales de inercia diferentes[100].

El interés de este sistema —explica Planck— reside en que a pesar de que se presta a una integración total de las ecuaciones del movimiento —lo que ya había demostrado y

[96] Carta de Ehrenfest a Burgers, 13 de diciembre, 1918. En *ibíd.*
[97] Véase la nota 131 del capítulo 3.
[98] PLANCK (1917b).
[99] PLANCK (1916).
[100] PLANCK (1918).

ejecutado hacía tiempo Epstein—, no admite una solución basada en la técnica de la separación de variables, al menos en el caso general. Gurii V. Kolossoff había introducido una restricción para poder aplicarlo, y Fritz Reiche se encargó después de aplicar la cuantización correspondiente. Planck propone ahora considerar una nueva restricción de carácter más físico que formal, ya que en su opinión la interpretación de la cuantización propuesta por Reiche, quien igualó a cero uno de los tres números cuánticos a priori necesarios, no le parecía en absoluto satisfactoria.

La idea de Planck es aplicar un método de cuantización sistemático que no requiera imponer restricciones de buen principio. Para ello emplea su filosofía de generalización de la hipótesis cuántica basada en una estructuración del espacio fásico. Los "movimientos distinguidos" (no permitidos, pues recordemos que no había movimientos prohibidos en la segunda teoría de Planck) del sistema considerado vendrán dados por las superficies

$$g = nh \quad , \quad g' = n'h \quad \text{y} \quad g'' = n''h \quad .$$

Estas constantes del movimiento —pues eso son las g— deben interpretarse —según la teoría de Planck— como las superficies que delimitan las regiones elementales equiprobables. En el caso de la peonza asimétrica dos de los grados de libertad son coherentes, o sea, comparten superficie: las dos únicas constantes del movimiento son la energía y el momento angular. Planck advierte que el resultado que puede obtenerse no es unívoco, y, por lo tanto, se llega a distintas cuantizaciones. ¿Cómo discriminar entonces entre ellas?

Es en este trance cuando echa mano de la hipótesis de Ehrenfest: Planck decide privilegiar las condiciones cuánticas que sean invariantes adiabáticos. Cita los artículos de Ehrenfest y Burgers de 1916-17 y formula la hipótesis como sigue[101]:

> Según esta hipótesis las funciones cuánticas g y g' permanecen invariantes frente a toda influencia adiabática reversible infinitamente lenta del sistema.

En el caso de la peonza considera una modificación infinitamente lenta de sus tres momentos de inercia, que se consigue acercando entre sí los distintos "puntos másicos del sólido". Obtiene unas ecuaciones del movimiento con las que comprueba que la cuantización efectuada por Reiche era, según el cedazo de las transformaciones lentas, la correcta. Sin embargo, si bien una de las funciones g enseguida deja al descubierto su invariancia, la otra requiere un tratamiento más meticuloso. Planck idea diversos caminos para proceder: apelar al teorema adiabático de Hertz (de 1910), a la demostración de

[101] *Ibíd.*, 1170.

Burgers de la invariancia de las integrales fásicas o estudiar directamente su comportamiento. Razona los dos primeros y calcula con detalle el tercero.

5.5.2 Sommerfeld y la dispersión de la luz

Parece estar fuera de toda duda que Sommerfeld supo de la existencia de la hipótesis adiabática a través de Bohr, quien le dio noticia de ella en la misma carta en la que le hacía saber que había detenido la publicación de un ensayo tras leer los trabajos que el propio Sommerfeld le había enviado[102]. Bohr subrayó en esa carta el protagonismo que las transformaciones adiabáticas tenían en sus indagaciones, y remitió al destinatario al artículo de Ehrenfest de 1913 sobre un teorema mecánico de Boltzmann[103].

Algunas semanas después, Ehrenfest, desconocedor todavía del uso inédito que había hecho Bohr de su contribución, escribió a Sommerfeld señalándole la íntima relación que guardaban la nueva cuantización de las órbitas elípticas presentada por el alemán y la hipótesis adiabática que él mismo había enunciado y aplicado al cálculo del calor específico de las moléculas de hidrógeno[104].

Según el planteamiento de Ehrenfest —quien en esta carta volvía a hacer especial hincapié en la relación originaria de su hipótesis con la ley del desplazamiento— la innovadora cuantización de las órbitas elípticas no era más que una extensión a sistemas de más dimensiones de lo que él ya había ensayado con sistemas unidimensionales. No cree que sea posible explicar todo el asunto por escrito, así que confía poder hacerlo verbalmente más adelante, si se brinda la ocasión; especialmente compleja es para Ehrenfest la relación de todo esto con su artículo de 1914 dedicado al principio de Boltzmann, que él mismo califica de "ilegible".

Propone sin embargo una primera aplicación de utilidad para desarrollar el modelo de Bohr-Sommerfeld: discriminar entre las dos cuantizaciones del momento de los electrones atómicos que Sommerfeld maneja en su trabajo para dar cuenta de la estructura fina del espectro del hidrógeno. Se trataría de esclarecer cuál de ellas cumple la condición de invariancia ante una modificación adiabática de la masa del electrón. Aunque el mismo Ehrenfest confiesa que ya se ha puesto a averiguarlo, recordemos que en el momento de publicar la memoria en *Proceedings* aún no había logrado su objetivo.

En su respuesta, Sommerfeld no se muestra muy entusiasta[105]. Aunque las alabanzas al respecto que Bohr le había hecho llegar —y que Sommerfeld, a su vez, transmite a Ehrenfest— al parecer no habían despertado su interés por la hipótesis adiabática, el físico alemán sí que había instigado a su colaborador Epstein a que impartiera

---

[102] Carta de Bohr a Sommerfeld, 19 de marzo, 1916. En HOYER (1981), 603-604.

[103] EHRENFEST (1913b).

[104] Carta de Ehrenfest a Sommerfeld, abril/mayo, 1916. En SOMMERFELD (2000), 555-557.

[105] Carta de Sommerfeld a Ehrenfest, 30 de mayo, 1916. En *ibíd.*, 561.

una charla sobre ese tema en el marco de los encuentros que celebraban periódicamente los investigadores de Munich. Así se lo dijo a Ehrenfest, y se puede comprobar que, en efecto, en el décimo y último coloquio del siguiente semestre de invierno Epstein pronunció una charla titulada "La hipótesis adiabática de Ehrenfest y Burgers"[106]. Eso fue el 2 de marzo de 1917, cuando tanto Ehrenfest como Burgers ya habían publicado sus trabajos.

En noviembre de 1916, tras leer el trabajo que Ehrenfest había presentado ante los académicos holandeses en junio, Sommerfeld volvió a escribirle[107]. Tampoco en esta ocasión parece muy impresionado por el acuerdo existente entre las conclusiones de sus pesquisas y las de su colega. De hecho, inicia la carta avisando de que, tras haber leído el susodicho artículo de Ehrenfest, no cree tener nada que decir que no hubiera dicho ya en su largo trabajo de *Annalen*[108]. Es muy posible que Ehrenfest también le hubiera enviado el breve artículo que publicó junto a Kamerlingh-Onnes, pues Sommerfeld manifiesta su preferencia por la cuantización aplicada al espacio fásico, en detrimento de la hipótesis de los grados de energía. Respecto a la hipótesis adiabática, recoge el énfasis puesto por su autor en su íntima vinculación con la ley del desplazamiento[109]:

> La alusión a Wien también me parece de mucho peso, y exige cotejar la cuantización requerida con la hipótesis adiabática.

Pero continúa:

> Qué cuantización es la requerida pueden y deben mostrarlo las líneas espectrales; sólo ellas poseen el criterio y la seguridad necesarios.

Así que no ve tacha a la especulación ehrenfestiana, pero la relega a un segundo plano. No parece que esta actitud de Sommerfeld respondiera a consideraciones ad hoc surgidas para contrarrestar la importancia de la hipótesis adiabática, sino que es más que probable que sencillamente pusiera de manifiesto su modo de entender las investigaciones físicas, y cuánticas en particular: las observaciones son las que han de constituirse en guía principal de los desarrollos teóricos. Este era el trasfondo de sus celebrados trabajos de 1916, y el de las investigaciones que también a la sazón estaba llevando a cabo sobre las serie de los alcalinos.

En aspectos como la incompatibilidad entre el oscilador isótropo y el anisótropo, donde las líneas espectrales nada decían, o en el esclarecimiento del mecanismo por el que se producían los desdoblamientos Zeeman (mecanismo para el que según su opinión

---

[106] *Register volume for Münchener physikalisches Mittwochs-Colloquium*. En *AHQP*, microf. AHQP-20.
[107] Carta de Sommerfeld a Ehrenfest, 16 de noviembre, 1916. En SOMMERFELD (2000), 571-573.
[108] Se refería, suponemos, a SOMMERFELD (1916a).
[109] Carta de Sommerfeld a Ehrenfest, 16 de noviembre, 1916. En SOMMERFELD (2000), 571-572.

–contraria a la de Debye– seguía sin haber una explicación satisfactoria) la hipótesis de Ehrenfest quizá pudiera arrojar algo de luz.

Casi un año después, en octubre de 1917, Sommerfeld envió a Ehrenfest otra larga carta, con motivo esta vez de la inminente publicación de un artículo suyo en *Annalen*, del que le anunciaba que le haría llegar en breve las pruebas de imprenta, y sobre las que le invitaba a hacerle comentarios[110]. Y es que en él, Sommerfeld hacía uso de la hipótesis adiabática[111]. Se trata de una tentativa de dar con una teoría de la dispersión adaptada al modelo de Bohr, tentativa inspirada en una primera versión que el propio Sommerfeld había presentado en 1915.

El fenómeno de la dispersión de la luz por parte de pequeñas partículas fue uno de los que más se resistió a someterse a los postulados cuánticos. La teoría clásica, basada en el modelo de sólido elástico y en la teoría de Maxwell, se atribuía principalmente a J.J. Thomson, quien en 1906 habría formulado una teoría de la *radiación secundaria*. También Lorentz había logrado un buen acuerdo con las mediciones a partir de su teoría del electrón. Helmholtz, Drude y Planck son otros de los nombres que aparecen en esta historia[112].

Al entrar en escena el modelo atómico de Bohr, había que replantear todo el asunto, pues así como en la teoría ordinaria se relacionaba directamente la frecuencia de la radiación emitida o absorbida por un átomo con la frecuencia de oscilación de los electrones atómicos responsables de dicha emisión o absorción, el modelo de Bohr establecía que la frecuencia de la radiación absorbida o emitida por un átomo dependía de la diferencia energética de los niveles involucrados en el proceso considerado. Debye y Sommerfeld, por separado, en 1915, y Davisson, en 1916, fueron los autores de los primeros intentos de formular una teoría cuántica de la dispersión.

Sommerfeld, en su contribución de 1917, no logró dar con un planteamiento que salvara la brecha que se iba haciendo más y más profunda a medida que la teoría cuántica iba empapando el submundo atómico. Tanto es así que, por ejemplo, Lorentz, en 1921 –en el tercer congreso Solvay– y Bohr, en 1923, consideraban el problema aún por resolver (este último, al tiempo que elogiaba una prometedora contribución de Ladenburg de 1921)[113]. La incompatibilidad del fenómeno de la dispersión con la teoría cuántica dio lugar incluso a algunas tentaciones de abandonar los principios de conservación, como por ejemplo la de Bohr, Kramers y Slater, de 1924.

Centrémonos de una vez en el trabajo de Sommerfeld. Se titulaba "La teoría de la dispersión de Drude desde el punto de vista del modelo de Bohr, y la constitución del H_2, el

---

[110] Carta de Sommerfeld a Ehrenfest, 10 de octubre, 1917. En *ibíd.*, 576-578.
[111] SOMMERFELD (1917).
[112] Sobre el fenómeno de la dispersión y su relación con la teoría cuántica puede verse: JAMMER (1966), 157-165 y 181-195, WHITTAKER (1987), 197-214, y DRESDEN (1987), 144-159.
[113] SOLVAY (1923), 17, y BOHR (1924). Este último, en NIELSEN (1976), 495-496.

O_2, y el N_2”[114], y estaba dividido en tres secciones. La primera estaba dedicada propiamente a la dispersión de la luz por un gas de moléculas de Bohr, y en ella Sommerfeld profundizaba en el tratamiento que ya había presentado dos años atrás. Según leemos, confirma la naturaleza híbrida del modelo de Bohr, formado de elementos mecánico-electrodinámicos y elementos cuánticos. En la segunda sección, Sommerfeld trata la rotación magnética del plano de polarización de la luz, fenómeno descubierto por Michael Faraday y que Georges F. Fitzgerald ya había relacionado con el efecto Zeeman en 1898. Esta era otra técnica de las que se empleaban para escudriñar las interioridades atómicas, y ya había sido empleada por el mismo Drude. Sommerfeld se encarga en este trabajo de ajustarla al comportamiento de las moléculas bohrianas. En la tercera parte, Sommerfeld centró su atención en la constitución de las moléculas de hidrógeno, nitrógeno y oxígeno.

La hipótesis adiabática aparece enunciada en la parte segunda, pero de hecho sobre ella se sustenta el tratamiento que del campo magnético se hace en todo el artículo. De la combinación entre los índices de refracción y la polarización de la luz se pueden inferir datos de la rotación de los electrones atómicos. Es en un sistema tal donde Sommerfeld —que en este artículo hace una seria incursión en el campo de los modelos atómicos— echa mano de la hipótesis adiabática. Expone, en ese contexto, el dilema que, en principio, debe dirimir cualquiera que pretenda aplicar la cuantización al movimiento de rotación de un electrón en el seno de un campo magnético:

1. Por un lado, se pueden aplicar las reglas de cuantización a un movimiento, libre de campos, y posteriormente analizar el efecto de la aparición de un campo magnético en las órbitas calculadas. El resultado final proporcionará unas trayectorias no cuantizadas, o que al menos no cumplirían formalmente las mismas reglas de cuantización que el movimiento inicial. Las leyes de la mecánica y de la electrodinámica ordinarias se mantendrían vigentes en un proceso semejante.
2. Por el otro, se pueden aplicar por igual las mismas reglas de cuantización al movimiento inicial y al final. En este caso, las leyes ordinarias ya no darían cuenta del proceso durante el cual la partícula cargada cambia su trayectoria al aparecer el influjo de un campo magnético.

Relacionado con este dilema estaría también la aparente contradicción entre el método *espectral* y el método *dispersivo*, ambos relativos a la teoría cuántica. Con arreglo al primero, los átomos sólo radian cuando hay electrones que transitan entre órbitas permitidas. Si nos atenemos al segundo, se produce radiación cuando las órbitas electrónicas se ven afectadas por el paso de ondas lumínicas. Sommerfeld defiende que en este último caso la hipótesis adiabática de Ehrenfest permite calcular dichas modificaciones

[114] SOMMERFELD (1917).

sirviéndose de la mecánica, dado que la influencia de las ondas lumínicas sobre los movimientos de rotación de los electrones puede considerarse "*infinitamente lenta*"[115].

Del mismo modo, la correcta aplicación de las reglas cuánticas que sugiere la hipótesis de Ehrenfest elimina el dilema de cómo cuantizar el movimiento de rotación de un electrón. Si bien en ausencia de campo magnético la cuantización se aplica sobre el momento angular p_φ del electrón

$$ma^2\omega \tag{5.69}$$

(m es su masa, a el radio de la órbita —que se supone circular— y ω su frecuencia de rotación), en presencia de campo debe cuantizarse el 'momento canónico':

$$ma^2\omega + \frac{e}{2c}a^2 H_z$$

(e es la carga del electrón, c la velocidad de la luz en el vacío y H_z la intensidad del campo magnético en la dirección normal al plano orbital). Esta *generalización* del momento proviene de asociar un potencial vector al campo magnético y calcular en la forma habitual:

$$p_\varphi = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_\varphi}$$

(L es el lagrangiano del sistema). Esta variable, que —sigue Sommerfeld— en la terminología de Ehrenfest es un "invariante adiabático", es la que debe cuantizarse. Una vez elegida la cuantización correcta, cualquier variación infinitamente lenta conducirá a cuantizaciones correctas[116]:

> Actualmente Ehrenfest [cita EHRENFEST (1916)], con su "hipótesis adiabática", ha establecido una interesante regla que se debe cumplir en movimientos correctamente cuantizados, y Burgers ha demostrado que para los únicamente tratables hasta ahora movimientos condicionalmente periódicos [multiperiódicos], da buen resultado. La regla reza: al variar los parámetros del movimiento cuánticamente permitido de manera infinitamente lenta mediante las condiciones externas (estableciendo campos, etc.) se origina una órbita, a partir de las leyes de la mecánica, que de nuevo es cuánticamente permitida.

---

[115] *Ibíd.* En SOMMERFELD (1968), vol. 3, 383.
[116] *Ibíd.*, 407.

Constatamos así la exactitud con la que Sommerfeld acabó por recoger la formulación de Ehrenfest. Ya más de lleno en el campo de los modelos atómicos, Sommerfeld le inquirió a Ehrenfest por carta si consideraba legítimo aplicar su hipótesis para justificar lo sostenido por Debye en relación a la molécula de hidrógeno, a saber, que cada uno de los electrones tiene momento

$$p = \frac{h}{2\pi} \quad .$$

Partiendo originalmente de dos átomos de hidrógeno con este valor del momento angular, y procediendo después a aproximarlos de manera infinitamente lenta, el nuevo sistema H_2, ¿tendrá momento $2p$? O bien Ehrenfest le contestó o bien el mismo Sommerfeld se acabó de convencer por sí solo de que éste sí era un uso "legítimo", pues en el artículo de 1917 sobre la dispersión así lo presenta[117]. De hecho, llega a rectificar en un apéndice añadido en pruebas una ley empírica que publicaba en ese mismo trabajo por primera vez, referente al momento angular de un anillo con más de dos electrones. La desestima por su incompatibilidad con la hipótesis adiabática.

Sommerfeld muestra así a finales de 1917 un entusiasmo inusitado por la hipótesis adiabática, de la que pretende aportar confirmación experimental, y cuya aplicabilidad propone extender incluso a algunos procesos radiativos. A Ehrenfest, en privado, le expondrá su aparentemente único pero: el nombre escogido. Opina que la elección —que no sabe si atribuir a Einstein— fue desafortunada. Cree que habría sido más conveniente escoger la expresión "hipótesis de la reversibilidad", para destacar la lentitud de las transformaciones, o incluso "hipótesis de la reconciliación", pues según él la idea de Ehrenfest pone las bases para que la teoría cuántica y la mecánica puedan hacer las paces en un futuro. Esto dice al respecto en la introducción del citado artículo[118]:

> De aquí se llega a la grata perspectiva de que la contradicción entre la mecánica y la teoría cuántica no es tan abrupta como parecía hasta ahora: en una aplicación correcta de la teoría cuántica (...) se mantienen vigentes los fundamentos mecánicos en el tránsito de la molécula del estado inicial al final (...) La hipótesis adiabática de Ehrenfest indica la dirección en la que la mecánica y la teoría cuántica pueden reencontrarse.

Sommerfeld está decidido a otorgar a la hipótesis adiabática la posibilidad de proporcionar una solución de continuidad entre la mecánica y la electrodinámica clásicas y la teoría cuántica. Justo al contrario que Bohr, quien al año siguiente, 1918, presentó una

---

[117] *Ibíd.*, 428.

[118] SOMMERFELD (1917). En SOMMERFELD (1968), vol. 3, 383.

interpretación de la hipótesis de Ehrenfest radicalmente opuesta, asignándole ni más ni menos la tarea de garantizar la estabilidad de los estados estacionarios.

5.5.3. La hipótesis de Ehrenfest en manos de Bohr

La distinción entre los estilos de dos de los grandes instigadores de la teoría cuántica, Bohr y Sommerfeld, empezó a hacerse más y más patente a partir de la publicación por parte del primero de *OQTLS*. Bohr considerará la teoría cuántica de Sommerfeld como un cúmulo de reglas matemáticas deshilvanadas. Sommerfeld, que publicó la primera edición de su *Atombau und Spektrallinien* en 1919, tampoco gustaba de las tentativas de dar coherencia a los diferentes fenómenos cuánticos ensayadas por Bohr, y miraba con especial desdén lo que éste denominó más adelante 'principio de correspondencia'. Dada su débil o nula relación con la hipótesis adiabática de Ehrenfest no me detendré a dar cuenta del enfoque de la cosa cuántica proveniente de Munich. Sí debo hacerlo con las novedades que llegaban de Copenhague, y especialmente con la teoría atómica que Bohr presentó en 1918.

Originalmente, *OQTLS* tenía cuatro partes. La primera, "On the general theory", se publicó en abril de 1918[119]. La segunda ,"On the hydrogen spectrum", en diciembre del mismo año[120]. Y la tercera —y última publicada— "On the elements of higher atomic number", en noviembre de 1922[121]. ¿A qué se debió que la tercera parte fuera a imprenta más de cuatro años después de la segunda? Al parecer Bohr decidió ir posponiendo la aparición de las sucesivas entregas de este trabajo ante el rápido avance de las investigaciones que se producían en el campo de la teoría cuántica de los espectros de líneas. Fue Sommerfeld quien le convenció en 1922 de que publicara la versión original de la tercera parte, aún inédita y lista desde 1918, sugiriéndole que la acompañara de un apéndice dedicado a los trabajos aparecidos en ese impás. Una cuarta parte, dedicada a la aplicación de la teoría general al estudio de la constitución de los átomos y las moléculas, anunciada por Bohr en la primera entrega, no pasó nunca de ser un manuscrito (completo, eso sí, pues al menos Sommerfeld lo leyó, desaconsejando en este caso su publicación); veremos en el capítulo siguiente que a partir de 1920 sus concepciones sobre esta cuestión sufrieron cambios considerables.

Según Nielsen —editor de la obra de Bohr—, la extensión del escrito, junto al estado de guerra en que se encontraba a la sazón Europa, llevaron a Bohr a presentar su contribución como una memoria de la Real Academia Danesa de Ciencias y Letras, a causa

[119] BOHR (1918a). Más detalles sobre lo que sigue, en NIELSEN (1976), 3-10.
[120] BOHR (1918b).
[121] BOHR (1922a).

de lo cual inicialmente no tuvo mucha difusión. Hasta 1923 no se publicó una traducción alemana.

Paso ahora a resumir principalmente el contenido de la primera parte, confiando en que poco a poco el lector irá comprendiendo por qué le he dedicado tantas líneas a este resumen. Me abstengo pues, de momento, de justificar la extensión de lo que sigue.

5.5.3.1 *On the quantum theory of line spectra* (*OQTLS*)

Tras repasar someramente los aconteceres que tuvieron comienzo con la aparición de su modelo atómico en 1913, que continuaron con los refinamientos de Sommerfeld, Epstein, Schwarzschild y Debye, y tras subrayar que restan por resolver numerosas cuestiones fundamentales, Bohr afirma en el encabezamiento de este trabajo que se propone discutir las distintas aplicaciones de la teoría cuántica desde un punto de vista unitario, prestando especial atención a las posibles conexiones que puedan establecerse con la mecánica y la electrodinámica ordinarias. Avanza que en esta monografía mostrará cómo siguiendo esta estrategia es posible iluminar algunas de las cuestiones que hasta ahora más se habían resistido al entendimiento.

Principios generales

Estas son las dos suposiciones fundamentales sobre las que Bohr construye su teoría[122]:

> I. That an atomic system can, and can only, exist permanently in a certain series of states corresponding to a discontinuous series of values for its energy, and that consequently any change of the energy of the system, including emission and absorption of electromagnetic radiation, must take place by a complete transition between two such states. These states will be denoted as the "stationary states" of the system.
> II. That the radiation absorbed or emitted during a transition between two stationary states is "unifrequentic" and possesses a frequency ν, given by the relation
>
> $$E'-E''=h\nu,$$
>
> where h is Planck's constant and where E' and E'' are the values of the energy in the two states under consideration.

[122] BOHR (1918a). En NIELSEN (1976), 71.

Estos postulados le permitirán dar buena cuenta de muchas de las medidas espectrales de que se dispone, y justificar el principio fundamental de combinación de líneas; harina de otro costal es la cuestión de la constitución última de los átomos y las moléculas. Puede considerarse una evidencia experimental —según Bohr— que sus componentes son un conjunto de partículas eléctricas en movimiento. Propone considerar solamente las interacciones coulombianas, sin tener en cuenta los fenómenos radiativos, aportando en forma de aproximación el siguiente argumento[123]:

> In many cases, however, the effect of that part of the electrodynamical forces which is connected with the emission of radiation will at any moment be very small in comparison with the effect of the simple electrostatic attractions or repulsions of the charged particles corresponding to COULOMB'S law.

Pero si hay un escollo que parece insuperable, una suposición de apariencia claramente arbitraria, es el mecanismo de transición entre estados estacionarios. Dicho proceso no sólo introduce de forma ineluctable la discontinuidad, sino que además no deja vislumbrar una manera sencilla de determinar la relación de la frecuencia de la radiación involucrada (por emisión o absorción) con la de los movimientos de los electrones. Bohr sugiere apelar, a modo de guía, a la coincidencia en el límite de bajas frecuencias de la descripción ordinaria con la descripción cuántica, ateniéndose al ejemplo proporcionado en este sentido por la teoría del cuerpo negro de Planck.

Hasta aquí, lo expuesto apenas difiere en algún matiz de la teoría original de 1913. Mas desde entonces no habían sido pocos los hallazgos reveladores que abrían nuevas vías de exploración del ignoto territorio cuántico. Además de los consolidados progresos de Debye, Sommerfeld, Epstein y Schwarzschild, Bohr subraya dos.

Las probabilidades de transición

La contribución de Einstein de 1916-17 constituía —siempre según Bohr— un logro crucial porque en ella se presentaba una deducción de la fórmula de Planck basada principalmente en las suposiciones I y II. Bohr hace especial hincapié en el concepto 'probabilidad de transición entre estados estacionarios' y señala que invirtiendo el orden de la exposición de Einstein, ésta puede tomarse como un apoyo directo a la relación aventurada entre la frecuencia de la radiación emitida o absorbida y la energía de los diferentes estados estacionarios, o sea, a la suposición II. Dichas probabilidades, que se quedaron en la teoría cuántica para no marcharse *jamás*, todavía tendrán aquí un

[123] *Ibíd.*, 72.

significado cercano al que les había dado Einstein, pero más adelante, y a despecho de las intenciones de éste, adquirirían un sentido muy distinto[124].

Estas probabilidades evitan la cuestión de cuáles son los mecanismos específicos de transición entre los estados atómicos. Las energías se calcularán de modo que las transiciones que den lugar a procesos en los que la radiación involucrada sea de baja frecuencia (estados estacionarios con energías muy parecidas) proporcionen resultados similares a los obtenidos a partir de las teorías ordinarias, lo que permitirá sacar algunas conclusiones sobre la relación que guardan las probabilidades de transición entre dos estados cualesquiera y el movimiento de los sistemas en esos estados, y por ende sobre la polarización y la intensidad de las líneas espectrales. Este es —como habrá reconocido el lector experto— el germen del aún no formulado expresamente 'principio de correspondencia' (Bohr no empleó esa expresión, al menos públicamente, hasta el 27 de abril de 1920, en una conferencia sobre su teoría que dictó en Berlín)[125].

La hipótesis adiabática

En todas estas consideraciones, Bohr asimila un sistema atómico a un conjunto de partículas eléctricas que se mueven bajo un potencial que depende sólo de sus posiciones relativas. Pero su planteamiento contempla también las influencias externas. A priori, no tendría por qué esperarse que una variación de las condiciones externas del sistema pudiera describirse mediante la mecánica ordinaria, pero —afirma Bohr— si ésta es muy lenta, la necesaria estabilidad de los estados estacionarios obliga a suponer que el movimiento, en cualquier instante de la transformación, difiere muy poco del movimiento asociado a un estado estacionario que corresponde precisamente a las condiciones externas que hay en cada momento. Si, además, la variación —que siempre es lenta— tiene lugar a un ritmo constante o que a su vez cambia muy lentamente, la influencia ejercida no puede diferir mucho de la causada por un conjunto de moléculas adicionales moviéndose lentamente y que junto al sistema original constituyen un sistema que está en un estado estacionario. Por ello, puede enunciarse que[126]:

> ... with the approximation mentioned, the motion of an atomic system in the stationary states can be calculated by direct application of ordinary mechanics, not only under constant external conditions, but in general also during a slow and uniform variation of these conditions.

---

[124] Véase, para una discusión acerca de los usos diversos que de la probabilidad hizo Einstein, NAVARRO & PÉREZ (2002a).

[125] Véase DARRIGOL (1992), 137. Este trabajo de Olivier Darrigol ofrece un análisis muy completo de este principio bohriano. Especialmente en las páginas 79-284.

[126] BOHR (1918a). En NIELSEN (1976), 74.

Bohr remite en este punto a los trabajos de Ehrenfest[127]:

> In these papers [cita EHRENFEST (1913b, 1914, 1916b y 1917)] the principle in question is called the "adiabatic hypothesis" in accordance with the line of argumentation followed by EHRENFEST in which considerations of thermodynamical problems play an important part. From the point of view taken in the present paper, however, the above notation might in a more direct way indicate the content of the principle and the limits of its applicability.

A pesar de desprenderse de la inspiración termo-estadística que guió la investigación de Ehrenfest y resaltar el contenido mecánico que le quiere insuflar, Bohr acentúa el carácter *antimecánico* de su teoría, pues lo que bautiza como 'principio de transformabilidad mecánica' se aplica sólo a las transformaciones lentas, caso excepcional, junto al de las reglas cuánticas que definen los estados estacionarios, en el que siguen rigiendo las leyes de la mecánica hamiltoniana.

Este principio tendrá también una utilidad práctica indiscutible, y será de gran ayuda para superar la nada banal dificultad de cómo establecer diferencias energéticas entre estados, al proporcionar un método de deducirlas conectando mecánicamente y de forma continua estados estacionarios de distintos sistemas. También será un elemento crucial para hallar el peso estadístico de esos estados estacionarios. Según Bohr, Ehrenfest obtuvo una condición general que debían satisfacer las probabilidades a priori de los estados estacionarios en las variaciones de las influencias externas para que se mantuviera vigente la interpretación estadística de la segunda ley de la termodinámica: estas probabilidades no deben modificarse durante las transformaciones infinitamente lentas. Así, en palabras de Bohr, el principio de Ehrenfest permite afirmar que[128]:

> If the a-priori probabilities are known for the states of a given atomic system, however, they may be deduced for any other system which can be formed from this by a continuous transformation without passing through one of the singular systems referred to below.

Se refiere en esta última frase a los casos en los que, durante la transformación, la energía de diferentes estados estacionarios coincide. Sólo entonces las probabilidades a priori no se mantendrán constantes en las transformaciones que Bohr denomina continuas, aunque anticipa que expondrá un método para discernir entre las probabilidades de los diferentes estados estacionarios correspondientes a una misma energía. Reconocemos en este

[127] *Ibíd.*, 74, nota 1.
[128] *Ibíd.*, 75.

comentario un rastro de los movimientos singulares que tan de cabeza habían traído y seguían trayendo a Ehrenfest.

Sistemas unidimensionales

Tras los fundamentos generales, los casos generales, y de entre ellos, los unidimensionales. Éstos permiten construir una teoría general de los estados estacionarios, debido a que —cuando la distancia entre las partes del sistema (átomo) no aumenta indefinidamente— los movimientos son simplemente periódicos. La discusión sobre la transformabilidad mecánica puede entonces fundamentarse en un teorema de Boltzmann relativo a los movimientos mecánicos periódicos, del que Bohr presenta una deducción diferente de la de Ehrenfest[129]:

> For the sake of the considerations in the following sections it will be convenient here to give the proof in a form which differs slightly from that given by Ehrenfest, and which takes also regard to the modifications in the ordinary laws of mechanics claimed by the theory of relativity.

En lugar de partir del lagrangiano del sistema –como hiciera Ehrenfest– plantea las ecuaciones de Hamilton de un sistema conservativo con s grados de libertad ($k=1,\ldots,s$):

$$\frac{dp_k}{dt}=-\frac{\partial E}{\partial q_k} \quad \text{y} \quad \frac{dq_k}{dt}=\frac{\partial E}{\partial p_k} \tag{5.70}$$

(E es la energía total, y es una función de las coordenadas generalizadas de posición $q_1,\ldots,q_s$ y de los correspondientes momentos canónicos conjugados $p_1,\ldots p_s$). Si las velocidades son tales que la variación de la masa de las partículas es despreciable, los momentos canónicos se definen de la manera usual, y cuando hay que tener en cuenta los efectos relativistas, los momentos se deben obtener sustituyendo la expresión ordinaria de la energía cinética por:

$$T'=\sum_r m_0^r c^2\left(1-\sqrt{1-v_r^2/c^2}\right) \quad ,$$

donde c representa la velocidad de la luz en el vacío, y donde el sumatorio se extiende a las r partículas del sistema, cuyas velocidades son v_r, y sus masas en reposo m_0^r.

Supóngase ahora que el sistema realiza un movimiento periódico (de periodo σ) y considérese la expresión:

---

[129] *Ibíd.*, 76.

$$I = \int_{0}^{\sigma} \sum_{1}^{s} p_k \dot{q}_k dt \quad , \tag{5.71}$$

que no depende del sistema de coordenadas elegido. Considérese ahora otro movimiento periódico distinto, pero infinitamente cercano al primero, formado a partir de una pequeña variación de éste (para que el nuevo movimiento sea mecánicamente posible, es necesaria la presencia de fuerzas externas). La variación de *I* vendrá dada por:

$$\delta I = \int_{0}^{\sigma} \sum_{1}^{s} \left(\dot{q}_k \delta p_k + p_k \delta \dot{q}_k \right) dt + \left| \sum_{1}^{s} p_k \dot{q}_k \delta t \right|_{0}^{\sigma} \quad , \tag{5.72}$$

donde el último término contiene la variación de los límites de la integral debida a la variación del periodo σ. A partir de las ecuaciones de Hamilton y tras una integración por partes del segundo sumando del paréntesis (en la que hay que tener en cuenta que tanto el movimiento original como el final son periódicos) la variación de *I* se convierte en:

$$\delta I = \int_{0}^{\sigma} \sum_{1}^{s} \left(\frac{\partial E}{\partial p_k} \delta p_k + \frac{\partial E}{\partial q_k} \delta q_k \right) dt = \int_{0}^{\sigma} \delta E dt \quad . \tag{5.73}$$

Por otro lado, Bohr propone suponer que esta pequeña variación sea consecuencia de la aplicación de un campo externo pequeño que se establece de manera uniforme durante un intervalo de tiempo ϑ mucho mayor que el periodo σ del movimiento. En este caso, la variación de la energía a lo largo de este intervalo ϑ será igual al trabajo realizado sobre las partículas del sistema por el campo externo desde el principio del proceso. Si en el instante $t = -\vartheta$ situamos el inicio del proceso y designamos el potencial externo en $t \geq 0$ mediante Ω (potencial dependiente de las q), tendremos, para cualquier instante $t > 0$, que:

$$\delta E = -\int_{-\vartheta}^{0} \frac{\vartheta + t}{\vartheta} \sum_{1}^{s} \frac{\partial \Omega}{\partial q_k} \dot{q}_k dt - \int_{0}^{t} \sum_{1}^{s} \frac{\partial \Omega}{\partial q_k} \dot{q}_k dt \quad . \tag{5.74}$$

Una nueva integración por partes y el considerar sólo los términos a primer orden de la perturbación asociada al campo externo permiten a Bohr deducir:

$$\int_{0}^{\sigma} \delta E dt = 0 \quad . \tag{5.75}$$

En la expresión (5.73) se había puesto de manifiesto la igualdad entre esta integral y δI, lo que permite afirmar que[130]:

> Consequently I will be invariant for any finite transformation of the system which is sufficiently slowly performed, provided the motion at any moment during the process is periodic and the effect of the variation is calculated on ordinary mechanics.

En los sistemas que son periódicos independientemente de las condiciones iniciales, el movimiento perturbado se construirá a partir del movimiento original variando ligeramente las condiciones iniciales. En este caso δE será constante, pudiéndose escribir —siempre según (5.73)— que

$$\delta E = \omega \delta I \quad , \tag{5.76}$$

donde ω es la frecuencia del movimiento. Un resultado que relaciona de forma sencilla las respectivas variaciones de E e I para movimientos periódicos, que Bohr anticipa que utilizará repetidas veces en lo que sigue.

Tras este paréntesis, dedicado a demostrar el teorema de Boltzmann para movimientos periódicos n-dimensionales, Bohr retoma el caso particular de los sistemas de una sola dimensión. Empieza, cómo no, con el oscilador armónico de Planck, haciendo notar que la ya célebre expresión para la energía de los estados estacionarios correspondientes a una frecuencia dada ω_0,

$$E = nh\omega_0 \quad , \tag{5.77}$$

es equivalente, según (5.76), a :

$$I = \int_0^\sigma p\dot{q}dt = \int pdq = nh \quad , \tag{5.78}$$

estando extendidas estas integrales a un periodo oscilatorio completo. Como ya apuntó Ehrenfest –de lo que Bohr se encarga de dejar constancia una vez más– estas expresiones son válidas para cualquier movimiento oscilatorio unidimensional que pueda conectarse, mediante una variación continua del campo de fuerzas en que se mueva la partícula en cuestión, con el movimiento de un oscilador armónico. Sin embargo, al conectar movimientos de vibración con movimientos de rotación aparece una singularidad, un movimiento límite en el que el periodo se torna infinito y el resultado final ambiguo. Pero de momento Bohr no quiere detenerse en este punto[131]:

---

[130] *Ibíd.*, 78.

[131] *Ibíd.*, 79.

> We shall not here enter more closely on this difficulty which has been pointed out by Ehrenfest, because it disappears when we consider systems of several degrees of freedom, where we shall see that a simple generalisation of [(5.78)] holds for any system for which every motion is periodic.

La expresión (5.78) proporciona también las probabilidades a priori de los movimientos construidos a partir de las oscilaciones de los resonadores planckianos, para los que los estados estacionarios son equiprobables[132]:

> Now it follows from the considerations of EHRENFEST, mentioned in the former section, that the a-priori probability of a given stationary state is not changed by a continuous transformation, and we shall therefore expect that for any system of one degree of freedom the different states corresponding to different entire values of n in [(5.78)] are a-priori equally probable.

Bohr incide de nuevo en la compatibilidad –esta vez ya advertida por el propio Planck— de esta equiprobabilidad, para n grandes, con la equiprobabilidad de volúmenes fásicos de igual magnitud de la estadística clásica; para valores pequeños, resulta obvio que esta correspondencia no puede tener lugar, dado que la mecánica estadística considera un continuo de puntos en el espacio fásico, y la teoría cuántica sólo considera posibles ciertas curvas[133]:

> We see consequently that the hypothesis of equal probability of the different states given by [(5.78)] gives the same result as ordinary statistical mechanics in all such applications in which the states of the great majority of the systems correspond to large values of n.

Bohr menciona los trabajos de Debye, y en especial su contribución a las conferencias Wolfskehl de 1913, donde anticipó la validez general de (5.78) antes incluso que Ehrenfest planteara esta condición como la única generalización racional de la hipótesis de Planck para sistemas con un grado de libertad[134].

Finalmente, Bohr aborda la determinación de la frecuencia e intensidad de la radiación en los espectros de sistemas atómicos unidimensionales y su relación con la electrodinámica ordinaria. En lo que a la determinación de las frecuencias se refiere —donde ya se ve que la conexión no será fácil dada la aparente independencia de la frecuencia de la radiación emitida de la frecuencia de los movimientos de los respectivos

---

[132] *Ibíd.*, 79.
[133] *Ibíd.*, 80.
[134] DEBYE (1914).

estados entre los que tiene lugar dicho proceso— el espectro esperado según la teoría cuántica para valores grandes de n guardará una estrecha relación con los coeficientes que aparecen en las series de Fourier de la teoría ordinaria, coeficientes que describen los desplazamientos electrónicos en distintas direcciones. Aún así, y contrariamente a lo que hace la electrodinámica ordinaria, la teoría cuántica distingue netamente los procesos de emisión y absorción (se refiere presumiblemente al tratamiento diferenciado de los procesos elementales realizado por Einstein en sus trabajos de 1916-17).

Análogamente, se puede esperar que esos coeficientes de Fourier, que informan también de las intensidades de las componentes espectrales en la teoría ordinaria, coincidan con la probabilidad de transición espontánea de un cierto estado estacionario. Al desconocerse por completo el mecanismo responsable de la transición, deberá sencillamente confiarse en que se mantenga esa correspondencia tanto para valores grandes de n como para pequeños. En virtud de ello, si algún movimiento concreto tiene todos los coeficientes de la serie igual a cero, Bohr infiere que la probabilidad de la transición correspondiente debe ser nula.

Nos hallamos pues, nuevamente, ante una forma primigenia del principio de correspondencia, cuya función es especialmente relevante en la determinación de las frecuencias e intensidades de las líneas espectrales y en la justificación de la asignación de la probabilidad a priori de los estados estacionarios.

Movimientos multiperiódicos

Bohr considera para empezar el caso de sistemas para los que los movimientos correspondientes a los distintos grados de libertad son dinámicamente independientes entre sí (y periódicos cada uno de ellos). En estos sistemas, la expresión de la energía total (su hamiltoniano) puede desglosarse en s sumandos (uno para cada grado de libertad):

$$E = E_1 + \ldots + E_s \quad , \tag{5.79}$$

conteniendo cada término E_k sólo una pareja (q_k y p_k). Dado que en estos casos los grados de libertad son dinámicamente independientes, en lugar de la condición (5.78) y se utilizarán las s condiciones

$$I_k = \int p_k dq_k = n_k k \qquad (k = 1, \ldots, s) \quad , \tag{5.80}$$

donde las integrales se extienden sobre cada uno de los periodos correspondientes y n_k son números enteros.

En los movimientos multiperiódicos —según Bohr— los distintos grados de libertad ya no son dinámicamente independientes, pero es posible dar con un sistema de coordenadas en el que cada p_k sea función sólo de su pareja conjugada q_k. En estos casos también se pueden construir las magnitudes

$$I_k = \int p_k\left(q_k, \alpha_1, \ldots, \alpha_s\right) dq_k \quad (k = 1, \ldots s) \quad , \tag{5.81}$$

(la integración se extiende nuevamente sobre un periodo completo correspondiente a cada pareja de variables; las α_k son integrales del movimiento). En el caso no degenerado no hay ambigüedad en la elección del sistema de coordenadas, al menos en lo que respecta a la unicidad de los valores de (5.81), así que mediante

$$I_k = n_k h \quad (k = 1, \ldots, s) \quad , \tag{5.82}$$

se obtiene la generalización natural de (5.78).

En el caso degenerado, como la separación de variables puede hacerse en diversos sistemas de coordenadas, las condiciones prescritas por (5.81) y (5.82) contienen una ambigüedad incómoda. Burgers demostró con toda generalidad que las condiciones (5.82) son también invariantes adiabáticos para cualquier transformación lenta en la que el movimiento siga siendo multiperiódico, pero la necesaria lentitud de la transformación exige que la demostración de Burgers deje de ser válida si se transita por un movimiento degenerado, pues en el punto de transición —al aparecer o desaparecer una relación de conmensurabilidad— uno de los periodos se hará infinito. Ante esto, Bohr no se amilana, y tras sacar a colación un caso típico de sistema degenerado (un sistema de varios grados de libertad con movimientos simplemente periódicos independientemente de las condiciones iniciales), razona como sigue. En uno cualquiera de los sistemas de coordenadas en que uno de esos sistemas admite separación de variables, según (5.71) y (5.81), se cumplirá que:

$$I = \int_0^\sigma \left(p_1 \dot{q}_1 + \ldots + p_s \dot{q}_s\right) dt = x_1 I_1 + \ldots x_s I_s \tag{5.83}$$

(la integración se extiende sobre un periodo σ del movimiento y $x_1, \ldots, x_s$ son un conjunto de números enteros sin común divisor salvo la unidad; la fracción σ/x_k indica el periodo correspondiente a la coordenada *k*). Bohr afirma ahora que cada movimiento para el que es posible hallar un sistema de coordenadas en el que se satisfaga (5.82) será estacionario. Por tanto, de (5.83) se tiene que

$$I = \left(x_1 n_1 + \ldots + x_s n_s\right) h = nh \tag{5.84}$$

(n es un número entero que puede tomar cualquier valor positivo si al menos una x es igual a la unidad). Invirtiendo ahora el razonamiento, Bohr concluye que (5.84) es la condición que determina los estados estacionarios de un sistema que permite hacer separación de variables en una infinitud continua de sistemas de coordenadas, porque en general será posible encontrar uno en el que se satisfaga (5.82). Así que (5.84) es la generalización simple de (5.78) para movimientos periódicos de varios grados de libertad (esto es, degenerados) y, al igual que ocurría en los sistemas unidimensionales, de (5.76) se deduce que la energía quedará —tras la utilización de (5.84)— totalmente determinada.

Bohr aprovecha además la peculiaridad de los sistemas degenerados para conectar de manera continua y mecánica los estados estacionarios de un mismo sistema[135]:

> In consequence of the singular position of the degenerate systems in the general theory of stationary states of conditionally periodic systems, we obtain a means of connecting mechanically two different stationary states of a given system through a continuous series of stationary states...

Bohr muestra cómo puede transitarse entre estados estacionarios de un mismo sistema sin dejar nunca de pasar por éstos mediante una de estas transformaciones, que él designa como 'cíclicas'. La manera en que lo hace —hasta donde he entendido— es la siguiente: propone procesos en los que se combinan variaciones del grado de degeneración, en la que se conserva I pero no los valores de las I_k, con variaciones de la I en las que se conservan las I_k (varían las x_s).

Los sistemas n-dimensionales son tratados estadísticamente de forma análoga a los sistemas unidimensionales. Bohr parte de la equiprobabilidad de los estados dados por la condición $I_k = n_k h$, así como de todos aquellos que se obtengan a partir de uno que la cumpla y que puedan conectarse con aquél mediante una transformación adiabática que no pase por ningún movimiento degenerado. A estos últimos, por contra, la equiprobabilidad no se les puede presuponer. Pero sí la mutua transformabilidad[136]:

> In such a case the stationary states will be characterised by a number of conditions less than the number of degrees of freedom, and the probability of a given state must be determined from the number of different stationary states of some non-degenerate system which will coincide in the given state, if the latter system is continuously transformed into the degenerate system under consideration.

---

[135] BOHR (1918a). En NIELSEN (1976), 90.
[136] *Ibíd.*, 92.

Bohr ilustra esto último con el caso de una partícula cargada que describe un movimiento de rotación en un plano bajo la influencia de una fuerza central. Propone considerar este sistema como la degeneración de un sistema equivalente, pero con un pequeño campo magnético homogéneo añadido (cuyos estados estacionarios vienen caracterizados por tres números cuánticos: n_1, n_2, n_3). En ausencia de dicho campo los estados estacionarios vienen dados por las condiciones

$$I_1 = \int p_1 dq_1 = n_1 h \qquad \text{y} \qquad I_2 = \int p_2 dq_2 = n_2 h$$

(q_1 es la coordenada radial y q_2 la angular). De la comparación con el tratamiento estadístico ordinario, Bohr deduce que la probabilidad de una combinación dada (n_1, n_2) depende de n_2. Ese es pues el resultado que ha de proporcionar la teoría cuántica para valores grandes de n_i. Bohr lo argumenta como sigue: en presencia del campo magnético, para cada combinación (n_1, n_2), el tercer número cuántico n_3 puede tomar $2n_2$ valores: $n_2, n_2-1, n_2-2, \ldots, -n_2+2, -n_2+1, -n_2$ (el valor $n_3=0$ está prohibido). Por lo tanto, y partiendo de la equiprobabilidad de los estados con distintos (n_1, n_2, n_3), la probabilidad de una combinación (n_1, n_2), será proporcional a $2n_2$ (respecto a la prohibición del valor $n_3=0$, Bohr se limita a señalar que ésta viene motivada por la posibilidad que abriría de conectar estados aparentemente permitidos con estados físicamente imposibles, como movimientos con momento angular nulo respecto al eje del campo magnético aplicado). Así, para saber las probabilidades respectivas de cada estado en el caso bidimensional —degenerado— hay que acudir al caso tridimensional —no degenerado— en el que todos los estados —determinados por una tríada n_1, n_2, n_3— son equiprobables. Advirtamos —como hace Bohr— que esta determinación es válida también para valores de n pequeños.

También el espectro de los movimientos multiperiódicos merecerá análogas consideraciones a las hechas con sistemas unidimensionales. Bohr generaliza la expresión (5.76)[137]:

$$\delta E = \sum_1^s \omega_k \delta I_k \tag{5.85}$$

(ω_k es la frecuencia media de las oscilaciones de q_k entre sus dos límites, promedio tomado en un intervalo largo). Esta ecuación muestra que, aunque el sistema sea separable en una infinitud de sistemas de coordenadas, la energía total viene completamente determinada por (5.82). Dicho en otras palabras, la energía será la misma para los movimientos correspondientes a los mismos valores de las I_k, independientemente del sistema de coordenadas usado para calcularlas.

---

[137] *Ibíd.*, 94-95.

Respecto a las intensidades, determinadas por las probabilidades de transición entre estados, Bohr también propone emplear la misma filosofía que con los sistemas unidimensionales: confiar en la coincidencia con los valores esperados en la electrodinámica ordinaria, determinados por los coeficientes de Fourier de los desarrollos de la trayectoria de la partícula entre dos estados estacionarios, sobre todo para valores grandes de n, y añadir algunos ajustes para valores de n pequeños.

La teoría de perturbaciones

La segunda parte de *OQTLS* –mucho más extensa que la primera– está dedicada a desarrollar algunas de las consecuencias de los principios generales, especialmente en lo que se refiere a su aplicación al estudio del átomo de hidrógeno y de la teoría general de los movimientos periódicos perturbados[138]. No vuelve entonces sobre ellos, ni por tanto sobre el principio de transformabilidad mecánica.

En la primera sección trata la teoría simple de las series espectrales del hidrógeno y en las siguientes estudia la estructura fina y la influencia de campos externos sobre el espectro del hidrógeno, con la teoría de perturbaciones que aquí presenta. En su opinión, este formalismo ilustra mucho mejor los principios generales, y además posee la ventaja de ser aplicable a casos en los que la separación de variables no puede usarse. Expone detalladamente el método de fijar los estados estacionarios de un sistema atómico perturbado utilizando una teoría ya conocida por los estudiosos de la mecánica celeste. Examina las perturbaciones seculares de la forma y de la posición de la órbita, y demuestra que los estados estacionarios pueden fijarse si las perturbaciones resultantes son periódicas o multiperiódicas. De hecho esa es una ventaja de este método: no es necesario que el movimiento estudiado sea multiperiódico, basta con que lo sean las perturbaciones del movimiento original, y eso hasta cierto orden de aproximación. Ello lo hace más apto no sólo para estudiar el espectro del hidrógeno, sino también el de otros elementos. Bohr sabrá sacar partido de él también para obtener intensidades y polarizaciones, aspecto en el que Kramers profundizará mucho más que él alrededor de 1920, especialmente en su análisis del efecto Stark (más adelante surgirán aún nuevas reformulaciones más potentes del método perturbativo, como por ejemplo la propuesta por Born y Pauli, en 1922)[139].

En esta segunda entrega Bohr advierte que hay situaciones en las que no será posible fijar los estados estacionarios, lo que se traducirá en un espectro de líneas antes difuminadas que desdobladas[140]. Eso ocurrirá, por ejemplo, cuando haya campos eléctricos o magnéticos pequeños que no presenten simetría axial o dos campos superpuestos que no

---

[138] BOHR (1918b).
[139] BORN & PAULI (1922).
[140] BOHR (1918b). En NIELSEN (1976), 159-164.

presenten simetría en torno a un eje común. También dedica una sección al espectro continuo del hidrógeno, que cree originado principalmente por movimientos aperiódicos (p.e. electrones libres)[141]. Asocia pues cuantización y periodicidad.

Merece la pena que señalemos que en la sección dedicada a la influencia ejercida por un campo magnético, encontramos un ejemplo de aplicación del principio de transformabilidad mecánica[142]. Se trata del razonamiento que emplea Bohr para trasladar a los sistemas con campos magnéticos la prohibición de que haya estados con momento angular nulo (en la dirección del eje que atraviesa el núcleo, paralelo al campo aplicado). Lo hace a partir de un resultado que ha demostrado unas páginas atrás: la imposibilidad de que se de un estado tal en un sistema bajo la influencia de un campo eléctrico homogéneo. Si en dicho sistema se elimina el campo eléctrico lentamente, y a continuación —siempre de manera lenta— se introduce un campo magnético, el sistema —según prescribe el principio de transformabilidad mecánica— no puede cambiar de estado cuántico y, por lo tanto, no puede tener un momento angular nulo. Veremos en el capítulo siguiente, en el apartado dedicado al sistema de los campos cruzados (*cfr.* 6.2.3), que consideraciones sobre problemas de este tipo tendrán en los años sucesivos un efecto funesto sobre la credibilidad de la hipótesis adiabática.

5.5.3.2 El principio de transformabilidad mecánica

Al mes siguiente de publicar la parte inicial de *OQTLS*, Bohr escribió a Ehrenfest por primera vez. Se congratulaba de la compañía de Kramers y le confesaba a Ehrenfest que había tenido la intención de escribirle mucho antes, pero que la casi plena dedicación que le había exigido la obra que aquí nos ocupa y de la que le adjuntaba la mencionada primera entrega se lo había impedido. Ehrenfest, por aquel entonces, no estaba precisamente atribulado por investigaciones de ese calibre, sino que se había adentrado en el mundo de la matemática económica, considerando nada menos que la cuestión de cómo establecer una posible analogía entre la estructura de un sistema financiero y la de uno termodinámico[143]. De hecho, unos días antes de recibir la carta de Bohr, Ehrenfest había escrito a Einstein que se encontraba "miles away from physics"[144].

Pero Bohr quería llamarle la atención sobre el decisivo papel que jugaba el principio de "invariancia adiabática" en su nueva teoría y, en especial, sobre el diferente punto de vista desde el que él lo había interpretado y utilizado[145]:

---

[141] *Ibíd.*, 164-166.
[142] *Ibíd.*, 158-159.
[143] Véase KLEIN (1985), 305-306.
[144] Carta de Ehrenfest a Einstein, 8 de mayo, 1918. En *ibíd.*, 306.
[145] Borrador de carta de Bohr a Ehrenfest, 5 de mayo, 1918. En NIELSEN (1976), 12. Cursivas mías.

> As you will see, the considerations are to a large extent based on your important principle of "adiabatic invariance". As far as I understand, however, I consider the problem from a point of view which differs somewhat from yours, and I have therefore not made use of the same terminology as in your original papers. In my opinion the condition of the continuous transformability of motion in the stationary states may be considered as *a direct consequence of the necessary stability of these states* and to my eyes the main problem consists therefore in the justification of the application of ordinary "mechanics" in calculating the effect of a continuous transformation of the system.

Bohr recurre a la hipótesis de Ehrenfest para garantizar la estabilidad de los estados estacionarios. Recordemos que éstos son mecánicamente posibles, o sea, que se ajustan a las leyes de la mecánica. De hecho, con la inclusión de este nuevo principio general, Bohr no trata tanto de justificar qué estados son posibles como el mismo hecho de que a pequeñas variaciones de las condiciones externas les deberán seguir correspondiendo estados estacionarios, porque, de lo contrario, la propia estabilidad del átomo quedaría poco apuntalada. Así lo argumenta en la primera parte de *OQTLS*[146]:

> If, however, the variation of the external conditions is very slow, we may from the necessary stability of the stationary states expect that the motion of the system at any given moment during the variation will differ only very little from the motion in a stationary state corresponding to the instantaneous external conditions. If now, moreover, the variation is performed at a constant or very slowly changing rate, the forces to which the particles of the system will be exposed will not differ at any moment from those to which they would be exposed if we imagine that the external forces arise from a number of slowly moving additional particles which together with the original system form a system in a stationary state.

Reconocemos en esta última razón un intento de dar coherencia a la teoría: ha de ser posible idear transformaciones en las que el camino realizado sólo transcurra por estados estacionarios. Pero la aspiración de Bohr —y propuesta de hecho— no es sólo poder conectar estados con condiciones externas diversas, sino estados estacionarios del mismo sistema mediante las transformaciones que denomina 'cíclicas'. Aprovechando la peculiaridad de los movimientos degenerados al pasar por los cuales las transformaciones no mantienen constantes los invariantes que caracterizan los estados estacionarios de los sistemas no degenerados, Bohr logra unir entre sí a los estados de un sistema permitidos por la teoría cuántica. Sólo pone un ejemplo de este tipo de transformaciones —que no he entendido demasiado bien— pero no cabe duda, ateniéndose al propio significado de este tipo de modificaciones, que su misión es proporcionar unidad a este ensayo de teoría

[146] BOHR (1918a). En NIELSEN (1976), 74.

general. La idea de 'transformación cíclica' se sustenta en el hecho de que bajo ciertas transformaciones, estados distintos se convierten en el mismo: por ejemplo, la desaparición del campo magnético acaba *solapando* estados antes con energías distintas. La *bifurcación* que acompañaba algunos puntos singulares en las transformaciones estudiadas por Ehrenfest es, en este sentido, aprovechada por Bohr para conectar de forma continua estados estacionarios de un mismo sistema (*cfr*. 3.2.2).

Este uso de los movimientos degenerados en las transformaciones es de invención exclusiva de Bohr, y no se vislumbra nada parecido en los escritos de Ehrenfest. También la justificación de la validez de la mecánica en este tipo de transformaciones es diferente en ambos autores. Ehrenfest teñía todos sus argumentos con un tono estadístico, apoyándose constantemente en la validez de la ley del desplazamiento en la teoría cuántica; Bohr apela a los experimentos[147]:

> As it appears to me it is hardly possible to base this justification entirely on thermodynamical considerations, but it seems naturally suggested from the agreement with experiments obtained by calculating the motion in the stationary states themselves by means of ordinary mechanics. I have endeavoured to show how from this point of view the characteristic exceptions from the principle in question present themselves in a clearer light.

Desestima pues todo el bagaje estadístico que acompañaba al hallazgo ehrenfestiano, y ve en el buen funcionamiento de su hipótesis de los estados estacionarios la mayor prueba de validez del principio de transformabilidad mecánica, o sea, que efectivamente lo concibe como pura consecuencia de la existencia de éstos.

La reacción de Ehrenfest al anuncio de Bohr se hizo esperar, al parecer por culpa de una enfermedad[148]. Así, encuentro en el *Niels Bohr Archive* una carta con fechas diferentes en el encabezamiento y en el final: 10 de mayo y 14 de agosto de 1918 (junto a esta última, se puede leer una disculpa de Ehrenfest). En ella —la primera que Bohr recibía de su colega— Ehrenfest repasa todas las cuestiones que le había planteado el físico danés, comenzando por un intento de precisar el sentido que él da al término "adiabático". Está más cerca del que le habían dado Boltzmann y Helmholtz en sus trabajos sobre mecánica que del habitual uso termodinámico. Ehrenfest muestra su desagrado por la expresión "transformación mecánica" en este contexto, ya que si no se restringe, a priori parece permitir la conexión entre sí de cualesquiera movimientos.

Para aclarar el sentido que quiere darle al término 'adiabático', explica que si un sistema cuántico en equilibrio en un estado *A* 'más probable' —según la técnica de maximización habitual en mecánica estadística— es influido, el nuevo estado *B* deja de ser,

---

[147] Borrador de carta de Bohr a Ehrenfest, 5 de mayo, 1918. En *ibíd.*, 12. Cursivas mías.

[148] Carta de Ehrenfest a Bohr, 14 de agosto, 1918. En *AHQP*, microf. AHQP/BSC-2, section 1.

en general, de equilibrio (deja de ser el 'más probable'), si las moléculas no pueden interaccionar entre sí. En los procesos 'adiabáticos' a que Ehrenfest alude, el sistema debe ser considerado en conjunto, permitiendo así la interacción entre sus componentes. Este último tipo de transformación conduce, en general, a un resultado distinto del anterior, y corresponde a modificar *adiabáticamente* las regiones fásicas permitidas, y calcular nuevamente la distribución 'más probable' correspondiente (*cfr. fig.* 3.8/*pág.* 206).

En relación a los fundamentos estadísticos de la segunda ley de la termodinámica, Ehrenfest subraya la buena armonía existente entre la invariancia adiabática de las reglas cuánticas y la condición δG, reconociendo —como ya expliqué más arriba— no haber profundizado en los trabajos de Smekal.

No conozco la respuesta de Bohr, si es que la hubo. Pero éste no atendió, al menos inmediatamente, a las contrarréplicas de Ehrenfest. Años más tarde, en posteriores versiones de su teoría, sí volvería, por ejemplo, a emplear una expresión, 'principio adiabático', más cercana a la original, y a dar un peso mayor a los aspectos estadísticos. Pero eso fue seguramente más una reacción a los problemas surgidos al intentar dar cuenta de los espectros, que una reflexión en torno a los argumentos de Ehrenfest.

No debemos menospreciar sin embargo las aplicaciones estadísticas de que Bohr se sirvió e incluso de las que ideó. En noviembre de 1919, al enviarle a Sommerfeld la única copia de que disponía de su artículo inédito de 1916, le explicó un poco el porqué de la demora en su reformulación[149]. Según leemos, había reaccionado prestamente en lo que se refería a la primera parte de su trabajo, pero fue la cuestión estadística la que le obligó a reconsiderar su decisión de publicar en poco tiempo una versión revisada de su artículo. Confirma que no pudo dar en aquel momento con una interpretación estadística "satisfactoria", pues "no disponía de los fundamentos racionales que vienen dados por los trabajos de Ehrenfest". Y es que esta es una de las principales novedades que contiene el trabajo de Bohr de 1918, y que da a la inclusión de la hipótesis de Ehrenfest una mayor consistencia que en el inédito artículo de 1916. Hemos visto cómo toma la invariancia de los pesos estadísticos directamente del trabajo de Ehrenfest de 1914 y afirma que los pesos a priori son invariantes en las transformaciones lentas, aunque advierte que Ehrenfest no lo enunció así[150]:

> The above interpretation of this relation is not stated explicitly by EHRENFEST, but it presents itself directly if the quantum theory is taken in the form corresponding to the fundamental assumption I.

---

[149] Carta de Bohr a Sommerfeld, 19 de noviembre, 1919. En SOMMERFELD (2004), 68-72.

[150] BOHR (1918a). En NIELSEN (1976), 75, nota 1.

En 1923 presentará incluso una deducción de la condición δG particularizada a un sistema con estados estacionarios conocidos. La prueba es clara y concisa[151]. Veámosla.

Sea un sistema formado por un gran número N de átomos iguales, cada uno de los cuales puede estar en un estado estacionario τ, de energía E_τ y peso estadístico g_τ. La probabilidad asociada a una distribución en la que hay N_τ átomos en el estado τ es:

$$W = N!\prod_\tau \frac{g_\tau^{N_\tau}}{N_\tau!} \quad . \tag{5.86}$$

La distribución que maximiza esta probabilidad para una energía total dada

$$E = \sum_\tau N_\tau E_\tau$$

es:

$$N_\tau = C \cdot g_\tau \mathrm{e}^{\frac{-E_\tau}{\kappa T}} \quad , \tag{5.87}$$

donde, como es usual, κ es la constante de Boltzmann y T la temperatura absoluta. Si se calcula ahora la entropía utilizando la relación de Boltzmann, se obtiene, echando mano de la aproximación de Stirling:

$$S = \kappa \log W = \kappa \sum_\tau N_\tau \log g_\tau - \kappa \sum_\tau N_\tau \log N_\tau + \kappa N \log N \quad . \tag{5.88}$$

Por otro lado, y emulando el razonamiento de Ehrenfest, Bohr considera un proceso termodinámico en el que todos los átomos se ven expuestos a una misma fuerza externa tal que se extrae un trabajo δA del sistema y se le añade una cantidad de calor δQ. En este caso:

$$\delta Q = \delta E + \delta A = \delta \sum_\tau N_\tau E_\tau - \sum_\tau N_\tau \delta E_\tau = \sum_\tau E_\tau \delta N_\tau \quad , \tag{5.89}$$

donde δE_τ indica la variación de energía del estado τ como consecuencia de la transformación. El segundo principio de la termodinámica, junto a (5.86), (5.87) y (5.88), también permite calcular δQ como:

$$\delta Q = T\delta S = \sum_\tau E_\tau \delta N_\tau + C\kappa T \sum_\tau \mathrm{e}^{\frac{-E_\tau}{\kappa T}} \delta g_\tau \quad . \tag{5.90}$$

---

[151] BOHR (1924). En *ibíd.*, 473-474, nota al pie.

Tabla 5.4

Contraposición de las principales características de la hipótesis adiabática de Ehrenfest, por un lado, y del principio de transformabilidad mecánica de Bohr, por el otro, según las formulaciones de 1916 y 1918, respectivamente.

	Hipótesis Adiabática	**Principio de Transformabilidad Mecánica**
Enunciado	• *En una transformación infinitamente lenta y reversible los movimientos cuánticamente permitidos se convierten en permitidos.*	• *Las leyes de la mecánica ordinaria siguen rigiendo en las transformaciones infinitamente lentas de los estados estacionarios.*
Fundamentación estadística del segundo principio de la termodinámcia	• *Sistemas unidimensionales: si la función peso depende de invariantes adiabáticos se mantiene la validez del principio de Boltzmann.* • *Sistemas multidimensionales: no se puede afirmar nada con generalidad, salvo que la condición δG es suficiente para asegurar la validez del principio de Boltzmann.*	• *La dependencia de la función peso de invariantes adiabáticos asegura en todos los casos la compatibilidad del tratamiento con la versión mecánico-estadística del segundo principio de la termodinámica.*
Aplicaciones	• *Determinar los estados permitidos en sistemas en los que se desconoce cómo aplicar la cuantización, a partir de otros en los que se conoce.*	• *Determinar los estados estacionarios, sus energías y sus probabilidades a priori.*
Degeneración	• *Los movimientos singulares —aquellos en los que el periodo del movimiento se hace infinito— representan un problema (cuestión abierta). Aparecen otras dificultades en forma de procesos de límite doble. Ehrenfest no relaciona estas dificultades con la degeneración.*	• *Se puede calcular la energía total de los estados degenerados.* • *Pueden calcularse las probabilidades a priori en los movimientos degenerados.* • *La peculiar situación de los movimientos degenerados permite construir transformaciones cíclicas: transformaciones continuas entre estados estacionarios del mismo sistema.*

Si comparamos (5.89) y (5.90) advertimos que difieren sólo en un término que se anula siempre que $\delta g_\tau = 0$. Se trata de una 'condición δG' referida sólo al caso discreto, perfectamente útil para un planteamiento cuántico en el que se presupone la existencia de los estados estacionarios.

Tampoco en la cuestión estadística Bohr se arredra ante los sistemas degenerados. Si bien reconoce que no permiten que se les pueda suponer equiprobabilidad, calcula sus pesos a priori a partir de las de los estados que tras una transformación (e inicialmente con energías distintas) acaban confluyendo en ellos; es decir, considerando la degeneración como un caso límite de la no degeneración, situaciones que pueden conectarse mediante transformaciones adecuadas.

A pesar de que se preocupó años después de asegurar la validez del principio de Boltzmann para el cálculo de la distribución estadística de los estados estacionarios, en manos de Bohr este resultado parece ser más bien una justificación de su método de obtención de nuevas probabilidades a priori a partir de las ya conocidas. Esta aplicación, ya presentada por Ehrenfest en los casos no degenerados, viene acompañada, en la obra de Bohr, de la posibilidad de determinar la energía de los estados estacionarios también en los casos degenerados.

Señalemos por último la casi automática extensión realizada por Bohr del resultado de Ehrenfest a las ecuaciones de la mecánica relativista. La demostración de la invariancia de la acción bajo transformaciones lentas contiene indicaciones de cómo debe extenderse a sistemas en los que hay que tener en cuenta las correcciones relativistas a las ecuaciones de Hamilton ordinarias. No podemos olvidar aquí la más que probable relación de este resultado con los manuscritos de Kramers —a los que he dedicado el apartado 5.4.2— sobre la invariancia adiabática de las variables de acción.

En la tabla 5.4 he tratado de esquematizar las principales características de la hipótesis de Ehrenfest y el principio de Bohr que se prestan a ser enfrentadas. Creo haber mostrado que, si bien las modificaciones introducidas por el danés, ya en su formulación, ya en sus aplicaciones o ya propiciadas por la teoría en que se enmarca su adaptación, no son pocas, y no de matiz, está plenamente justificado considerar *OQTLS* como la obra que contiene la forma más acabada de la hipótesis adiabática. En la teoría de Bohr las transformaciones infinitamente lentas siguieron permitiendo unir estados cuánticamente permitidos, idea que constituye el núcleo mismo de la hipótesis que Ehrenfest formuló en 1916. Después de 1918 casi todas las referencias a la hipótesis adiabática —y digo casi— vendrán motivadas por el éxito de la teoría de Bohr.

***Anexo*. Demostración de Ehrenfest de que $\frac{\overline{2T}}{\nu}$ es un invariante adiabático para un sistema con movimientos periódicos**

Ehrenfest presenta una demostración completa de la invariancia adiabática del cociente entre el doble de la energía cinética media y la frecuencia del movimiento, en el apéndice I de la versión de *Proceedings* (el II lo dedica a la comparación de las hipótesis de Sommerfeld y Planck)[152]. Aunque ya había utilizado este resultado en uno de los artículos de 1913, en 1916 presenta la demostración por primera —y única— vez. Dada su directísima relación con los descubrimientos de Ehrenfest, he creído oportuno resumirla y comentarla.

Ehrenfest parte de un sistema cuyo lagrangiano tiene la forma

$$L = T(q,\dot{q},a) - \Phi(q,a) \quad .$$

Considera dos sistemas *infinitamente próximos* que difieren en el valor de los parámetros a: a en un caso y $a+\Delta a$ en el otro (por comodidad plantea el caso en que sólo hay uno de estos parámetros de variación lenta). Imaginemos ahora los dos procesos siguientes:

I. Un cambio continuo del sistema (cambio I), siendo a el valor del parámetro externo (movimiento I):

$$\begin{array}{ccc} q_{1A},\ldots q_{nA} & \rightarrow & q_{1B},\ldots q_{nB} \\ (t_A) & & (t_B) \end{array} \quad .$$

II. Un cambio continuo del segundo sistema (cambio II), siendo $a+\Delta a$ el valor del parámetro externo (movimiento II):

$$\begin{array}{ccc} q_{1A}+\Delta q_{1A},\ldots q_{nA}+\Delta q_{nA} & \rightarrow & q_{1B}+\Delta q_{1B},\ldots q_{nB}+\Delta q_{nB} \\ (t_A+\Delta t_A) & & (t_B+\Delta t_B) \end{array} \quad .$$

Si ahora se calcula la integral

$$\int_A^B dtL$$

para el proceso I y para el proceso II, y después se busca la diferencia entre los dos valores obtenidos, se llega (teniendo en cuenta las características de la variación Δ que he indicado esquemáticamente en la *fig*. 5.5) a:

---

[152] EHRENFEST (1916a). En KLEIN (1959a), 393-399.

$$\Delta\int_{t_A}^{t_B} dtL = L_B \Delta t_B - L_A \Delta t_A + \int_{t_A}^{t_B} dt\delta L \quad . \tag{5.91}$$

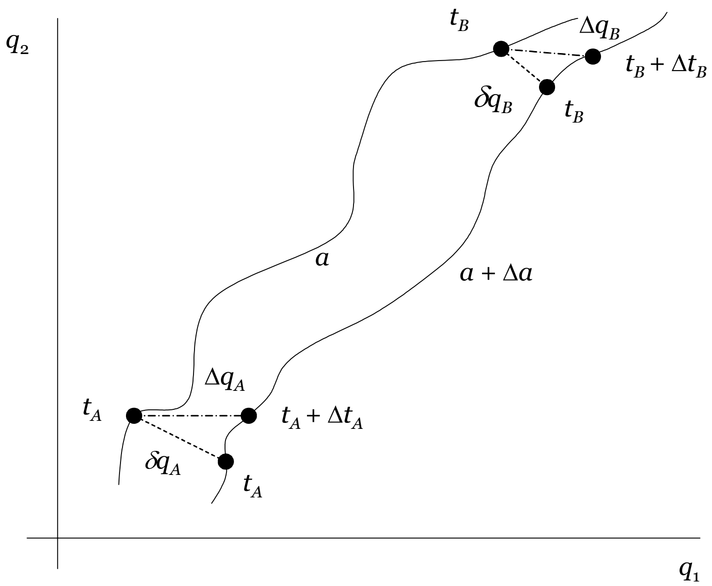


Fig. 5.5. Ilustración esquemática de una variación Δ en el plano (q_1, q_2). La curva de la izquierda representa el proceso I (que atañe al movimiento I) y la de la derecha al proceso II (que atañe al movimiento II). Esta representación no aparece en el artículo de Ehrenfest.

Mediante δL Ehrenfest designa la diferencia de valores del lagrangiano en dos fases simultáneas de los movimientos:

$$\delta L = \sum_1^n \frac{\partial L}{\partial q_h}\delta q_h + \sum_1^n \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_h}\delta \dot{q}_h + \frac{\partial L}{\partial a}\Delta a \quad . \tag{5.92}$$

Aquí δq_h y $\delta \dot{q}_h$ son diferencias para fases simultáneas, de manera que

$$\delta \dot{q} = \frac{d}{dt}\delta q \quad .$$

El segundo término de la derecha de (5.92) puede integrarse por partes. Por otro lado, la relación de la variación designada con δ (simultánea) con la designada con Δ es:

$$\left.\begin{array}{l}\delta q_{hA} = \Delta q_{hA} - \dot{q}_{hA}\Delta t_A \\ \delta q_{hB} = \Delta q_{hB} - \dot{q}_{hB}\Delta t_B\end{array}\right\} \quad . \tag{5.93}$$

Teniendo esto en cuenta e introduciendo los momentos generalizados:

$$\dot{p}_h = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_h} = \frac{\partial T}{\partial \dot{q}_h} \quad , \tag{5.94}$$

Ehrenfest da con la expresión:

$$\begin{aligned}\Delta\int_{t_A}^{t_B} dtL = {} & \left(\Delta t\left\{L - \sum_1^n p_h\dot{q}_h\right\}\right)_A^B + \left(\sum_1^n p_h\Delta q_h\right)_A^B + \\ & + \int_{t_A}^{t_B} dt\sum_1^n \delta q_h\left\{\frac{\partial L}{\partial q_h} - \frac{d}{dt}\left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_h}\right)\right\} + \Delta a\int_{t_A}^{t_B} dt\frac{\partial L}{\partial a} \ .\end{aligned} \tag{5.95}$$

A continuación sólo le queda restringir sucesivamente esta igualdad para conseguir la relación deseada. Lo hace mediante 4 suposiciones:

Suposición A: el proceso I es un movimiento mecánico, y por lo tanto satisface las ecuaciones de Lagrange:

$$\frac{\partial L}{\partial q_h} - \frac{d}{dt}\left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_h}\right) = 0 \quad . \tag{5.96}$$

En virtud de ello,

$$-A = -\frac{\partial L}{\partial a} \tag{5.97}$$

será la fuerza externa que actúa sobre el sistema si a se mantiene constante. Por otro lado, el primer sumando de la parte derecha de (5.95),

$$L - \sum_1^n p_h\dot{q}_h \quad ,$$

será igual a:

$$T - \Phi - 2T = -E \quad . \tag{5.98}$$

Según todo esto, (5.95) se convierte en:

$$\Delta\int_{t_A}^{t_B} dt(T-\Phi) = -E\cdot\Delta(t_B-t_A) + \sum_1^n p_{hB}\Delta q_B - \sum_1^n p_{hA}\Delta q_{hA} + (t_B-t_A)\overline{A}\,\Delta a \tag{5.99}$$

($\overline{A}$ es el promedio temporal de la fuerza A en el intervalo (t_A-t_B)).

Suposición B: el proceso II también es un movimiento mecánico, con energía:

$$T+\Phi = E+\Delta E \quad .$$

Si ahora tenemos en cuenta que, al ser la energía constante

$$\Delta\int_{t_A}^{t_B} dt(T+\Phi) = \Delta\{E(t_A-t_B)\} = (t_B-t_A)\Delta E + E\Delta(t_B-t_A) \quad , \tag{5.100}$$

y sumamos esta expresión a la (5.99), manteniendo los términos a izquierda y derecha de la igualdad, obtenemos:

$$\Delta\int_{t_A}^{t_B} dt2T = (t_B-t_A)\left[\Delta E+\overline{A}\Delta a\right] + \sum_1^n p_{hB}\Delta q_{hB} - \sum_1^n p_{hA}\Delta q_{hA} \quad . \tag{5.101}$$

Suposición C: tanto el movimiento I como el movimiento II son periódicos, con periodos P y $P+\Delta P$ respectivamente. Si la integral (5.101) la extendemos sobre un periodo, los dos últimos sumandos de la derecha se anulan, y queda:

$$\Delta\int_{t_A}^{t_B} dt2T = P\left[\Delta E+\overline{A}\,\Delta a\right] \quad . \tag{5.102}$$

Suposición D: Los movimientos I y II están adiabáticamente relacionados entre sí, o sea, que el tiempo que transcurre durante la transformación que conecta ambos movimientos – esto es, el tiempo que transcurre mientras se pasa del valor del parámetro externo a al $a+\Delta a$– es muy superior a los periodos de ambos. El trabajo que el sistema ejerce sobre la fuerza externa es

$$\overline{A}\Delta a \quad ,$$

y como la transformación es adiabática, su valor será exactamente igual a la diferencia de energías entre los movimientos I y II:

$$\Delta E = -\overline{A}\,\Delta a \quad .$$

La expresión (5.102) puede escribirse finalmente como:

$$\Delta' \int_0^P dt 2T = 0 \quad , \tag{5.103}$$

donde el símbolo Δ' indica que la variación es adiabática.

Ehrenfest concluye el apéndice con dos observaciones:

A. Boltzmann y Clausius –no menciona a Szily– ya habían obtenido la ecuación (5.102) en sus respectivas tentativas de buscar equivalentes mecánicos de la ley de la entropía. Pero no se restringieron –como sí ha hecho Ehrenfest– a las influencias adiabáticas, tomando ellos la magnitud

$$\Delta E + \overline{A}\ \Delta a = \Delta Q \tag{5.104}$$

como el calor añadido. De este modo, la ecuación (5.102) puede escribirse como:

$$P\Delta Q = 2\Delta\left(P\overline{T}\right) \qquad \text{o bien} \qquad \frac{\Delta Q}{\overline{T}} = \Delta \log\left(P\overline{T}\right)^2 \quad , \tag{5.105}$$

expresión que Boltzmann y Clausius compararon con la segunda ley de la termodinámica. Ehrenfest proporciona tres referencias de Boltzmann donde éste trata esta cuestión; al acudir a ellas, advertimos que Ehrenfest se preocupó mucho de simplificar la deducción de su maestro, pues éste ofrece versiones que en general son mucho más farragosas[153].

B. Boltzmann trató de generalizar esta deducción a movimientos multiperiódicos –o sea, que trató de no imponer la suposición **C** para eliminar los dos últimos términos de la ecuación (5.101)–, pero sin éxito[154]. Ehrenfest explica que fue precisamente este resultado negativo el que llevó a Boltzmann a concluir que la segunda ley de la termodinámica no podría deducirse única y exclusivamente a partir de la mecánica pura, y que era necesario recurrir a la mecánica estadística.

[153] Véase, por ejemplo, la primera referencia que da Ehrenfest: BOLTZMANN (1866). El fragmento pertinente se encuentra en BOLTZMANN (1968), vol. 1, 23-33.

[154] Aquí Ehrenfest cita BOLTZMANN (1877). En BOLTZMANN (1968), vol. 2, 122-148.

PARTE TERCERA

1919 ~1926

Pauli y Ehrenfest,
rumbo a Copenhague,
1925

Introducción

El auge de la hipótesis adiabática, los años en los que, de formas diversas, se aplicó a su vez a los más diversos campos de la ya crecida teoría cuántica, coincidió con la cesación de las aportaciones de Ehrenfest en esa dirección. No en otras, pues nunca dejó de publicar trabajos sobre cuántica, incluso tras la llegada de la nueva mecánica en 1925. En los años que mediaron, y en relación directa con la hipótesis adiabática, se limitó a publicar un artículo donde narraba la gestación y posterior asimilación en la teoría de Bohr de su más importante contribución a la física cuántica.

Por ello esta tesis bien podría concluir con el capítulo quinto. Sin embargo, he querido esbozar el panorama que acogió el nacimiento de la mecánica cuántica describiendo —aunque sea con un poco menos de detalle del empleado en los capítulos anteriores— qué papel tuvo y qué suerte corrió en esos años la hipótesis de Ehrenfest. La cercanía de la muerte *definitiva* del principio de Ehrenfest-Bohr y de la teoría cuántica con la que nos las hemos visto a lo largo y ancho de esta investigación era demasiada como para no sucumbir a la tentación de *completar* esta historia, asomando nuestras narices en sus postreros años de vida.

Apuntaré ahora los principales sucesos que le convienen a esta parte final de la historia, remitiendo nuevamente a bibliografía de corte general para quien desee entrar en pormenores[1]. Por ello mismo, e igual que en las introducciones anteriores, recomiendo al lector bregado en estos temas que, sin más, salte hasta el inicio del capítulo siguiente, en este caso, el sexto.

No se caracteriza el lapso 1919-1926 precisamente por el asentamiento de las ideas que en los años anteriores se habían ido articulando bajo la designación genérica de 'teoría cuántica', una construcción en aquel entonces ya compleja y heteróclita. Si

[1] DARRIGOL (1992), JAMMER (1966), MEHRA (1975), MEHRA & RECHENBERG (1982, vol. 1), NAVARRO (1990) y SÁNCHEZ RON (2001).

bien es cierto que la teoría de Bohr de 1918 había representado la instauración de unos postulados que contravenían la mecánica y la electrodinámica ordinarias, no lo es menos que con el paso de los años su misión renovadora se quedó corta si la comparamos con los desarrollos que le sucedieron. El mismo Bohr fue soltando lastre poco a poco, pero ni así bastó. Tuvo que ser un replanteamiento interpretativo de mucho más calado que el del danés el que de golpe permitió dar cuenta de algunos de los datos experimentales asociados al submundo atómico que todavía en 1925 esperaban ser explicados de forma satisfactoria para la mayoría de los físicos. El primero en realizar semejante proeza (pues aparentemente renunció a conceptos tan arraigados como el de 'causalidad' o el de 'trayectoria de un electrón') fue el joven Werner Heisenberg, uno de los representantes más brillantes de la formidable escuela de física teórica que había crecido en Munich a la sombra de Sommerfeld.

La teoría de Bohr-Sommerfeld

En 1919, ya finalizada la guerra, la teoría de Bohr empezó a enraizar tanto en Europa como en Estados Unidos. En ese mismo año, Sommerfeld publicó la primera edición de lo que muchos afirman que es su obra magna, *Atombau und Spektrallinien* (*Estructura atómica y líneas espectrales*), de la que tres años después, en 1922, ya se había publicado la tercera edición revisada. Entre los investigadores cuánticos, *Atombau* pronto se convirtió en una *Biblia*, pues en sus páginas se hallaba una exhaustiva recopilación de gran parte de los hallazgos teóricos y experimentales que hasta la fecha habían jalonado el devenir de las investigaciones sobre el funcionamiento de la estructura *última* de la materia.

Aunque no puede decirse directamente que era incompatible con la exposición de Bohr, lo cierto es que el contenido del tratado de Sommerfeld difería de aquella en no pocos aspectos. Por ejemplo, en su reticencia a comulgar con todas las consecuencias del principio de correspondencia (no bautizado por Bohr hasta 1920). Recíprocamente, desde la perspectiva de un bohriano, la presentación de la teoría cuántica que se le ofrecía al lector de *Atombau* consistía en poco más que una compilación de reglas numéricas inconexas entre sí; y es que Bohr trataba en prácticamente todos sus escritos de dar con los fundamentos de una nueva teoría. Sin embargo, y como era de esperar, a nivel de cálculo las diferencias no eran muy significativas, por lo que en muchas ocasiones el corpus de la teoría cuántica vigente entre 1918 y 1923, matices aparte, suele denominarse teoría de Bohr-Sommerfeld.

En este estado de cosas debe contextualizarse la celebración del tercer congreso Solvay, que tuvo lugar en la primavera de 1921. A este nuevo encuentro, el primero tras la Gran Guerra, no acudieron los físicos alemanes, pues, igual que ocurrió en otros congresos de aquellos años de posguerra, su asistencia había sido vetada (esta exclusión de los científicos alemanes llevada a cabo por parte de algunos organismos internacionales no se dio sólo en el ámbito de la física, y aún duró unos cuantos años). Bohr tampoco asistió a Bruselas, aduciendo motivos de salud. El congreso, cuyo lema fue *Atomes et électrons*, estuvo dedicado a debatir la idoneidad del modelo atómico de Rutherford-Bohr para explicar fenómenos diversos. Entre ellos, la superconductividad (descubierta en 1911 por Kamerlingh-Onnes), las desintegraciones radiactivas o el paramagnetismo a bajas temperaturas. Ehrenfest dio una charla, *en nombre de Bohr*, sobre el principio de correspondencia, principio guía que inicialmente establecía una relación entre las frecuencias de las vibraciones atómicas y las frecuencias de la radiación emitida.

Los modelos atómicos

Los físicos alemanes tuvieron la oportunidad de escuchar una detallada exposición de la teoría de Bohr de boca de su autor en la primavera siguiente, cuando éste aceptó una invitación para pronunciar las conferencias Wolfskehl de 1922 (de hecho, la invitación había sido cursada el año anterior, pero el penoso estado de salud del ponente le había impedido viajar a Gotinga). Estas jornadas —conocidas como el 'Festival Bohr'— marcan un hito en la historia de las ideas cuánticas porque representan un cruce de caminos entre uno de los máximos exponentes de la vieja teoría, Niels Bohr, y muchos de los físicos que sobre todo a partir de entonces pasaron a participar más que activamente en los nuevos desarrollos. Por nombrar sólo algunos de ellos: Wolfgang Pauli, Werner Heisenberg y Max Born. Allí, el físico danés no se limitó a disertar sobre los resultados que había publicado en *OQTLS*, sino que expuso sus nuevas ideas sobre la constitución atómica, anticipadas en dos breves cartas a *Nature* el año anterior: la organización en grupos y subgrupos etiquetados según los números cuánticos con la que pretendía dar cuenta de la configuración de la tabla periódica de Mendeleiev. Tanta fue la resonancia de esta nueva propuesta de Bohr, que pocos meses después de las conferencias Wolfskehl, en enero de 1923, se celebró como un gran éxito el descubrimiento del elemento 72 por parte de George de Hevesy y Dirk Coster, ya que su existencia se deducía directamente de la nueva teoría atómica. Este nuevo elemento se bautizó como 'Hafnium', en honor a *Hafniae*, Copenhague.

Pero, antes de 1923, la teoría de Bohr también se había nutrido de aportaciones de otros físicos. Éstas, básicamente, provenían de dos ámbitos, posiblemente reducibles a uno: el cálculo perturbativo y el diseño de modelos atómicos. La teoría de perturbaciones presentada por Bohr en 1918 requería una ampliación si se la quería utilizar para estudiar sistemas mucho más complejos que el del átomo de hidrógeno. Kramers, para empezar, la aplicó exitosamente en 1920 al estudio de la influencia de un campo eléctrico sobre el espectro de estructura fina del átomo de hidrógeno. Los desarrollos posteriores más aplaudidos fueron debidos a Born, quien primero colaboró con Pauli (1922) y más tarde con Heisenberg (1923). Si bien el helio fue el elemento que más debates suscitó, aparecieron también propuestas para otros sistemas, como el ión H_2^+ o la molécula H_2. Pauli escribió su tesis sobre el primero de ellos, publicando además un extenso trabajo en *Annalen* en 1922. No sólo perfeccionó los métodos de cálculo, sino que afinó el hasta entonces un tanto ambiguo criterio de estabilidad para un modelo atómico que se desprendía de la teoría de Bohr. Obtuvo un valor para la energía de ionización con suficiente precisión como para presentarla como fruto legítimo de la teoría vigente (tampoco había introducido aproximaciones drásticas para simplificar los cálculos). De hecho, tras comprobar la evidente discrepancia entre sus resultados y los datos experimentales, prefirió cuestionar la fiabilidad de estos últimos.

Otro ilustre partícipe en la confección de modelos atómicos fue Alfred Landé. En una serie de artículos publicados en 1919 y 1920 llegó a despejar el hasta entonces impracticable camino hacia la justificación teórica del espectro del helio. Este elemento presentaba dos series de líneas independientes, lo que se interpretaba como la coexistencia de dos estados no reducibles entre sí: el ortohelio y el parahelio. Kramers, que prácticamente desde su llegada a Copenhague en verano de 1916 había estado trabajando en este problema, dio finalmente con un resultado en el marco de la teoría de Bohr-Sommerfeld, obteniendo un valor para la energía de ionización que difería del experimental, por entonces ampliamente contrastado. No parecía albergarse duda alguna sobre los cálculos de Kramers, por lo que esta divergencia en general fue tomada como un rotundo fracaso de la teoría cuántica.

Al fiasco del helio de 1923 deben sumarse los repetidos intentos fallidos de elaborar una explicación satisfactoria de un fenómeno cuyo estudio también provocó la proliferación de numerosos modelos atómicos: el efecto Zeeman anómalo. Como su apelativo sugiere, este efecto se opuso inicialmente a un efecto Zeeman normal, del que en principio se podía dar cuenta sin violentar las teorías electromagnéticas ordinarias. El efecto Zeeman anómalo se manifestaba en la aparición de desdoblamientos adicionales en presencia de campos magnéticos, y en 1923 muchos de los más brillantes físicos del momento —Landé, Heisenberg, Pauli y Bohr, por ejemplo— ya se habían enfrentado con la tarea de hallar una posible explicación, sin obtener resultados acordes con los principios de la teoría de Bohr-Sommerfeld. Heisenberg ideó en 1923 un modelo atómico que permitía reproducir más observaciones que ningún otro, pero que violaba despiadadamente los postulados fundamentales con los que, especialmente Bohr, trataba de dar coherencia y consistencia a la teoría cuántica.

El experimento de Stern-Gerlach y el efecto Compton

A este estado de cosas se añadieron aún dos observaciones insólitas: el resultado del experimento de Stern-Gerlach, de 1922, y el efecto Compton, de 1923. La primera tenía una significación doble, en cierto modo paradójica, pues al mismo tiempo que parecía confirmar definitivamente la necesidad de establecer estados atómicos cuantizados, suponía unas dificultades interpretativas totalmente inabordables con las herramientas disponibles. El experimento consistía en acelerar átomos de plata (previamente vaporizados en un hornillo) a través de un campo magnético que presentaba un gradiente perpendicular a la trayectoria de las partículas. Otto Stern y Walther Gerlach observaron en su laboratorio de Frankfurt que dicho haz se bifurcaba formando dos subhaces. El mismo año, Einstein y Ehrenfest presentaron un artículo en el que analizaban las posibles interpretaciones de este hecho experimental llegando a la conclusión de que la teoría de Bohr-Sommerfeld era incapaz de dar cuenta del mismo. Repararon en que, aparte del problema de la bifurcación (discretización de la componente del momento magnético en la dirección del campo), el tiempo de distribución de los átomos en dos grupos observado era tremendamente inferior al que podía estimarse tanto clásica como cuánticamente, lo que —dicho en pocas palabras— echaba por los suelos el uso conjunto que de la mecánica y la electrodinámica ordinarias se venía aceptando como válido desde hacía ya varios años en el seno de la teoría cuántica (*cfr*. 6.2.1).

Sin embargo, y a pesar de la herida abierta, el experimento de Stern-Gerlach fue visto también como la prueba más fehaciente de que había cierta cuantización espacial. Es decir, que, además de la cuantización de los valores de magnitudes como la energía o el módulo del momento angular, debía considerarse cierta cuantización de las orientaciones de las órbitas, en el sentido de que no todas estarían permitidas. En ello venía trabajando Sommerfeld desde que introdujera un cuarto número cuántico para etiquetar los estados atómicos en la primera edición de su *Atombau*, en 1919.

El otro hallazgo tuvo lugar casi simultáneamente en dos lugares. Arthur Compton, en Estados Unidos, y Peter Debye, en Zurich, al estudiar la dispersión de rayos X por electrones libres, se percataron de que los patrones obtenidos se ajustaban mucho mejor a un tratamiento corpuscular de la luz incidente que a uno ondulatorio. Cabe matizar que, si bien el último presentó su resultado relacionándolo directamente con los trabajos de Einstein, en el caso de Compton eso no fue exactamente así: aunque asignaba momento a los quanta de luz, tal y como había propuesto Einstein, no lo citaba. El efecto Compton —o Compton-Debye— certificaba aquella propuesta de Einstein, pues implicaba analizar la interacción entre luz —de la longitud de onda de los rayos X— y electrones libres como una colisión elástica entre dos partículas, la primera de las cuales poseería energía $h\nu$ y momento

$$\frac{h\nu}{c} \ .$$

La segunda teoría atómica de Bohr

La en un principio exitosa explicación de Bohr de la periodicidad de la tabla de Mendeleiev vino seguida de unos postulados fundamentales un tanto renovados, que el danés publicó en 1923. En este nuevo marco teórico la presencia de la mecánica clásica era menor que en el anterior, y es que —por ejemplo— se había hecho patente que la interacción electromagnética ordinaria no parecía seguir vigente, ni en una primera aproximación, en los sistemas multielectrónicos. En su lugar, ganaban terreno el principio de correspondencia y la idea de considerar la interacción entre todas las componentes armónicas de los movimientos de los constituyentes atómicos. Bohr llegó a presentar un intento de interpretar tanto el experimento de Stern-Gerlach como los espectros de los susodichos átomos multielectrónicos bajo el prisma de su nueva teoría. Pero no tardaron en venir pruebas en contra.

Primero, el ya mencionado efecto Compton (Bohr se había mostrado contrario a la hipótesis de los quanta de luz de Einstein). Segundo, el helio, para el que no sólo el valor de la energía de ionización obtenido por Kramers se alejaba significativamente del medido en el laboratorio —lo que Bohr ya sabía al publicar su nueva teoría—, sino que además, Born y Heisenberg, tras refinar el método perturbativo de Born y Pauli, pudieron demostrar que los estados del orto y del parahelio que se creían desconectados (no reducibles el uno al otro) en realidad no lo estaban. Recordemos también que la influencia de un campo magnético sobre los espectros distaba mucho de ser entendida. Alrededor de 1924 se sumaría a éstos un nuevo problema: el efecto de dos campos, uno eléctrico y otro magnético —formando un ángulo distinto de cero entre ellos— sobre el más simple de los espectros: el del hidrógeno atómico. Pauli fue quizá quien más profundizó en este problema, demostrando que —contrariamente a lo que se deducía de la teoría de Bohr— la solución del sistema en cuestión era periódica, y por tanto cuantizable. Esto ponía en un brete al mismísimo principio de transformabilidad mecánica (ahora denominado por Bohr principio adiabático), pues significaba que era posible conectar adiabáticamente estados permitidos con estados prohibidos. Por la cuenta que nos trae, volveremos sobre este asunto con más detalle más adelante (*cfr*. 6.2.3).

El cuarto congreso Solvay, celebrado en abril de 1924 bajo el lema *Conductibilité électrique des métaux et problèmes connexes*, consagró una buena parte de sus debates a considerar cómo debía pensarse la teoría de los electrones desde un punto de vista cuántico. Aspectos como la conductividad eléctrica, la conductividad térmica, la superconductividad y demás propiedades de los sólidos metálicos, se suponían ya necesariamente dependientes de efectos cuánticos, pero su relación precisa distaba mucho de estar establecida. En Bruselas, Lorentz, el principal artífice de la teoría clásica del electrón, se encargó de certificar una vez más los graves problemas que afectaban a aquélla, sin presentar en su lugar una propuesta prometedora.

BKS y la teoría de la dispersión

Bohr no se quedó de brazos cruzados y, junto a Kramers y Slater, ideó un replanteamiento radical del mecanismo de interacción entre la materia y la radiación. John Slater fue quien, para dar cuenta de los procesos en los que intervenían los quanta de luz einstenianos, propuso imaginar el espacio repleto de osciladores virtuales, cuya función sería guiar a las partículas lumínicas en sus caminos. Tras una estancia de este físico norteamericano en Copenhague, Bohr y Kramers decidieron adoptar su idea añadiéndole algunos cambios sustanciales. Primero, eliminaron la aparición de los quanta de luz, pasando a referirse sólo a ondas electromagnéticas. Y segundo, contemplaron la posibilidad de que en los procesos elementales no se conservara ni la energía ni el momento, que sí tenían que conservarse a nivel estadístico. De este modo, la teoría BKS (de Bohr, Kramers y Slater) convertía las transiciones atómicas espontáneas en transiciones inducidas por el campo de osciladores virtuales.

Esta propuesta, sólo esbozada y no articulada en métodos de cálculo, fue drásticamente refutada independientemente por dos parejas de investigadores en 1925: Bothe-Geiger y Compton-Simon. Ambos grupos observaron que en los susodichos procesos elementales sí había indicios más que fiables tanto de la conservación de la energía como de la del momento.

Pero —al menos en ámbitos historiográficos, y a la bibliografía adjunta me remito— suele argumentarse la relevancia de esta teoría de vida tan corta atendiendo al hecho de que en cierto modo avanzó algunos aspectos de la futura mecánica matricial de Heisenberg. Para empezar, exigía revisar el concepto de causalidad, pues el campo virtual de osciladores hacía que los átomos estuvieran en constante interacción entre sí.

Por otro lado, partiendo de unas ideas muy similares, Kramers diseñó su teoría de la dispersión, en la que más tarde Heisenberg se inspiró para elaborar la mecánica matricial.

Rudolf Ladenburg había sido el autor de una de las primeras teorías cuánticas de la dispersión de la luz, en 1921. Para ello había echado mano de las probabilidades de transición de Einstein. Kramers, en 1924, construyó una teoría mucho más general a partir sólo de magnitudes observables y aprovechando al máximo el principio de correspondencia: analizaba los estados atómicos siempre en términos de sus componentes armónicas. El método de Kramers consistía en primero estudiar el sistema mecánico clásicamente mediante las variables de acción y ángulo y traducir luego los resultados a la terminología mecánico-cuántica ayudándose del principio de correspondencia. Junto a Heisenberg, con quien perfeccionó su teoría, introdujeron el concepto de amplitud de transición, que etiquetaron con dos números cuánticos. Max Born, entusiasmado con esta contribución, que veía como un paso crucial hacia la anhelada mecánica cuántica, se preocupó de extender los desvelos de Kramers al campo de las interacciones entre átomos y electrones.

Pero antes del surgimiento de las mecánicas de Heisenberg, Schrödinger y Dirac, aún sobrevino un nuevo descubrimiento imputable a la teoría cuántica de los Bohr, Sommerfeld, Einstein y demás que, sin desligarse todavía totalmente de las concepciones físicas imperantes a principios del siglo XX, las dejaban una vez más en evidencia. Me refiero a la teoría cuántica del gas ideal que Einstein formuló en los años 1924 y 1925.

El gas ideal cuántico

El pistoletazo de salida lo dio el físico indio Satyendranath Bose en 1924. Después de que los editores de *Philosophical Magazine* le rechazaran un trabajo, ni corto ni perezoso, le pidió por carta a Einstein que —si lo creía digno de ese merecimiento— lo tradujera al alemán y lo enviara a *Zeitschrift für Physik*. Einstein no sólo se demoró únicamente una semana, sino que enseguida se puso él mismo manos a la obra para desarrollar una teoría del gas ideal cuántico a partir del escrito de Bose. ¿En qué consistía esta aportación? Nada menos que en deducir, ciñéndose a un tratamiento corpuscular de la radiación, el factor[2]:

$$N(\nu)d\nu = \frac{8\pi\nu^2}{c^3}d\nu \quad ,$$

[2] Acerca del significado de este factor, véase, por ejemplo, la *Introducción a la Parte Primera*.

clave para obtener la ley de radiación de Planck y que hasta entonces había resistido todos los embates cuánticos. Recordemos que en 1916 Einstein había deducido la energía media de un resonador planckiano de frecuencia ν

$$E(\nu,T)=\frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{\kappa T}}-1} \quad ,$$

reinterpretada ahora como la energía media de la radiación con frecuencia ν, partiendo de la hipótesis de los quanta de luz. Aún entonces tuvo que añadir ese factor, a la sazón sólo justificable con la electrodinámica de Maxwell.

Bose trató de ser lo más fiel posible a los métodos al uso de la mecánica estadística. Para ello parceló el espacio fásico y aplicó conceptos como el de complexión a los quanta de luz, esto es, a partículas sin masa. Einstein, por su parte, se limitó inicialmente a reproducir el método de Bose para partículas másicas, mostrando que a altas temperaturas, a bajas densidades, o a ambas cosas a la vez, este procedimiento conducía a los mismos resultados que la teoría ordinaria de los gases ideales. Pero Ehrenfest —entre otros—, buen conocedor de esta cuestión, le hizo notar que el procedimiento estadístico presentado suponía cierta interacción entre las partículas, cierta falta de independencia que ni Einstein ni Bose en ningún momento habían explicitado (*cfr. Epílogo*). Einstein reconoció inmediatamente esta consecuencia de su teoría, subrayándola en una segunda entrega, donde distinguía netamente la independencia estadística de las partículas que seguían la estadística de Maxwell-Boltzmann y la dependencia que parecía exigirles la teoría cuántica del gas ideal. Allí también expuso ciertas propiedades insólitas que trajo consigo el nuevo tratamiento, como la hoy denominada condensación de Bose-Einstein.

Einstein relacionó la interacción cuántica con la dualidad que él mismo había considerado en 1909: el gas de partículas también presentaba síntomas ondulatorios y síntomas corpusculares. Además, señaló que en 1923 y 1924 el francés Louis de Broglie había desarrollado ampliamente esta cuestión —su tesis doctoral, leída en 1924, versaba sobre ello—. Para de Broglie, la materia tenía una esencia dual, lo que permitía asignarle propiedades hasta entonces sólo atribuidas a las ondas. No sólo la luz, dependiendo de las condiciones, había de ser explicable como siendo onda o siendo partícula (y en esencia no siendo ni una cosa ni otra), también la materia. Esto significaba, ni más ni menos, la finalización del proyecto de la física: la nueva mecánica debía ser a la antigua algo así como lo que la óptica ondulatoria era a la geométrica. A cada partícula se le debía asociar un campo de ondas que, en cierto modo, guiaba su trayectoria. Esta propuesta no era sólo teórica: de Broglie sugirió difractar electrones.

En 1925, Walter Elsasser interpretó unas observaciones de los físicos estadounidenses Clinton J. Davisson y Lester H. Germer como patrones de interferencia de electrones. Los autores habían publicado sus resultados —estudiaban la incidencia de haces electrónicos sobre platino— sin darles ese significado, y no fue hasta 1927 cuando admitieron la nueva interpretación, aunque criticando a la vez severamente los procedimientos utilizados por Elsasser. En 1928, con otro dispositivo, George P. Thomson halló el mismo resultado, considerado como establecido desde entonces por la comunidad de físicos: los electrones, en ciertas condiciones, se comportan cual si de ondas se tratara.

La teoría cuántica del gas de Einstein de 1924-1925 puede verse como una formalización de las ideas de de Broglie. Si la teoría de la dispersión de Kramers preludió la mecánica matricial de Heisenberg, la teoría del gas ideal de Einstein hizo lo propio con la mecánica ondulatoria de Schrödinger. Ambas herencias fueron reconocidas por sus beneficiarios.

Pero los electrones no seguían la estadística de Bose-Einstein. El descubrimiento de sus peculiaridades debe remontarse a los primeros intentos de dar cuenta de la estructura atómica en un marco teórico-cuántico. Fue la intervención de Pauli, a partir de 1923, en sus sucesivos intentos de descifrar el rompecabezas en que se había convertido el efecto Zeeman anómalo, quien se vio obligado a introducir nuevas restricciones al por entonces muy usado principio de selección de Bohr-Rubinowicz (principio que restringía las posibles transiciones atómicas; existía para éste más de una fundamentación teórica, siendo Adalbert Rubinowicz el principal artífice de la versión proveniente de la escuela de Munich). Para dar cuenta de la estructura atómica, Pauli acertó en 1925 a promulgar una ley que prohibía que hubiera dos electrones con los mismos números cuánticos. O sea, el hoy conocido principio de exclusión.

También en 1925, los holandeses George Uhlenbeck y Samuel Goudsmidt propusieron interpretar el cuarto número cuántico como un momento angular intrínseco del electrón, cuyos valores sólo podían ser dos. Es el nacimiento del espín. En respuesta a los numerosísimos problemas que planteaba su interpretación (el mismo Pauli se opuso inicialmente a esta idea) Goudsmidt y Uhlenbeck mostraron, en sucesivas publicaciones, cómo permitía justificar muchas reglas que hasta el momento había que tildar de arbitrarias. Sea por lo que fuere, el concepto de espín no tardó en ser de uso habitual entre los físicos.

El italiano Enrico Fermi, al año siguiente, elaboró una teoría cuántica del gas ideal análoga a la de Einstein, pero para partículas que satisficieran el principio de exclusión de Pauli. Dirac llegó, en el mismo año, a resultados equivalentes por un camino distinto. De ahí que a esta nueva manera de considerar las distribuciones microscópicas de estados sea denominada aún hoy estadística de Fermi-Dirac. En 1927, Sommerfeld presentó una nueva teoría de los metales que incorporaba estos resultados, y que daba cuenta de muchas de las propiedades que traían a mal traer a los físicos desde hacía ya muchos años.

Mecánica matricial, mecánica ondulatoria, mecánica cuántica

Gran parte de los desconcertantes desvelos que habían tenido lugar antes de 1925, y que conformaban a la sazón la teoría cuántica, fueron de golpe reinterpretados por Heisenberg en 1925. Tanto él como Pauli, quizá los dos máximos exponentes de la nueva hornada de físicos que pasaron a formar parte de la *comunidad cuántica* durante el reinado de la teoría de Bohr-Sommerfeld, venían suspirando por un cambio de orientación en las investigaciones que dejara atrás definitivamente las explicaciones que emanaban de la mecánica newtoniana. Así, Heisenberg empezó por descartar el concepto de órbita electrónica, y trató de formular una teoría sólo a partir de magnitudes observables. No presupuso, en principio, nada más que la existencia de transiciones electrónicas (con sus probabilidades correspondientes).

No me detendré en este punto, pues ahora sí ya estamos tocando por fuera el borde del marco temporal en el que se han centrado nuestras pesquisas. Sí debo dejar claro que la propuesta de Heisenberg, a pesar de poseer tantas novedades inquietantes, enseguida se mostró mucho más potente que las teorías anteriores. Algunos autores la han querido presentar como una última formulación del principio de correspondencia, pues en ella los armónicos de la teoría clásica se traducen en transiciones cuánticas. Pauli, por su parte, calculó exitosamente, en enero de 1926, las energías de los distintos estados responsables de las líneas espectrales del átomo de hidrógeno siguiendo la idea de su amigo y colega. Born y Jordan, en Gotinga, colaboraron ese mismo año con el mismo Heisenberg en un intento de dar a la mecánica de matrices una forma más acabada, y fueron de hecho quienes identificaron rigurosamente el álgebra no conmutativa utilizada por Heisenberg con el álgebra matricial.

La mecánica ondulatoria la presentó Erwin Schrödinger en 1926. Al parecer, inicialmente, fue en general más del agrado que la mecánica matricial. Y es que su autor empleaba conceptos más *familiares*. Schrödinger había obtenido la cuantización mediante una ecuación de ondas, pues su propuesta arrancaba directamente de los trabajos de Einstein y de de Broglie. Bien pronto se vio, sin embargo, que el paquete de ondas que asociaba a cada partícula tenía que ser interpretado de manera muy distinta a lo que lo hacía la teoría electromagnética de Maxwell. De lo contrario, cualquier partícula quedaría rápidamente disgregada en el espacio. Fue Born quien propuso en 1926 la célebre interpretación de la función de onda como una densidad de probabilidad, desahuciando definitivamente de la teoría la posibilidad de asignar —como hasta entonces— coordenadas espacio-temporales definidas a los objetos descritos. Todavía en 1926, Schrödinger demostró la equivalencia matemática de su mecánica ondulatoria con la mecánica matricial de Heisenberg.

Por si fuera poco, a finales de 1925, Dirac había presentado en Cambridge otra mecánica más, también equivalente a las anteriores, pero en la que saltaba más a la vista la analogía formal con la mecánica ordinaria. Dirac, que echó mano de la teoría de Hamilton-Jacobi, construyó un artefacto para muchos de índole aún más matemática que la del de Heisenberg.

Finalizaré con un nuevo congreso Solvay, el quinto, todavía presidido por Lorentz, y celebrado en otoño de 1927. A pesar de que había pasado tan poco tiempo, la mecánica cuántica tenía ya en su haber éxitos abrumadores. Además del espectro del hidrógeno, se había deducido el del helio —sus dos series independientes—, se había dado cuenta del efecto simultáneo de un campo eléctrico y otro magnético sobre el espectro del hidrógeno atómico y también se había dado con una primera explicación del efecto Zeeman anómalo. Este quinto congreso se recuerda por los debates que mantuvieron en él Einstein y Bohr sobre la nueva teoría. Y es que el desencanto también se había establecido rápidamente entre algunos físicos: unos meses antes, Einstein había declinado la invitación de Lorentz de exponer el estado de la cuestión estadística. El padre de la hipótesis de los quanta de luz, el instigador de la dualidad onda-corpúsculo, el autor de la primera teoría cuántica del gas ideal, no se veía, en 1927, dispuesto a hacer una exposición de las teorías en que, para muchos, vinieron a culminar casi cinco lustros de descubrimientos misteriosos, hipótesis inverosímiles y conclusiones devastadoras.

Muchas de las herramientas antaño imprescindibles cayeron sin más en desuso. La hipótesis adiabática de Ehrenfest es un ejemplo de ello, aunque con la particularidad de que muy pronto, en 1926, se enunció un teorema mecánico-cuántico de sentido físico análogo, pero cuya formulación apenas tenía que ver ya con la presentada por su autor en 1916.

6

Auge y ocaso
1918 ~ 1926

Planck recibió el premio Nobel de física del año 1918 por su "descubrimiento de los quanta de energía". En su discurso de aceptación, pronunciado en junio de 1920, no escatimó elogios hacia la hipótesis de Ehrenfest[1]:

> If one may make a conjecture about the expected escape from this tight corner [se refiere a la permanencia de más o menos elementos de las viejas teorías], then one could remark that all the signs suggest that the main principles of thermodynamics from the classical theory will not only rule unchallenged but will more probably become correspondingly extended. What the *armchair experiments* meant for the foundation of classical thermodynamics, the adiabatic hypothesis of P. Ehrenfest means, provisionally, to the quantum theory; and in the same way as R. Clausius, as a starting point for the measurement of entropy, introduced the principle that, when treated appropriately, any two states of a material system can, by a reversible process, undergo a transition from one to the other, now the new ideas of Bohr's open up a very similar path into the interior of a wonderland hitherto hidden from him.

Planck sitúa las transformaciones adiabáticas —imaginarias, pues la expresión inglesa "armchair experiments" alude a los "Gedankenexperimente"[2]— entre los elementos de la teoría cuántica a la sazón vigentes para los que prevé continuidad. Creo que esta mención da idea de la popularidad que los trabajos de Bohr dieron a la hipótesis de Ehrenfest. El primero de ellos, *OQTLS*, había sido publicado en Dinamarca en el año en que acabó la Primera Guerra Mundial, por lo que su difusión no fue muy rápida. Hasta 1921 no se publicó una versión alemana de los trabajos anteriores a *OQTLS* en los que Bohr había expuesto su teoría atómica, y *OQTLS* no se tradujo hasta 1923.

Así, a principios de los años veinte, la hipótesis adiabática vivió la época de mayor esplendor. Sus aplicaciones, indisociablemente ligadas a los éxitos que acumulaba la teoría de Bohr, pueden agruparse en dos variantes. La una, más *clásica*, echaba mano de la aplicabilidad de las leyes de la mecánica ordinaria a influencias externas de los sistemas infinitamente lentas. La otra, la estadística, apelaba a la invariancia de los pesos estadísticos en este tipo de transformaciones. Esta variante llegó a desligarse totalmente de la primera, y, en cierto modo, fue la antecesora del teorema adiabático de la mecánica cuántica.

Bohr mismo formuló un principio de existencia y permanencia de los números cuánticos, en 1923, cuya fuente de inspiración era el principio de transformabilidad

---

[1] PLANCK (1967), 417. Cursivas mías.

[2] PLANCK (1920). En PLANCK (1958), vol. 2, 132.

mecánica, y que no requería suponer la validez de la mecánica hamiltoniana. A pesar de ello, el uso que otros autores hicieron de la hipótesis de Ehrenfest continuó, en general, la misma línea que hasta el momento.

El agravamiento de la crisis de la teoría cuántica del fin del primer cuarto de siglo no impidió que se siguiera acudiendo a la teoría de Bohr, pero en 1925 el danés se vio obligado a reconocer que la aplicación de las transformaciones adiabáticas conducía a resultados contradictorios. Heisenberg, en la presentación de la nueva mecánica, también en 1925, resaltó en la introducción que solucionaba este y otros problemas que amenazaban seriamente la estabilidad de la antigua construcción. El rápido desarrollo de sus ideas proveyó incluso de una adaptación de la hipótesis de Ehrenfest, que Born —su autor— bautizó como 'teorema adiabático'. Ese es el único vestigio de la hipótesis adiabática que queda hoy día en la teoría cuántica.

En este capítulo describiré, no sólo las referencias y usos de la hipótesis de Ehrenfest posteriores a 1918 que he encontrado, sino también el súbito proceso que la vació de sentido. La visión que de todo ello presento dista mucho de ser exhaustiva, pues, como advertí en la introducción de esta última parte de la tesis, sólo me he propuesto presentar las líneas maestras del estado de la cuestión tras el relevo asumido por Bohr. La gran variedad de temas que me he visto obligado a abordar en este capítulo me ha llevado a ser, en general, más parco en las explicaciones de lo que tenía acostumbrado al lector hasta aquí. Tan diversos eran ya los campos en los que se mentaba la hipótesis de Ehrenfest, y tan abundantes las contribuciones cuánticas de aquellos primeros años veinte. Queden para otros las posibles extensiones y refinamientos de lo que sigue.

Antes de empezar, una cosa más. Los diversos autores que hicieron uso de lo que en este escrito he venido designando mayormente como 'hipótesis adiabática' —o 'hipótesis de Ehrenfest'— no siempre la llaman así. Algunas veces se refieren al 'principio adiabático', otras al 'principio de los adiabáticos', otras —cómo no— al 'principio de Ehrenfest', o también —no lo olvidemos— al 'principio de transformabilidad mecánica'. No me ha parecido que, por ejemplo, el uso de 'hipótesis' en lugar de 'principio' conllevara una forma específica de entender el asunto. Bohr quizá es el único que se preocupó de justificar sus cambios de terminología, como expliqué en el capítulo anterior, y como explicaré en este, con motivo de un nuevo cambio de nombre. En lo que sigue, en general, utilizaré la expresión original de Ehrenfest (y Einstein), 'hipótesis adiabática', pero el lector también encontrará en el texto —ya sea en cita, ya sea en su comentario— alguna de esas expresiones que, si no indico lo contrario, deben entenderse como equivalentes.

6.1 El auge

Después de 1918, Bohr se dedicó principalmente a propagar el contenido de *OQTLS*, sin dejar de interesarse en ningún momento por las cuestiones que allí se habían quedado sin resolver, ni por los nuevos problemas que a cada paso surgían, provenientes tanto de los laboratorios como de los debates entre teóricos. En Copenhague, por aquel entonces, Kramers se encontraba trabajando con Bohr en estrecha colaboración, y dedicándose con especial afán a estudiar el espectro del helio y el efecto producido por un campo eléctrico externo sobre la estructura fina del espectro del hidrógeno, problema que no admitía una simple aplicación de la técnica de separación de variables. En 1921, se inauguró en Copenhague el *Institute for Theoretical Physics*, del que Bohr –para quien había sido creado– era el máximo responsable. Este instituto se convertiría desde el mismo instante de su nacimiento en un referente de los estudiosos de la física a nivel internacional.

En noviembre de 1920, Bohr había finalizado el prólogo a la traducción alemana de sus trabajos más representativos de los años 1913-1916[3]. Todos ellos contenían resultados que por entonces se consideraban superados, o que como mínimo requerían ser bastante matizados, siendo su interés más bien histórico (reparemos en la prontitud con que estos trabajos de Bohr pasaron a considerarse relevantes desde un punto de vista histórico: menos de siete años). Ehrenfest y Bohr ya habían trabado por entonces amistad, habiéndose encontrado por primera vez personalmente durante el verano de 1919, al atender éste a una invitación de aquél para participar en un congreso en Leiden[4]. Precisamente Ehrenfest animó a Bohr a superar sus iniciales reticencias a publicar sus antiguos trabajos[5]:

> Please, please [*sic*] translate each paper word for word including the lines which are 'incorrect'. (Add supplementary footnotes at these places the way Rayleigh did when editing his papers). It is already so very difficult to follow your train of thought, even for an Einstein, because you condense everything so. That unpublished article will be a first-rate help to many readers if you do not alter it.

El artículo inédito al que se refiere es el de 1916, que se hizo público finalmente al salir este volumen[6]. Por ser la única novedad de hecho, Bohr le dedicó en el prefacio más atención que al resto de traducciones. Habida cuenta de que las más de las aplicaciones

---

[3] BOHR (1921a).
[4] Carta de Ehrenfest a Bohr, 13 de enero, 1919. En KLEIN (1986), 329.
[5] Carta de Ehrenfest a Bohr, enero, 1920. Escrito inédito de M.J. Klein "Bohr and Ehrenfest". En *AHQP*, microfilm AHQP/OHI-2, 15.
[6] BOHR (1916).

de la hipótesis adiabática posteriores a 1918 deben contextualizarse en la teoría de Bohr, antes de pasar a ellas, me detendré unas líneas a describir el estado de la teoría cuántica del danés a principios de la década de los veinte. Este prólogo, firmado a finales de 1920 por el propio Bohr, me viene como anillo al dedo.

El danés sitúa en su artículo inédito de 1916 el eslabón que une la trilogía de 1913 y la teoría de 1918 porque, sobre el fondo de los postulados formulados tres años atrás, contiene el germen de varias de las ideas prolijamente expuestas en *OQTLS*, en particular el uso de las transformaciones infinitamente lentas para comunicar mecánicamente entre sí estados estacionarios con igual número de partículas. Bohr advierte que ya en 1913 había estudiado la formación de la molécula de hidrógeno a partir del acercamiento de dos átomos; dicho acercamiento tenía que ser suficientemente lento como para que el equilibrio dinámico de los electrones para cada posición de los núcleos fuera el mismo que se satisfaría si estos últimos estuvieran en reposo[7]. Con el mismo procedimiento justificó, también en 1913, la imposibilidad de unir dos átomos de helio, y uno de helio y otro de hidrógeno.

Bohr también ratifica en este prólogo su interpretación de la condición-δG ehrenfestiana[8]:

> ... it follows from considerations of Ehrenfest that the condition for the compatibility of results of statistical applications of the quantum theory and the second law of thermodynamics simply consists in the requirement that the a priori probability of a stationary state remains unaltered under such a transformation.

Por lo demás, Bohr defiende la superioridad del método perturbativo frente a los procedimientos empleados por Sommerfeld y la escuela de Munich. Para argumentarlo recurre al principio de correspondencia, que indirectamente obliga a equiparar el número de condiciones cuánticas al grado de periodicidad, en clara oposición a la propuesta sommerfeldiana de formular tantas reglas cuánticas como grados de libertad posea el sistema a cuantizar. En nota al pie, reconoce que, en *Atombau*, Sommerfeld, al incluir en sus consideraciones la cuantización de los movimientos multiperiódicos, se acerca a lo que aconseja el principio de correspondencia (supongo que se refiere al uso de las variables de acción y ángulo, que de hecho permiten determinar el 'grado de periodicidad de un sistema': número de variables de ángulo distintas de cero para el que no hay ninguna relación de

[7] BOHR (1913). En HOYER (1981), 226.
[8] BOHR (1921a). Versión inglesa en NIELSEN (1976), 333.

conmensurabilidad). Pero su preferencia por el 'grado de periodicidad' en detrimento del 'grado de libertad' se apoya aún en otro argumento[9]:

> We are led to this result not only by the correspondence principle but also by an examination of the conclusion about the fixation of the stationary states that can be drawn from a consideration of the alteration of these states by a slow adiabatic transformation. For, the motion that appears after such a transformation of a stationary state of a periodic system will depend altogether on the manner in which this transformation is carried out. It is just this circumstance that makes it impossible –from the knowledge of the stationary states of a periodic system and from a simple mechanical investigation of the influence of the motion brought about by the slow rise of an external field– to obtain information about the stationary state of the system in the presence of the external field which has produced deviations from the periodic motion.

La dependencia del movimiento resultante con la transformación ejercida imposibilita determinar los estados estacionarios —y por tanto los espectros— de los movimientos en los que ha habido un cambio del grado de periodicidad respecto a los originales. Sin embargo, la teoría de perturbaciones —método íntimamente ligado al principio de correspondencia— en este sentido, permite dar buena cuenta, por ejemplo, de la estructura fina del espectro del hidrógeno o del efecto Stark.

El principio de correspondencia también delimita el rango de aplicabilidad de la teoría cuántica, aunque ahora Bohr invoca al otro pilar de su teoría[10]:

> Here, both the correspondence principle and the transformation principle furnish useful hints, and they point in the same direction. Thus, the correspondence principle leads us to expect that a system whose motion is of such a nature that it cannot be resolved into a series of harmonic oscillations with sharply separated frequencies will not possess sharply separated stationary states. This expectation is also supported by the circumstance that, for *a system whose motion is of a decidedly aperiodic nature, the result of a slow transformation of the external conditions will no more have a character sufficiently definite for the existence of sharply separated stationary states, and which is independent of the nature of the transformation, as calculated by an attempt to apply ordinary mechanics.*

Dado que las transformaciones adiabáticas están mal definidas en movimientos aperiódicos, al depender su resultado en este caso del camino seguido, éstos no

---

[9] *Ibíd.*, 334.

[10] *Ibíd.*, 335. Cursivas mías.

pueden venir regidos por la cuantización. Bohr no tiene las dudas que acuciaban a Ehrenfest sobre la relación que debían guardar la periodicidad y la cuantización. Aporta incluso una posible comprobación experimental de su tesis[11]:

> The possible verification of this consideration may manifest itself in that hydrogen lines, under certain external influences, e.g., in the presence of crossed external electric and magnetic fields, would not exhibit a splitting into sharp components but rather show a diffuse broadening.

En el apartado 6.2.3 veremos cómo no hizo falta esperar a la comprobación experimental de esta predicción: las consideraciones de Bohr fueron rebatidas en términos puramente teóricos, lo que unido a otras cuestiones —que no viene a cuenta sacar ahora— amenazó seriamente la validez misma de la hipótesis adiabática.

Observemos pues que, a ojos de Bohr, a finales de 1920, el papel del principio de transformabilidad mecánica en la teoría seguía siendo el mismo que en 1918. Fragmentos como los que he reproducido muestran palmariamente que seguía enfocando las cuestiones bajo el prisma de las suposiciones fundamentales que encabezaban la presentación de *OQTLS*, si bien advertimos el protagonismo creciente que estaba adquiriendo el principio de correspondencia.

En marzo de 1921, Bohr envió una comunicación para las actas del tercer congreso Solvay, celebrado en abril, al que finalmente no asistió por prescripción facultativa. Ehrenfest, a título de *representante* de su colega, se encargó cabalmente de leer una ponencia sobre el principio de correspondencia —elaborada por él mismo— para tratar de suplir la ausencia al certamen de Bruselas de su ya por entones íntimo amigo. De hecho, en las actas puede encontrarse un artículo de Bohr, uno de Ehrenfest, y una trascripción de la discusión que tuvo lugar tras la ponencia de este último[12]. Salvo en el escrito de Bohr y en la trascripción mencionada, en las actas no he hallado referencia alguna a la hipótesis adiabática. Y eso que Ehrenfest participó prácticamente en todos los debates.

La comunicación de Bohr —que seguramente no se leyó en público— llevaba por título “L’application de la théorie des quanta aux problèmes atomiques”. En el encabezamiento del texto los editores dejaron constancia de que el mismo achaque que le había impedido asistir al congreso le imposibilitó terminar una segunda parte del

---

[11] *Ibíd.*

[12] SOLVAY (1923), 228-247, 248-254 y 255-271.

redactado[13]. En la versión editada, constatamos que el principio de transformabilidad mecánica se mantenía incólume, y no se detectan en ella visos de futuros cambios[14]:

> Ce principe est souvent appelé l'*hypothèse adiabatique*, eu égard au fait que de lentes variations continues des conditions extérieures sont souvent appelées *adiabatiques*, à cause du rôle qu'elles jouent dans la théorie de la thermodynamique. Pour faire une distinction nette entre les applications thermodynamiques importantes du principe en question, applications sur lesquelles nous n'insisterons pas, et son contenu immédiat, qui se rapporte au domaine dans lequel la mécanique rationnelle est applicable dans la théorie des quanta, nous parlerons dans la suite du principe de la *transformabilité mécanique des états stationnaires*.

Y todavía, un poco más adelante[15]:

> ... elle permet de relier entre eux deux états stationnaires quelconques d'un système atomique par la représentation d'un processus de transformation continu, pendant lequel nous n'abandonnons, à aucun moment, la région des états stationnaires et par suite le champ d'application légitime des lois ordinaires de la mécanique.

Nada que no hubiera dicho en 1918.

Así que podemos afirmar sin miedo a errar que allá por la primavera de 1921 Bohr conservaba intacta su confianza en el principio de transformabilidad mecánica, a pesar de que ya barruntaba nuevos modos de atacar su asignatura pendiente: dar cuenta de la tabla periódica de los elementos.

Tras la consolidación del principio de transformabilidad mecánica —y de la teoría de Bohr en general— muchos fueron los que hicieron uso de él en sus investigaciones cuánticas. No todas las aplicaciones se mantuvieron fieles al espíritu de la teoría de Bohr ni a la idea original de Ehrenfest. Recojo a continuación algunos ejemplos que, a mi entender, ilustran la enorme difusión de la hipótesis de Ehrenfest que sucedió a la intervención de Bohr. La discreta acogida de todas las contribuciones cuánticas anteriores del físico vienés sencillamente no puede compararse con la cantidad de referencias a la hipótesis adiabática posteriores a la publicación de *OQTLS*.

---

[13] BOHR (1921b). En SOLVAY (1923), 228.

[14] *Ibíd.*, 234.

[15] *Ibíd.*, 239.

6.1.1 La hipótesis adiabática como principio fundamental de la teoría cuántica

Empezaré este repaso con una propuesta lanzada desde la Facultad de Física y Astronomía de Jena, de la mano del físico Karl Försterling. No resulta fácil dar con una biografía de este personaje. Y lo cierto es que, al menos en lo que a la hipótesis adiabática se refiere, sus contribuciones apenas tuvieron repercusión. A pesar de ello, no deja de representar un caso digno de mención dada la alta consideración en que, como se verá enseguida, tenía a la hipótesis de Ehrenfest. Éste, por cierto, aludía a él en sus cuadernos de notas en cuanto volvió, ya en los años veinte, sobre la cuestión adiabática (*cfr. Epílogo*).

En 1915, de forma aparentemente independiente de Ehrenfest, Försterling había acudido al teorema de Boltzmann-Clausius-Szily para deducir la ley del desplazamiento y la ley de Stefan-Boltzmann, para cualquier tipo de oscilación[16]. Lo había hecho sin llevar a cabo ningún tipo de tratamiento estadístico, y es que su principal cometido no era otro que el de estirar un poco más la analogía entre las oscilaciones de las redes cristalinas y las oscilaciones electromagnéticas. En 1919, publicó un nuevo trabajo donde reconocía la prioridad de Ehrenfest en la recuperación para la teoría cuántica del citado teorema de Boltzmann y donde declaraba su plena adhesión a la causa adiabática[17]. Parte de esta adhesión venía motivada por la desconfianza con la que veía las reglas de cuantización de Sommerfeld. El que requirieran los añadidos de Epstein y Schwarzschild —para determinar unívocamente el sistema de coordenadas a que estaban referidas— sugería a Försterling que las ideas germinadas al socaire del eminente físico de Munich no podían ser la última palabra. Pero aún llevaba más lejos su crítica, y denunciaba la incompatibilidad de esas reglas de cuantización con la hipótesis adiabática de Ehrenfest.

Lo ilustró considerando un sistema de un grado de libertad, cuya cuantización venía dada por:

$$\int_1^2 q\,dp = mh \qquad (m = 1,2,3,..) \tag{6.1}$$

(los límites 1 y 2 representan puntos fásicos que están fijados por las condiciones iniciales del sistema estudiado). Toda influencia —adiabática, se entiende— que no viole las condiciones cuánticas cumplirá:

---

[16] FÖRSTERLING (1915).
[17] FÖRSTERLING (1919).

$$\delta\int_1^2 qdp = 0 \quad . \tag{6.2}$$

Por otro lado, Boltzmann (antes del nacimiento de la teoría cuántica) había demostrado, a partir de la relación termodinámica

$$\delta Q = \delta E - \delta A$$

(A es el trabajo, E la energía y Q el calor), que[18]

$$\delta Q = \frac{1}{t_2 - t_1}\left[2\delta\int_{t_1}^{t_2} Tdt - \left|q\cdot\delta p\right|_1^2\right] \tag{6.3}$$

(T es la energía cinética). A la vista de (6.2), ya se adivina —según Försterling— que (6.3) no siempre se anulará; y si resulta que δQ no se anula, la transformación no es adiabática. Esto le basta para plantear una disyuntiva: debemos quedarnos o con las reglas de Sommerfeld o con la hipótesis de Ehrenfest. En ningún caso ambos enunciados pueden formar parte de la misma teoría. A pesar de que a la sazón —concede Försterling— todavía hay serias dificultades para definir con precisión qué son los procesos adiabáticos, opina que los años han venido confirmando lo pertinente del uso del teorema de Boltzmann rescatado por Ehrenfest. Con arreglo a esto, trata de generalizar la formulación de Ehrenfest imponiendo que sólo sean permitidos los movimientos adiabáticamente deducibles a partir de otros permitidos. Supone que en el transcurso de dichas transformaciones rigen las leyes de la mecánica y la electrodinámica ordinarias, y busca cómo caracterizar los movimientos que satisfagan la condición de adiabaticidad

$$\delta Q = 0 \quad .$$

Mediante este procedimiento, recupera las condiciones ya conocidas para movimientos periódicos de un grado de libertad y para movimientos multiperiódicos. En este último caso, da incluso con la condición de separabilidad de los sistemas.

Pero la osadía lleva a Försterling a tratar de justificar y fundamentar la regla de Bohr de las frecuencias,

---

[18] Esta fórmula no aparece en el artículo de Försterling; allí encontramos una expresión para más dimensiones.

$$E = h\nu_f - h\nu_i \quad , \tag{6.4}$$

también a partir de la hipótesis adiabática. Para ello considera ahora el caso de una transición en el hidrógeno. Llega a afirmar que su propuesta permite dar cuenta incluso de las desviaciones de esta regla ("violaciones del principio de combinación", las llama) observadas por Sommerfeld.

Cinco años más tarde, y sin que –hasta donde yo sé– estas ideas de Försterling hubieran merecido la atención de sus colegas, éste volvió a abundar en su tesis[19]. En el artículo "Sobre una extensión de la hipótesis adiabática", presenta el siguiente resultado: se obtiene el mismo estado final si se ejerce una modificación adiabática de las órbitas de un átomo mediante la aplicación lenta de un campo magnético, que si se ejerce sobre la radiación emitida por un átomo en ausencia de campo magnético. Försterling plantea la modificación adiabática de la radiación sirviéndose de un espejo totalmente reflectante en movimiento. Para justificar esta equivalencia acude a la teoría de la relatividad especial y a la óptica de los cuerpos en movimiento, de manera que relaciona la radiación modificada adiabáticamente con la radiación emitida por un átomo en movimiento. El que a partir de la relación

$$\frac{E_1}{\nu_1} = \frac{E_2}{\nu_2} \tag{6.5}$$

pueda rededucir el efecto Doppler para ciertos casos, prueba a su entender la eficacia del procedimiento. Försterling admite, sin embargo, que no es capaz de dar cuenta de la polarización de la radiación emitida, pero recuerda que tampoco el uso *canónico* de la hipótesis adiabática permite recuperar lo que se deduce de las reglas de selección de Rubinowicz o del principio de correspondencia de Bohr. Para establecer un vínculo entre la ley de frecuencias —(6.4)— y los procesos adiabáticos, echa mano del principio de correspondencia de Bohr: partiendo de la conexión entre la radiación emitida y los movimientos electrónicos involucrados en la transición descritos clásicamente, trata de evitar que la expresión (6.4) tenga en la teoría el rango de axioma.

No sé de ninguna reacción a esta innovadora aplicación de la hipótesis de Ehrenfest. No es de extrañar que no tuviera buena acogida un intento de deducir la teoría cuántica de principios clásicos de manera pretendidamente rigurosa. En 1919 —y más aún en 1924— la mayoría de los colegas de Försterling debían de ver muchos más problemas en pulir y completar su propuesta que en seguir adelante con la teoría de Bohr-Sommerfeld. La única mención que he encontrado a sus trabajos pertenece a

---

[19] FÖRSTERLING (1924).

Smekal, y está incluida en una detalladísima recensión que éste escribió en 1925 sobre los invariantes adiabáticos, de la que hablaré más adelante (*cfr*. 6.1.7.5)[20]. Smekal se limita a decir que el contenido de esta aportación de Försterling es "discutible".

6.1.2 Cuantizando los movimientos aperiódicos

Smekal también hizo un intento, a su modo, de extender la aplicabilidad de la hipótesis[21]. De hecho, trató de abrir una vía de ampliación del alcance de la teoría cuántica misma para que ésta afectara también a los sistemas no periódicos. No en vano, Smekal era, en esas fechas, el más destacado defensor de las ideas cuánticas en Viena. Acudió para ello a la hipótesis de Ehrenfest, dejando de lado por esta vez las implicaciones estadísticas en las que —recordémoslo— tanto se había interesado.

Según Smekal, sus antecesores habían considerado este asunto a la luz de la convergencia de las series de Fourier con las que se solían representar las soluciones de los problemas no periódicos. Sin embargo, mientras Epstein había concluido que en esos casos sí existía una cuantización precisa, Born y Pauli habían llegado al resultado contrario. Smekal señala que en ninguno de los dos tratamientos se habían tenido en cuenta ni los 'parámetros invariantes' —así es como designa los invariantes adiabáticos— ni la relación del problema con el principio de correspondencia. Ilustra con los sistemas ergódicos la incongruencia que según él se halla en la raíz de la incompatibilidad de los análisis de Pauli y Born, por un lado, y de Epstein, por el otro. Estos sistemas poseen como invariante adiabático las hipersuperficies de energía constante —aquí Smekal cita el trabajo de Krutkow[22]—, y, por lo tanto, según la hipótesis adiabática su caracterización requiere una cuantización precisa. Ahora bien, habida cuenta de que en esos casos la solución de las ecuaciones del movimiento en general no admite un desarrollo de Fourier, según el principio de correspondencia no pueden someterse a cuantización alguna.

Smekal enceta una nueva tentativa basada en un método de Poincaré, con el que trata de buscar una solución general para los movimientos no periódicos a partir de soluciones de carácter multiperiódico, que se apoya en el uso de 'parámetros invariantes'. Básicamente, lo que intenta es romper el vínculo entre cuantización y periodicidad, amén de lograr un entendimiento más hondo de la hipótesis adiabática de Ehrenfest.

---

[20] SMEKAL (1925), 998, nota al pie.

[21] SMEKAL (1922).

[22] KRUTKOW (1918). Smekal también cita dos artículos propios de 1921, que no he consultado, aparecidos en sendas publicaciones de las academias de Viena y Alemania de 1921.

La reciente publicación de los resultados de la experiencia de Stern-Gerlach, y el posterior análisis de Einstein y Ehrenfest (*cfr.* 6.2.1) le permiten expresar mejor su posicionamiento: apuesta por la llamada por Einstein y Ehrenfest “alternativa A” (sin solidarizarse totalmente con lo dicho al respecto por los autores), según la cual los átomos de plata siempre se encuentran en un estado totalmente cuantizado[23]. Smekal opina que, en general, los espectros continuos no son más que espectros con alta densidad de líneas, y extiende sus conclusiones al sistema de los campos cruzados (aplicación simultánea de un campo eléctrico y uno magnético) contradiciendo las predicciones de Bohr.

Este artículo, que se publicó el mes de noviembre de 1922, recibió la desautorización inmediata de Bohr en su primera exposición detallada de su nueva teoría atómica[24]. El rotundo fracaso de las leyes de la mecánica en los intentos de explicar los mecanismos de interacción entre los sistemas atómicos, junto a las previsibles dificultades que surgirían al aplicar el método de Smekal a átomos multielectrónicos, bastaron al danés para desestimar su extensión a movimientos aperiódicos. Smekal respondió en marzo del mismo año con un breve escrito en el que hacía un tímido intento de adaptar su propuesta al nuevo rumbo que ya habían tomado las especulaciones de Bohr[25].

6.1.3 A vueltas con la ley de Planck

La general aceptación de la hipótesis de Ehrenfest también trajo consigo algunas reformulaciones, en términos de invariantes adiabáticos, de resultados establecidos desde hacía varios años. Un breve artículo firmado en octubre de 1922 por Jakob Kunz, investigador del laboratorio de física de la Universidad de Illinois no especializado en teoría cuántica, es un ejemplo de ello[26]. Kunz presentó una deducción de la ley de radiación de Planck basada en la hipótesis adiabática, que enunciaba del siguiente modo[27]:

> We change the state of a mechanical or electromagnetic system, which is quantified, infinitely slowly by introducing gradually an external field of force or by changing the masses or charges of the particles. A new state of motion will result which is again quantified. This is the adiabatic hypothesis, which has been studied specially by P. Ehrenfest.

[23] SMEKAL (1922), 302, nota 3.
[24] BOHR (1924).
[25] SMEKAL (1923).
[26] KUNZ (1923).
[27] *Ibíd.*, 300.

Kunz calcula la energía media de "moléculas u oscilaciones" en una cavidad a temperatura T, con la distribución de Maxwell-Boltzmann,

$$dn = C\,\mathrm{e}^{-\frac{U}{\kappa T}}\,dU \quad , \tag{6.6}$$

pero imponiendo que los osciladores intercambien energía con el medio de forma abrupta, en cantidades de magnitud ε en lugar de dU, obteniendo:

$$\bar{U} = \frac{\varepsilon}{\mathrm{e}^{\frac{\varepsilon}{\kappa T}} - 1} \quad . \tag{6.7}$$

A continuación, apela a la invariancia estadística de los números cuánticos en una compresión adiabática[28]:

> Through the compression we change the temperature from T to T' and the energy ε into ε'; the quantum numbers remain constant.

Así, si antes de la compresión se tiene que

$$\left(\frac{n_s}{N}\right)_1 = \frac{\mathrm{e}^{-\frac{s\varepsilon}{\kappa T}} \cdot \varepsilon}{\sum_{s=0}^{\infty} \mathrm{e}^{-\frac{s\varepsilon}{\kappa T}} \cdot \varepsilon} = \mathrm{e}^{-\frac{s\varepsilon}{\kappa T}}\left(1 - \mathrm{e}^{-\frac{\varepsilon}{\kappa T}}\right) \tag{6.8}$$

(n_s es el número de oscilaciones con energía $s\varepsilon$, s el número cuántico y N el número total de oscilaciones), después se tendrá

$$\left(\frac{n_s}{N}\right)_2 = \mathrm{e}^{-\frac{s\varepsilon'}{\kappa T'}}\left(1 - \mathrm{e}^{-\frac{\varepsilon'}{\kappa T'}}\right) \quad . \tag{6.9}$$

Según la hipótesis de Ehrenfest

$$\left(\frac{n_s}{N}\right)_1 = \left(\frac{n_s}{N}\right)_2 \quad , \tag{6.10}$$

que se satisface si

[28] *Ibíd.*, 301.

$$\frac{\varepsilon}{T}=\frac{\varepsilon'}{T'} \quad . \tag{6.11}$$

A partir de (6.7) y (6.11) resulta

$$\frac{\bar{U}}{\overline{\overline{U'}}}=\frac{\varepsilon}{\varepsilon'} \quad , \tag{6.12}$$

que junto al invariante de la cavidad utilizado por Ehrenfest en 1911,

$$\frac{\overline{U_s}}{\nu_s}=const. \quad , \tag{6.13}$$

proporciona directamente la expresión del quantum $\varepsilon = h\,\nu$. En lo que resta, Kunz sigue el método habitual, acudiendo a la conocida expresión de Rayleigh-Jeans para obtener el número de oscilaciones de frecuencia entre ν y $\nu + d\,\nu$ por unidad de volumen.

No hay duda de que a esta contribución no se le puede atribuir mucha originalidad, pero se me concederá que muestra hasta qué punto los primeros escarceos de Ehrenfest —de 1911— con las transformaciones adiabáticas, se habían convertido ya en meros corolarios de una hipótesis formulada de manera precisa.

6.1.4 El calor específico de los sólidos

Veamos aún otra aplicación de la hipótesis adiabática, esta vez en un ámbito en el que todavía no nos la habíamos encontrado: los sólidos. De 1912 datan los primeros cálculos de calores específicos en los que Debye, por un lado, y Born y von Kármán, por otro, mejoraron la primera aproximación cuántica a este problema que Einstein había llevado a cabo en 1907. En 1921, Born volvió sobre esta cuestión, esta vez en colaboración con uno de sus asistentes en Gotinga, el físico húngaro Imre Brody. Publicaron un trabajo en *Zeitschrift für Physik* en el que calculaban la corrección a altas temperaturas de la ley de Dulong-Petit[29]. Dicha corrección, que consistía en restarle al valor clásico $3R$ un término proporcional a la temperatura (R es la constante de los gases; se entiende que este valor corresponde al calor específico molar), la obtuvieron realizando un tratamiento cuántico. Cierto es que a altas temperaturas estaba totalmente justificado hacer un tratamiento clásico, pero no era menos cierto que —según los autores— también era más complicado.

---

[29] BORN & BRODY (1921).

A esto respondió el vienés Erwin Schrödinger, quien a la sazón, 1922, no se hallaba dedicado plenamente al estudio de la cosa cuántica. En su artículo “Sobre el calor específico de los cuerpos sólidos a altas temperaturas y sobre la cuantización de oscilaciones de amplitud finita”, demostró que en menos de dos páginas era posible obtener el resultado presentado por Born y Brody utilizando la mecánica estadística clásica, y en particular la colectividad canónica[30]. Además —y eso es lo que a nosotros más nos interesa— en una segunda parte rehizo los complicados cálculos cuánticos de Born y Brody simplificando el método mediante una oportuna aplicación de la hipótesis adiabática, siguiendo el hilo de una sugerencia anterior de Bohr. Schrödinger construyó el movimiento perturbado (anarmónico) a partir del no perturbado (armónico) con una transformación infinitamente lenta. Así obtuvo la corrección de Born y Brody a la ley de Dulong-Petit por una tercera vía, nuevamente cuántica, dejando claro que no presentaba sus cálculos como una alternativa excluyente de trabajo de Born y Brody, cuya validez y significación (fundamentada en gran parte en los cálculos perturbativos ideados por el propio Born y Pauli), permanecían –en su opinión– inalterados.

6.1.5 Modelos atómicos

La aceptación de la teoría atómica de Bohr propició el desarrollo de modelos atómicos con los que dar cuenta de los espectros de los elementos en principio más sencillos. Eso ocurrió principalmente tras la publicación de *OQTLS*, obra en la que Bohr había logrado justificar el espectro más simple, el del hidrógeno, y donde había presentado unos fundamentos teóricos que permitían iniciar el asalto al de otros elementos. No olvidemos que ya en 1913 había publicado sus primeras lucubraciones sobre la constitución de la molécula H_2 al tiempo que argumentaba en favor de la inexistencia de moléculas de helio. También Sommerfeld, antes de la publicación de *OQTLS*, y utilizando su propia teoría de la dispersión —construida sobre el modelo atómico de Bohr—, quiso obtener información de la estructura íntima de las moléculas, especialmente de las de hidrógeno, oxígeno y nitrógeno (*cfr*. 5.5.2).

En la primera carta que Bohr escribió a Ehrenfest, le explicaba[31]:

> … the condition of the continuous transformability of motion in the stationary states may be considered as a direct consequence of the necessary stability of these states…

---

[30] SCHRÖDINGER (1922).

[31] Borrador de carta de Bohr a Ehrenfest, 18 de mayo, 1918. En NIELSEN (1976), 11-12.

Para Bohr, la estabilidad de los estados cuánticos exigía que las transformaciones continuas no modificaran esencialmente el estado del movimiento. Pero ello tampoco quería decir que la teoría proporcionara un criterio claro de estabilidad. Veamos, por ejemplo, lo que a este respecto le escribía el danés a Ladenburg en 1920[32]:

> With regard to your question as to my views about the constitution of the atoms of the elements, I must confess that I do not consider any conception sufficiently assured as yet to make it possible to take a definite standpoint. In any case, the considerations in my first papers, as far as this point is concerned, should only be regarded as a tentative orientation.

La cuarta parte de *OQTLS*, dedicada a la constitución de los átomos y las moléculas, nunca llegó a publicarse. Hacia finales de 1920, Bohr empezó a pensar en nuevos modos de abordar este asunto, pero, principalmente a causa de los achaques que sufrió a lo largo de 1921, no acabó de darles forma acabada hasta el verano de 1922[33]. Al año siguiente, 1923, Bohr presentó una nueva teoría atómica en la que dejaba atrás las órbitas anulares coplanares, características de su *primera* teoría, de 1913. En esta reelaboración, la hipótesis adiabática perdió su sentido originario. Es el primer aviso serio de su futura desaparición (*cfr*. 6.2.2).

Pero, antes de eso, otros físicos trataron de construir, más o menos sobre la base de los postulados de *OQTLS*, modelos simples en los que las transformaciones lentas tuvieron una presencia digna de ser reseñada. Éstas, en general, tenían la función de garantizar la estabilidad de esas imaginerías atómicas. Lo que se prescribía era que las variaciones infinitesimales de las condiciones externas —infinitamente lentas comparadas con los periodos propios de los sistemas considerados— no podían modificar esencialmente el tipo de movimiento de los electrones alrededor del núcleo, y, por lo tanto, no podían provocar emisión ni absorción de radiación. ¿Cuándo estará un átomo en un estado estable? Cuando pueda permanecer en él indefinidamente, o sea, cuando no tenga por qué emitir ni absorber radiación. El método más habitual de construcción consistía en partir de una configuración estable dada por conocida (como por ejemplo, el átomo de hidrógeno) e irle añadiendo las partículas necesarias a base de procesos infinitamente lentos. Si no era posible construir un sistema de este modo, se consideraba inestable. Repasaré brevemente los ensayos que he encontrado.

La primera tentativa elaborada la presentó en 1920 Alfred Landé[34]. Su propuesta atañía al helio, elemento que Bohr y Kramers llevaban investigando mucho

---

[32] Carta de Bohr a Ladenburg, 16 de julio, 1920. En NIELSEN (1977), 4.
[33] Véase NIELSEN (1977), 3-22.
[34] LANDÉ (1920).

tiempo sin obtener resultados satisfactorios. Landé logró justificar en buena medida por qué se veían dos series espectrales, que correspondían a lo que por entonces se denominó orto y parahelio. Antes, en marzo de 1919, él mismo había presentado un primer intento en el que trataba de recuperar dicho espectro utilizando el cálculo de perturbaciones desarrollado por Debye para estudiar la molécula de hidrógeno[35]. En este trabajo halló varias órbitas compatibles con su planteamiento, y se sirvió de la hipótesis adiabática para desestimar algunas de ellas: sólo admitía las órbitas perturbadas que podían conectarse adiabáticamente con la órbita del mismo sistema sin perturbar. En julio del mismo año envió a la revista de la Sociedad Alemana de Física otro trabajo en el que proponía un nuevo método –que denominaba adiabático– para cuantizar sistemas electrónicos perturbados; prometía, además, presentar en breve una aplicación al caso del átomo de helio[36]. Landé afirmaba que Paul Scherrer había sido el primero en aplicar, en su tesis doctoral, leída en Gotinga en 1916, el método adiabático al estudio de la dinámica atómica[37].

La idea básica de lo expuesto por Landé consiste en cuantizar el estado no perturbado y conectarlo con el perturbado pasando siempre por estados de equilibrio (mecánico). Así, un sistema formado por dos anillos electrónicos (de radio r y R) centrados en un núcleo, puede construirse a partir de los estados no perturbados con un sólo electrón con órbita r_0 o R_0 (radios de las órbitas menor y mayor, sin perturbar), pasando exclusivamente por estados de equilibrio. Analizando este proceso se pueden obtener las energías del sistema perturbado, pues la energía total de éste es igual a la energía del sistema originario más el trabajo realizado para introducir el segundo electrón. Esta información es muy valiosa, ya que son precisamente las energías de los distintos estados estacionarios lo que puede cotejarse con los datos de las observaciones espectrales. Landé considera también casos con más anillos electrónicos, comparando las energías obtenidas para el sistema de dos órbitas coplanares con una expresión recientemente presentada por Sommerfeld. La coincidencia es plena en el primer término de la corrección, pero no en el siguiente. Esto, a ojos de Landé, no significa necesariamente que su estimación sea la incorrecta.

Fue al mes siguiente cuando Landé envió a publicar el cálculo de perturbaciones exacto para el caso del helio a que me refería más arriba, y donde aparecía una aplicación de su método adiabático, en parte refinado, en parte corregido[38]. Así como

---

[35] LANDÉ (1919a).
[36] LANDÉ (1919b).
[37] *Ibíd.*, 578, nota al pie 2. La tesis de Scherrer llevaba por título “La dispersión de la rotación del hidrógeno”.
[38] LANDÉ (1920).

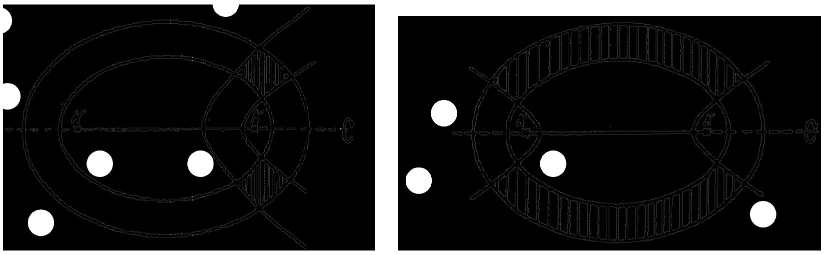
anteriormente había obtenido varias series, en esta ocasión tan sólo obtuvo dos, que asoció al orto y al parahelio.

Estas contribuciones de Landé estaban en gran parte diseñadas a partir del modelo atómico planetario de Bohr de 1913. Pero no tardaron en aparecer propuestas que abandonaban esta vía. Ello ocurrió con uno de los sistemas que, a priori, había de ser de los más simples: el ión de la molécula de hidrógeno, H_2^+. A este asunto dedicó su tesis —tesis que Sommerfeld dirigió— Wolfgang Pauli. En marzo de 1922, y habiendo trabajado ya junto a Born en Gotinga, Pauli envió a publicar a *Annalen* una versión mejorada y ampliada de sus conclusiones[39]. Allí podemos ver que, aparte de las orbitas que denomina prohibidas —aquellas en las que el electrón puede acercarse arbitrariamente al núcleo—, Pauli ha construido tres clases de órbitas posibles independientes, caracterizadas por su posición relativa a la superficie perpendicular a la línea que une los dos núcleos, y que se encuentra en el punto medio (*cfr. fig.* 6.1). La primera clase de órbitas están sobre esa superficie, la segunda, simétricamente respecto a ella, y la tercera, asimétricamente. Para escoger una de las tres posibilidades, hace falta un criterio de estabilidad que el mismo Pauli propone. Requiere que las influencias externas pequeñas no produzcan efectos duraderos en las órbitas; en un estado estable, cuando las influencias desaparezcan, deben desaparecer también las perturbaciones que han provocado. Extiende así la validez de las leyes de la mecánica ordinaria a variaciones de las condiciones iniciales (posiciones y velocidades) que originan órbitas infinitamente cercanas a las originales. No cree que su criterio difiera demasiado de lo defendido por Bohr en el momento de imprimirse este artículo, pero sí de sus anteriores planteamientos (se remonta a 1913). La propuesta de Pauli extiende la condición de estabilidad a todo estado al que cualquier tipo de transformación infinitamente lenta deje invariable, cuánticamente hablando. Esos estados son los “dinámicamente estables”, en contraposición, por ejemplo, a los “energéticamente estables” (aquellos cuya energía es inferior a la del sistema disgregado). Según Pauli, su criterio está más de acuerdo con la hipótesis adiabática que los utilizados anteriormente.

Con estos argumentos, Pauli desestima la primera clase de órbitas y defiende la estabilidad de las de la segunda. En cuanto a la tercera, no logra dar con una respuesta conclusiva. Obtuvo así un valor de la energía de ionización que discrepaba notoriamente del medido en el laboratorio, pero la poca fiabilidad de este último no le llevó a dar por fracasado su intento.

---

39 PAULI (1922).



(a) (b)

Fig. 6.1. Esquemas presentados por Pauli para dos de los tres tipos de órbitas permitidas para el ión de hidrógeno: las asimétricas, (a), y las simétricas, (b), respecto a la superficie perpendicular al eje z —línea de unión entre los dos núcleos K— y equidistante de ambos. Estas figuras deben entenderse como secciones de un elipsoide de revolución que se construye rotando el plano del dibujo alrededor del susodicho eje z. La órbita del electrón cubre densamente la zona rayada.

También Werner Heisenberg, uno de los estudiantes que coincidió en Munich con Pauli, hizo su aportación a las modelaciones atómicas, dedicando algunos de sus primeros esfuerzos en el mundo de la física a estudiar uno de los problemas más peliagudos del momento: el efecto Zeeman anómalo[40]. Su objetivo, cómo no, era deducir teóricamente ciertas regularidades empíricas, como por ejemplo la consabida aparición de multipletes varios en las mirillas de los espectrógrafos. No me refiero aquí a Heisenberg porque hiciera uso de la hipótesis adiabática en su publicación —cosa que no hizo—, sino porque apeló a ella al responder a alguna de las objeciones que precisamente su amigo Pauli le había espetado. En la correspondencia entre ambos, he hallado un pasaje en el que Heisenberg argumenta que cierto movimiento —una precesión problemática que Pauli tilda de inestable— puede obtenerse mediante la introducción lenta de un campo externo[41]. Con las transformaciones infinitamente lentas, Heisenberg construye también una rotación adicional que, junto a la precesión, le permite justificar la prohibición de ciertas líneas y la aparición de algunos desplazamientos que hasta entonces se le escapaban a la teoría cuántica.

Sin embargo, si alguna crítica recibió el modelo de Heisenberg fue precisamente su falta de fidelidad a los principios fundamentales[42]. Cierto es que Heisenberg había dado buena cuenta del efecto Zeeman anómalo, pero lo había hecho retocando las

[40] HEISENBERG (1922).
[41] Carta de Heisenberg a Pauli, 25 de noviembre, 1921. En PAULI (1979), 45.
[42] Véase CASSIDY (1979), 215-223.

reglas cuánticas de Sommerfeld, las leyes de radiación clásicas y algunas reglas de selección. Obtuvo así un éxito a costa de minar los pilares del ya de por sí inestable edificio cuántico, y eso sin ni siquiera presentar los planos de unos nuevos cimientos. El mismo Bohr se encargó de condenar esta intentona por la violación que implicaba de los principios relativos a las aplicaciones estadísticas de la teoría. En el modelo de Heisenberg (y también en otras intervenciones de Landé dedicadas a explicar el mismo fenómeno) la añadidura de un nuevo electrón al sistema podía variar de manera discontinua el peso estadístico de los estados atómicos, vulnerando así una de las prescripciones estadísticas derivadas del principio de transformabilidad mecánica. De modo que la hipótesis de Ehrenfest también fue esgrimida por Bohr en contra de la plausibilidad de este modelo. Reparemos en que esta objeción ya no se apoyaba en la aplicabilidad de las leyes de la mecánica, sino que sólo tenía como objetivo salvaguardar la continuidad de los pesos estadísticos en los procesos de construcción de átomos y moléculas.

En 1922, Arnold Eucken presentó su propuesta para la molécula de hidrógeno, confeccionada a partir de dos núcleos y dos electrones. Los primeros rotaban alrededor de un centro de fuerzas, mientras que los segundos realizaban un movimiento oscilatorio sobre una línea recta entre los dos núcleos[43]. Su publicación provocó la inmediata intervención de Born, quien en una carta publicada en *Naturwissenschaften* (la misma revista en que Eucken expuso su modelo) protestó enérgicamente[44]. Reclamaba un respeto por los principios fundamentales de la teoría cuántica, y especialmente por el principio adiabático; según él, ya se habían quedado definitivamente atrás los días en los que no había más remedio que admitir especulaciones sin fundamento. Apoyándose en parte en su trabajo dedicado a la teoría de perturbaciones (escrito con Pauli), Born defendió que el principio adiabático introducía requisitos ineludibles en la construcción de cualquier modelo atómico[45]. En el caso de la molécula de hidrógeno, la constitución podía pensarse a partir de dos átomos de hidrógeno que iban acercándose progresivamente y cuyas órbitas electrónicas podían tener orientaciones iguales o distintas. Se trataba de un sistema acoplado que podía estudiarse fácilmente mediante el método perturbativo. Born afirma que hay cuatro tipos de órbitas con propiedades periódicas sencillas, según los electrones estén en lugares análogos o —en este sentido— contrarios, y según los planos de las órbitas formen ángulos iguales o inversos respecto a la línea de unión entre los núcleos (*cfr. fig.* 6.2). Con arreglo al principio adiabático acaba desestimando tres,

---

43 EUCKEN (1922).
44 BORN (1922).
45 BORN & PAULI (1922).

quedando así determinando por exclusión el único estable: dos electrones moviéndose en órbitas no paralelas y en posiciones de giro análogas (determina también el ángulo −60 grados− entre la normal al plano orbital y la línea de unión entre núcleos). La carta de Born finaliza así[46]:

> Creo entonces que debe considerarse el modelo aquí deducido a partir de los principios de la teoría cuántica como el probablemente correcto mientras el cálculo detallado más preciso no conduzca a contradicciones con la experiencia. Por el contrario, el modelo presentado por Eucken contradice el requisito de que la molécula pueda construirse a partir de los átomos por una vía adiabática y es por ello perfectamente rechazable.

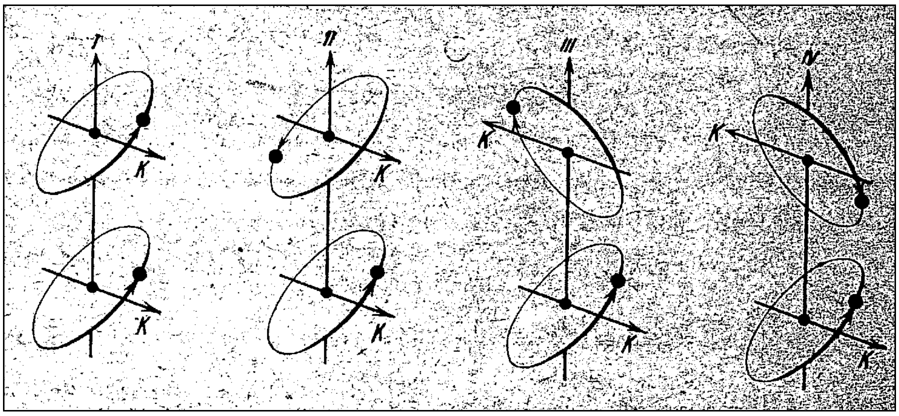


Fig. 6.2. Esquemas presentados por Born de los cuatro tipos de órbitas con propiedades periódicas sencillas que considera posibles para la molécula de hidrógeno. El caso III es, según él, el único que se ajusta al principio adiabático.

En 1923 una profunda crisis, provocada principalmente por el fracaso estrepitoso de las explicaciones del espectro del helio, fustigó a los investigadores cuánticos. El artículo de Kramers "Sobre el modelo del átomo de helio" representó la constatación de ese fiasco, pues el cálculo preciso de la energía de ionización que contenía (cuyo valor era muy parecido al publicado el mismo año por el físico norteamericano John H. van Vleck) difería claramente del que se deducía de las observaciones. En el artículo de Kramers de 1923 (que era la primera publicación de la investigación que había iniciado sobre este tema con Bohr en 1916) hay también una

[46] BORN (1922), 678.

aplicación de la hipótesis de Ehrenfest[47]. El autor se sirve de las transformaciones adiabáticas para calcular la energía de los estados estacionarios y para justificar la aproximación que le permite despreciar la interacción coulombiana entre los dos electrones. Según Kramers, la relevancia de esa interacción comparada con la atracción nuclear oscila, en el caso del helio, entre el 12,5 y el 50 por ciento. Por ello, la estabilidad de un modelo calculado despreciando dicho efecto podía quedar un poco en entredicho. Kramers conecta entonces adiabáticamente un estado en el que la interacción entre electrones es despreciable (carga nuclear mucho mayor) con otro en el que no lo es (carga nuclear del mismo orden de magnitud que el electrón). La posibilidad de concebir este proceso –variación de la carga nuclear– garantiza que los estados finales obtenidos sean permitidos. Sin embargo, en sus cálculos, Kramers prefiere considerar un sistema en el que no varía la carga nuclear, y para ello multiplica el término correspondiente a la interacción entre electrones por un factor λ, cuyo valor puede ser modificado lentamente. De nuevo, y siempre según el principio de Ehrenfest, esta forma de resolver el problema asegura que por intensa que sea la interacción, la estructura atómica de niveles calculada será la *correcta*.

6.1.6 De métodos y demostraciones

La demostración de Burgers de la invariancia adiabática de las integrales fásicas y de las variables de acción no podía darse —como él mismo reconoció— por acabada, pues no se esquivaba el problema de la degeneración sólo con prohibir que en los estados inicial y final hubiera relaciones de conmensurabilidad. En 1925, casi simultáneamente, Dirac desde Cambridge y von Laue desde Berlín, presentaron demostraciones más completas que las del holandés, demostraciones que, en general, se vieron como definitivas.

Antes de eso, y a ese mismo nivel formal, hubo contribuciones que no deben considerarse tanto aplicaciones de la hipótesis adiabática como intentos de dotarla de un trasfondo matemático consistente. La primera de ellas vino de Petersburgo.

6.1.6.1 El método de Krutkow (II)

Ajeno a buena parte de las novedades que se sucedían en los principales centros de investigación europeos, Krutkow —aún sin poder salir de su país— quiso dar continuidad a su trabajo sobre los invariantes adiabáticos, y que resumí en el capítulo

---

[47] KRAMERS (1923), 314, 327-328 y 340.

anterior (*cfr*. 5.4.3)[48]. En verano de 1920, Joffé, haciendo un rápido repaso de la situación de sus colegas rusos, dejó constancia de que, en efecto, por aquellos días Krutkow se dedicaba a cuantizar el átomo "celosamente"[49].

Esta nueva contribución está dedicada básicamente a determinar qué invariantes adiabáticos son los "esenciales", es decir, a qué invariantes adiabáticos, de entre todos los posibles, debe aplicarse la cuantización. En ella, Krutkow demuestra la compatibilidad de la hipótesis adiabática con la generalización de la hipótesis cuántica presentada por Planck en 1916[50]. Su planteamiento se apoya en el uso de la función "densidad de probabilidad" $\rho(p_i, q_i, t)$, tan habitual en mecánica estadística, y que debe cumplir la "ecuación fundamental de la mecánica estadística", hoy conocida como 'teorema de Liouville':

$$\frac{d\rho}{dt}=\frac{\partial\rho}{\partial t}+\sum_{i=1}^{n}\left(\frac{\partial\rho}{\partial p_i}\dot{p}_i+\frac{\partial\rho}{\partial q_i}\dot{q}_i\right)=0 \quad . \tag{6.14}$$

Krutkow remite a su anterior trabajo, y en particular a la transformación canónica generada por la función característica de Hamilton en la que todas las coordenadas α_i son cíclicas y el hamiltoniano transformado es igual a la energía α_1. Recupera las ecuaciones del problema "herpoparamétrico" (problema en el que se varía lentamente el parámetro externo a) y escribe, teniendo en cuenta todo esto, una ecuación fundamental para la densidad ρ en una variación de a en términos de las nuevas coordenadas. Krutkow demuestra, después de haber realizado los consabidos promedios temporales (que sustituye por promedios numéricos) sobre el espacio fásico de las nuevas coordenadas, que el número de invariantes adiabáticos esenciales de un sistema es igual al número de magnitudes de las que depende ρ. Así, si el hamiltoniano no depende explícitamente del tiempo, el número de invariantes adiabáticos esenciales será $2n-1$, que es el número de integrales del movimiento.

Para ilustrar parte de estas cuestiones presenta una tabla en la que compara las distintas propiedades de un sistema ergódico y un movimiento multiperiódico no degenerado (*cfr*. tabla 6.1). Según Krutkow, en los movimientos degenerados el número de invariantes adiabáticos esenciales supera el número de grados de libertad, y deja para posteriores trabajos la discusión de si es o no pertinente cuantizarlos todos.

No parece que este trabajo aporte novedades relevantes, y seguramente por eso se publicó sólo en *Proceedings* (desconozco si Ehrenfest lo envió a alguna otra revista).

---

[48] El nuevo trabajo es: KRUTKOW (1920). El antiguo, KRUTKOW (1919).

[49] Carta de Joffé a Ehrenfest, 18 de junio, 1920. En MOSKOVCHENKO & FRENKEL (1990), 274.

[50] PLANCK (1916).

El propio Krutkow es consciente de que su aportación no cambia demasiado el estado de la cuestión[51]:

> I am fully conscious of the fact, that by the above considerations the difficulties which still beset the theory of quanta are in no way removed, but only shifted. Still it seems to me that even the possibility of such displacement deserves attention. Moreover I expect that in special cases the general theory tentatively sketched out here may be found useful.

Tabla 6.1

Resultados de Krutkow para sistemas ergódicos y movimientos multiperiódicos.

	Sistema Ergódico	Movimiento Multiperiódico
Integrales esenciales	$H=\alpha_1$	$H_1=\alpha_1, H_2=\alpha_2, \dots, H_n=\alpha_n$
Densidad	$\rho=\rho(\alpha_1, a)$	$\rho=\rho(\alpha_1, \dots, \alpha_n; a)$
Invariantes adiabáticos esenciales	$V=\int \cdots \int_{H\leq\alpha_1} dp_1 \cdots dq_n$	$v_j=\int_0 p_j dq_j \qquad (i=1,2,\dots,n)$
Densidad	$\rho=\rho(V)$	$\rho=\rho(v_1, v_2, \dots, v_n)$

Tres años más tarde, Krutkow presentó junto a Vladimir Fock el cálculo exacto de un invariante adiabático en un caso particular: el péndulo de Rayleigh, esto es, el *célebre* péndulo cuya longitud se modifica lentamente durante las oscilaciones[52]. Este problema —tantas veces citado desde que Lorentz lo planteara en el primer congreso Solvay— había sido resuelto como mínimo de cuatro formas distintas:

(i) El cálculo original de Lord Rayleigh,
(ii y iii) el cálculo general de la invariancia adiabática de las integrales fásicas, basado en los desarrollos y demostraciones de Burgers y del propio Krutkow,

[51] KRUTKOW (1920), 837.
[52] KRUTKOW & FOCK (1923).

(iv) el cálculo basado en el principio variacional

$$\delta \int_{t_0}^{t_0+\tau} 2T dt = 0 \quad , \tag{6.15}$$

propuesto por Ehrenfest.

Krutkow y Fock presentaron una quinta prueba que no contenía un defecto que sí tenían las tres primeras citadas (la cuarta sencillamente seguía un proceder ajeno al mismo): en ella no se utilizaba la aproximación que permitía introducir la lentitud del proceso para solucionar la ecuación del movimiento. Así, los autores no se sirven del hecho de que la variación del parámetro sea lenta hasta después de haber resuelto exactamente la susodicha ecuación. Acometen la tarea de solucionar el problema de manera exacta permitiéndose restringir su estudio, eso sí, a oscilaciones de pequeña amplitud. Ello condiciona a su vez la magnitud del acortamiento (o elongación) de la longitud pendular λ, pero, dado que la transformación tiene lugar de manera lenta, no representa un grave problema (la relación entre la amplitud de las oscilaciones y la variación de la longitud siempre será mucho mayor que la unidad). Krutkow y Fock imponen también que la velocidad α del proceso sea constante:

$$\lambda = l - \alpha t \tag{6.16}$$

(l es la longitud del péndulo en el instante inicial $t=0$). Sin introducir más aproximaciones obtienen las ecuaciones del movimiento para el ángulo que forman la vertical y la cuerda que soporta la masa. Una vez resuelto el problema, obtienen el conocido invariante E/ν, y, sin mediar comentario alguno, dan por finalizado un trabajo que de esta manera queda prácticamente convertido en la resolución de un ejercicio matemático.

Esencialmente matemática fue también una especie de extensión de este cálculo que apareció en abril de 1924 en *Mathematische Annalen*, firmada por Hellmuth Kneser, bajo el título “La invariancia adiabática de la integral de fase para un grado de libertad”[53]. Utilizando las variables de acción y ángulo, Kneser demostró en este artículo la invariancia adiabática de la acción para un sistema de un grado de libertad, independientemente de que la variación del parámetro modificado adiabáticamente fuera o no constante. Aunque no descartó una posible generalización a sistemas con más grados de libertad, columbraba dificultades —inexistentes en el caso unidimensional— que tenían que ver con el siempre escurridizo problema de la degeneración.

---

[53] KNESER (1924).

6.1.6.2 Depurando la demostración de Burgers

Antes de pasar definitivamente a las demostraciones de Dirac y von Laue, dejaré constancia de la fugaz intervención del físico italiano Erico Fermi en la cuestión adiabática. Y es que durante su estancia en Gotinga como ayudante de Born, en el semestre de invierno del curso 1923-24 —estancia que, por cierto, vino seguida de otra en Leiden—, escribió dos breves trabajos sobre los invariantes adiabáticos, que se publicaron en la revista italiana *Nuovo Cimento*. Ninguno de ellos constituye una contribución relevante, y sólo nos interesan porque si de algo son síntoma es del creciente interés de Born por la hipótesis de Ehrenfest.

En febrero de 1923 Fermi firmó el primero de esos breves escritos, dedicado a la hipótesis adiabática y a los sistemas que no admiten coordenadas angulares[54]. La formulación de Fermi del "principio de los adiabáticos" es la siguiente[55]:

> Supponianmo che in un sistema meccanico, le forze oppure i vincoli vengano continuamente modificati in funzione del tempo ma lentissimamente in confronto ai periodi proprii del sistema, ossia, secondo l'expressione di Ehrenfest, adiabaticamente; il principio delle adiabatiche afferma che, se inizialmente il sistema si trovava in un'orbita quantisticamente privilegiata, esso vi si troverà anche alla fina della transformazione.

Aunque tanto el estado inicial de una transformación adiabática como el final admitan coordenadas de acción y ángulo, las variables de acción dejarán de ser invariantes adiabáticos si existe algún estado intermedio que no las admita. Fermi observa que este resultado no es más que una consecuencia de lo postulado por Bohr: sólo pueden cuantizarse los movimientos multiperiódicos, y, por tanto, si un estado intermedio no puede cuantizarse rigurosamente (puesto que no admite coordenadas angulares) esa imposibilidad acaba transfiriéndose al estado final.

En abril del mismo año, y residiendo todavía en Gotinga, Fermi concluyó otro trabajo en el que defendía la necesidad de ampliar el radio de acción del principio de Ehrenfest, pues según él su aplicación a sistemas atómicos complejos en general fracasaba[56]. Estos problemas no podían atacarse con coordenadas angulares, por lo que el principio adiabático resultaba ahí infuctuoso. Fermi elucubra una posible vía de extensión, rescatando investigaciones que él mismo había realizado anteriormente con éxito en el campo de la física estadística. Demuestra que, salvo en algunas excepciones,

---

[54] FERMI (1923a).
[55] *Ibíd.* En FERMI (1962), vol. 1, 88.
[56] FERMI (1923b).

no debe descartarse una generalización a sistemas quasi-ergódicos (aquellos cuya trayectoria fásica pasa infinitamente cerca de cualquier punto de la hipersuperficie de energía constante). Para ello, Fermi estudia transformaciones en las que interviene más de un parámetro, y caracteriza la aplicabilidad del principio de Ehrenfest considerando pertinentes sólo transformaciones en las que el proceso empleado no deja huella en el movimiento final del sistema (o sea, en las que los valores finales de las integrales del movimiento no dependen de la ruta seguida).

Muy distinto es el caso del también joven Dirac, autor en 1924 de una demostración de la invariancia de las integrales fásicas que superaba con creces el alcance de la de Burgers[57]. Estudiante de Bristol, en 1923 se trasladó a Cambridge con el deseo de estudiar la flamante teoría de la relatividad general. Pero las circunstancias hicieron que inicialmente sus investigaciones fueran tuteladas por Fowler, especialista en mecánica estadística y teoría cuántica; aún así, su gran habilidad matemática le permitió profundizar precisamente en los aspectos relativistas de la teoría cuántica. Los apuntes conservados de las clases que impartía Fowler en Cambridge en aquellos años, tomados por Llewellyn H. Thomas y el propio Dirac, muestran que aquél reservaba un lugar privilegiado, muy al estilo de Bohr, a la hipótesis adiabática de Ehrenfest[58]. Puede leerse, por ejemplo, en unos apuntes sobre mecánica estadística del curso 1922-23[59]:

> Ehrenfest showed that if a weight, I say, were attached to a definite quantum state of a particular system, and the system were altered by a slow process of variation of parameters corresponding to a slow change in the experimental field acting on it, then the weight must remain unaltered unless it is admitted that the second law of thermodynamics breaks down.

Pero, al parecer, fue Charles G. Darwin quien, a instancias de Fowler, sugirió a Dirac que se iniciara en la cuestión de los invariantes adiabáticos, y más concretamente en la cuantización de los sistemas degenerados; en definitiva, él fue quien instigó a la joven promesa a que mejorara la demostración Burgers[60]. Darwin estaba especialmente interesado en esta cuestión desde que en 1922 había iniciado junto a Fowler la importante tarea de idear un método para calcular la función de partición que unificara el tratamiento estadístico de los sistemas cuánticos y clásicos. Según explicaba el propio

---

[57] DIRAC (1925).

[58] Véanse, por ejemplo, los apuntes de L.H. Thomas tomados en las clases de Fowler: "The quantum theory of spectra" (1923-24) o "Thermodynamical and statistical mechanics" (1922-1923). En *AHQP*, microf. AHQP-5.

[59] Apuntes de L.H. Thomas, "Thermodynamical and statistical mechanics". En *ibíd.*

[60] Véase DARRIGOL (1992), 304-306. Cartas de Darwin a Dirac, finales de 1924, y 19 de enero, 1925. En *AHQP*, microf. AHQP-36, section 7.

Dirac años después, la idea no le disgustó, pues sentía especial predilección por el "principio de Ehrenfest"[61]:

> I'd say that what the Copenhagen people think is correct by definition, and probably I didn't fully appreciate the Correspondence Principle (...) I didn't fully appreciate it because it didn't have the kind of precision which I like to have (...) The adiabatic principle was more definite to me that the Correspondence Principle because it did give some precise equations.

En su primera contribución a esta cuestión, Dirac consiguió dar con una condición para la invariancia adiabática de las variables de acción que se cumplía en prácticamente todos los casos en que se había supuesto[62]. Este es el enunciado que daba a la hipótesis de Ehrenfest[63]:

> The postulate of the existence of stationary states in multiply periodic dynamical systems requires that if the condition of such a system, when quantised, is changed in any way by the application of an external field or by the alteration of one of the internal constraints, the new state of the system must also be correctly quantised. It follows that the laws of classical mechanics cannot in general be true, even approximately, during the transition. There is one kind of change, however, during which one may expect the classical laws to hold, namely, the so-called adiabatic change, which takes place infinitely slowly and regularly, so that *the system practically remains multiply periodic* all the time. In this case the quantum numbers cannot change, and it should be possible to deduce from the classical laws that the quantum integrals remain invariant.

La condición de imposible cumplimiento a lo largo de toda la transformación no es otra que la prohibición de que se dé alguna relación de conmensurabilidad durante un proceso adiabático. En efecto, las distintas frecuencias —variables angulares ω_r— a lo largo de la transformación pasan por un sinfín de valores, que en algún instante satisfacen relaciones del tipo

$$\sum_k m_k \omega_k = 0 \qquad (m_k \text{ son números enteros}). \tag{6.17}$$

[61] Entrevista de Kuhn a Dirac, 10 de mayo, 1963. Trascripción en *AHQP*, microf. AHQP/OHI-2.
[62] DIRAC (1925).
[63] *Ibíd.* En DIRAC (1995), 39. Cursivas mías.

Tras reescribir los resultados de Burgers en su propio formalismo, Dirac deduce las que denomina "exact equations of adiabatic motions", que no son sino las ecuaciones del movimiento en términos de las variables de acción y ángulo, sin haber efectuado todavía ninguna transformación. Halla unas condiciones suficientes para que se dé la invariancia adiabática, cuya comprobación no requiere que se integren las ecuaciones del movimiento. No obstante, esas condiciones resultan ser prácticamente inaplicables en un caso general con *n* grados de libertad. Sí lo son −según Dirac− en todos los casos habitualmente tratados en teoría cuántica. Ejemplifica su aplicación con un sistema bidimensional. Según lo dicho, las variables de acción seguirán siendo en general invariantes adiabáticos si el sistema pasa por un punto singular, a menos que se cumpla una relación del tipo:

$$\frac{\omega_1}{\omega_2} = \frac{\partial \omega_1 / \partial a}{\partial \omega_2 / \partial a} \tag{6.18}$$

(ω_1 y ω_2 son las dos variables de ángulo correspondientes a las variables de acción cuantizadas y a el parámetro de variación lenta). La invariancia permanecerá si no se dan ni relaciones de conmensurabilidad (6.17) ni relaciones del tipo (6.18). Dirac interpreta esta condición como la caracterización de un paso *fugaz* por el punto singular.

No acabaron ahí las investigaciones de Dirac sobre el asunto adiabático. En algunas de sus cartas y manuscritos puede verse cómo trató la cuestión de la invariancia de los pesos estadísticos de los estados estacionarios en el caso degenerado[64]. También publicó otro artículo, centrado esta vez en la aplicación de la hipótesis adiabática a sistemas con campos magnéticos variables[65]. Dado que la prueba de la invariancia adiabática de las reglas cuánticas de un sistema multiperiódico suponía la validez de las ecuaciones de Hamilton durante la transición (debiéndose además mantener idéntico el hamiltoniano o variar sólo con términos que se anulasen cuando se anulara $\dot{a}$), el que hubiera fuerzas dependientes de la velocidad –como es el caso en que hay una partícula cargada moviéndose en un campo magnético– aparentemente podía ponerla en cuestión. Dirac considera la aparición de un campo eléctrico inducido por un campo magnético variable, y en pocas páginas demuestra que, en ese caso, las condiciones cuánticas también poseen la propiedad de invariancia adiabática. Esta era la primera vez que se demostraba con rigor la invariancia

[64] Véase DARRIGOL (1992), 306.
[65] DIRAC (1926).

adiabática de las integrales fásicas de un sistema sometido a la aparición infinitamente lenta de un campo magnético.

En febrero de 1925 se recibió en *Annalen* un trabajo de Max von Laue —titulado “Sobre el principio de transformabilidad mecánica (hipótesis adiabática)”— en el que se eliminaban también de forma prácticamente definitiva las graves deficiencias que ponían bajo sospecha el valor de las demostraciones de Burgers[66]. Von Laue, de manera independiente de Dirac —la demostración del inglés se publicó en abril—, presentó una nueva prueba del principio de transformabilidad mecánica que incluía la mayoría de las excepciones de las demostraciones anteriores. Eliminaba, por ejemplo, la restricción de la constancia de la variación del parámetro externo a.

Llegó también a la importante conclusión de que, aún dándose una relación del tipo (6.17), se mantendría la invariancia adiabática de la variable de acción siempre que pudiera desarrollarse

$$\sum_k m_k \omega_k \tag{6.19}$$

en serie de potencias positivas de $(a-a_0)$ alrededor de a_0, siendo a_0 el valor del parámetro para el que hay degeneración. Al final de su trabajo mostraba la consistencia de sus resultados acudiendo a otros ya conocidos, tanto para casos en los que se mantenía la invariancia, como para casos en que no era así. Considera, entre otras, la transición del oscilador bidimensional anisótropo a isótropo, y la de la molécula diatómica vibrante a oscilante, expuesta por Ehrenfest en más de una ocasión.

En noviembre de 1925 se publicó una reseña en *Physikalische Berichte* en la que se confrontaban los trabajos de von Laue y Dirac, llegando el autor a la conclusión de que si bien podían considerarse equivalentes, la contribución de aquél era mucho más clara y sencilla que la de éste[67]. No valoraba el hecho de que las condiciones halladas por Dirac no requerían la integración de las ecuaciones del movimiento. Más allá de la comparación, parece fuera de toda duda que ambos trabajos representaron una solución bastante completa de los problemas con que se había topado Burgers.

Todavía hubo un nuevo intento de dejar la cuestión más zanjada si cabe, en los últimos meses de 1925, cuando Heisenberg ya había puesto negro sobre blanco la mecánica cuántica en las páginas de *Zeitschrift für Physik*. Venía promovido también por Fowler, y esta vez el autor de la demostración mejorada del teorema de Burgers fue L.H. Thomas[68]. El trabajo, presentado el 26 de octubre en la *Cambridge Society*, consta dos parte claramente diferenciadas. En la primera —puramente matemática—

[66] VON LAUE (1925).
[67] El autor de la reseña era Richard Becker. Citado en MEHRA & RECHENBERG (1982), vol. 4, 103-104.
[68] THOMAS (1925).

encontramos una extensión de un teorema de Kronecker que el autor emplea en la segunda para demostrar que, si los parámetros variados de manera infinitamente lenta no convierten a los sistemas estudiados en degenerados en un rango finito, se puede asegurar que la invariancia adiabática de la acción se satisface estadísticamente. Así, demuestra el teorema de Burgers "as a statistical theorem applying to an assembly"[69], lo que, según él, es todo lo que se necesita para poder aplicarlo a los sistemas cuánticos (a pesar de que *individualmente* las integrales fásicas no tengan por qué ser, en general, invariantes adiabáticos).

6.1.7 La hipótesis adiabática en monografías

A principios de los años veinte las leyes cuánticas afectaban a campos muy diversos de la física, y los fenómenos teóricos y experimentales que caían bajo su jurisdicción se habían incrementado notablemente en poco tiempo. Por ello, no es de extrañar que proliferara la publicación de monografías —a veces opúsculos, a veces verdaderos tratados— sobre la cuestión. Aunque la hipótesis adiabática formaba parte de los principios fundamentales de la teoría desarrollada en *OQTLS*, algunos exégetas de las ideas del danés la consideraban prescindible. Otros —y entre ellos alguno de los autores de las monografías más leídas, como Sommerfeld, Born o Pauli— aunque otorgándole distinta relevancia, la incluyeron en sus exposiciones.

Eso ocurrió, por ejemplo, en un librillo titulado "Progresos de la teoría cuántica", de 1922, en el que Landé resumía los últimos avatares de la teoría atómica[70]. Con la intención de paliar el por entonces todavía difícil acceso a la teoría de Bohr, presentó un extenso resumen en el que la "hipótesis adiabática de Ehrenfest" tenía una presencia destacada. Landé también hizo mención especial de los trabajos de Burgers.

Por contra, en el libro de Eberhard Buchwald "El principio de correspondencia", publicado en 1923, la "Adiabatenhypothese" ehrenfestiana sólo era empleada –y sin hacer referencia alguna a su creador– para justificar la equiprobabilidad supuesta tácitamente por Planck en su trabajo seminal sobre el cuerpo negro[71]. Tampoco Fritz Reiche consideró relevante la aportación de Ehrenfest al escribir "Teoría de los quanta. Su origen y desarrollo", opúsculo publicado en 1920 (y traducido al castellano en 1922)[72]. En él, hallamos comentadas la contribución de Ehrenfest al cálculo de los calores específicos de los gases diatómicos y su deducción —en colaboración con Kamerlingh-Onnes— de la fórmula combinatoria de las combinaciones con repetición.

---

[69] *Ibíd.*, 898.
[70] LANDÉ (1922).
[71] BUCHWALD (1923).
[72] REICHE (1922).

En París, en 1921, Edmund Bauer publicó una memoria titulada "La teoría de Bohr. La constitución del átomo y la clasificación periódica de los elementos"[73]. El físico francés tampoco menciona la hipótesis adiabática. Recordemos que Bauer fue uno de los pocos que estuvo al corriente de las contribuciones de Ehrenfest de 1911 (*cfr*. 2.5.2).

Haré ahora un repaso un poco más meticuloso de algunas monografías que de buen seguro fueron ampliamente leídas, al menos en sus países respectivos: la de Sommerfeld y la de Born en Alemania, la de Jeans en Gran Bretaña y la de Brillouin en Francia. Las contribuciones de Pauli y Smekal a sendas obras enciclopédicas aparecieron ya una vez iniciada la nueva etapa mecánico-cuántica; aún así, también fueron bastante conocidas, e igual que los libros de Born y Sommerfeld, su fama traspasó las fronteras de los países germánicos.

6.1.7.1 *Atombau und Spektrallinien*, de Sommerfeld

En 1918, Sommerfeld inició la preparación de un libro que muy pronto se iba a convertir en un referente imprescindible para los investigadores cuánticos. La primera edición salió a la venta en 1919, y la segunda (prácticamente una reedición, pues difería de la primera sólo en la inclusión de unos apéndices dedicados a asuntos matemáticos), fue a imprenta en 1921[74]. En esta versión, la hipótesis adiabática era tratada en el apartado dedicado al efecto Zeeman, y Sommerfeld se limitaba a aplicarla al estudio de la influencia de un campo magnético sobre las órbitas electrónicas, en la línea de lo que había publicado en 1917 (*cfr*. 5.5.2)[75]. Citaba a Ehrenfest y Burgers, limitándose a mencionar al primero en su presentación de la hipótesis: "... un principio general, que P. Ehrenfest ha introducido en la teoría cuántica bajo el nombre de hipótesis adiabática"[76].

Pero en la tercera edición (en la que sí había cambios significativos respecto a la anterior) Sommerfeld reservó muchas más líneas a la hipótesis de Ehrenfest. En el prólogo, firmado en Munich en enero de 1922, anticipa que el séptimo apartado del quinto capítulo está íntegramente dedicado a "la hipótesis adiabática, su origen histórico y sus diversas aplicaciones"[77].

El profesor de Munich sitúa el nacimiento de la hipótesis adiabática en el primer congreso Solvay, concretamente en la discusión mantenida tras la lectura de la ponencia de Einstein donde Lorentz propuso considerar un péndulo al que se le

[73] BAUER (1921).
[74] SOMMERFELD (1921).
[75] SOMMERFELD (1917).
[76] *Ibíd.*, 427.
[77] SOMMERFELD (1922), vii. El apartado dedicado a la hipótesis adiabática va de la página 374 a la 385.

menguaba muy lentamente la longitud[78]. Atribuye a Ehrenfest tanto la elección del nombre como –sin omitir la intervención de Burgers– su desarrollo sistemático, y recoge también el cambio de designación propuesto por Bohr. A este respecto, expresa menos reticencias de las que antaño había comunicado por carta a Ehrenfest. De hecho, da una justificación un tanto extraña de la terminología escogida por Ehrenfest. Según Sommerfeld, en termodinámica, en los procesos adiabáticos el "movimiento de calor" (*sic*) se ha de producir indirectamente (por variaciones de volumen, de la posición de un campo de fuerza, etc.). Es esa forma indirecta de perturbar el sistema la que es común al sentido que quiso darle Ehrenfest al término, pues alude con ello a transformaciones que son fruto de perturbar ciertas condiciones del sistema, pero no las coordenadas mismas del movimiento. En ambos casos los sucesivos estados por los que transcurre la transformación deben ser de equilibrio. Sommerfeld señala tres aspectos con los que caracterizar de manera aún más precisa estas transformaciones:

(i) Han de ser infinitamente lentas o reversibles. En termodinámica existen también procesos en los que no hay un suministro de calor, pero que son irreversibles; en el sentido que se considera aquí, estos procesos no son adiabáticos.
(ii) La influencia debe ejercerse, no sobre las coordenadas del movimiento, sino sobre los parámetros externos, que son constantes en el movimiento original.
(iii) La perturbación no ha de aplicarse de manera sistemática, sino que la influencia sobre el sistema ha de ser *irregular*, no ordenada; por ejemplo, no hay que acortar la longitud del péndulo únicamente cuando éste se encuentra en las posiciones extremas de su oscilación, con velocidad nula.

Se sirve precisamente del péndulo para ilustrar la vertiente exclusivamente mecánica de la *hipótesis* (mecánicamente hablando no es hipótesis alguna). En opinión de Sommerfeld, si las transformaciones adiabáticas no se usan habitualmente en mecánica, no es por su inutilidad, sino más bien por los dificultosos cálculos que entrañan en sistemas no muy complejos; no es el caso del péndulo.

Formula la hipótesis adiabática de la misma manera que lo hiciera Ehrenfest en su artículo de 1916: en una transformación adiabática reversible los movimientos cuantizados se convierten en cuantizados, y los no cuantizados en no cuantizados. Los invariantes adiabáticos serán aquellas magnitudes que mantengan su valor constante en un proceso del tipo considerado. Los números cuánticos, según prescribe la hipótesis, son los valores numéricos que pueden tomar magnitudes efectivamente invariantes, y cualquier otro tipo de invariante adiabático de un sistema ha de poder

[78] LANGEVIN & DE BROGLIE (1912), 450.

construirse a partir de éstos. En el caso de los movimientos multiperiódicos cada una de las k integrales fásicas por separado es un invariante adiabático, y por tanto también lo es la suma. Para Sommerfeld, este último resultado puede entenderse como una confirmación de la validez de las reglas de cuantización o, si se prefiere, del revés: dando éstas por válidas, proporciona una confirmación de la hipótesis adiabática.

Presenta tres aplicaciones. Con la primera pretende llenar un vacío dejado por él mismo en las ediciones anteriores de su libro: justifica la cuantización que debe aplicarse a un sistema inmerso en un campo magnético. Primero considera el problema ordinario: un átomo de hidrógeno en el que el electrón gira dibujando una circunferencia perpendicular al campo magnético que se va a introducir después. Tras demostrar que, iniciada la transformación, el radio de la órbita no cambia y la velocidad de rotación sí (precesión de Larmor), llega a la conclusión de que las órbitas elípticas que precesionan en presencia de un campo magnético tienen los mismos números cuánticos asignados que las elipses keplerianas que describen las trayectorias electrónicas en ausencia de campo, siempre que las integrales de fase no se calculen respecto al sistema de coordenadas en reposo sino respecto al que precesiona.

Sommerfeld presenta otra transformación adiabática para deducir la prohibición de que haya órbitas con número cuántico ecuatorial nulo tanto en presencia de campo eléctrico como magnético. El camino adiabático propuesto es sencillo: tras partir de un estado con campo eléctrico, se añade adiabáticamente otro magnético, para después eliminar, también adiabáticamente, el eléctrico originario. Dado que movimientos prohibidos se convierten en prohibidos, los movimientos prohibidos de los espectros Stark se transforman en movimientos prohibidos de los espectros Zeeman.

La tercera y última aplicación, cuya ocurrencia atribuye a Pauli, en su opinión muestra la enorme simplificación de algunos cálculos que permite la hipótesis adiabática. Atañe a la forma de las dos series de elipses que surgen al estudiar cómo se modifican las órbitas electrónicas al disminuir el campo eléctrico, en un caso, y el campo magnético, en el otro. Ambas elipses son keplerianas, pero su forma y posición difiere. Sommerfeld analiza la relación que hay entre ellas haciendo uso de transformaciones adiabáticas.

Quizá esta última aplicación es la más novedosa, pero no pasa de ser un artificio calculístico. Este libro confirma lo que ya vimos tanto en anteriores trabajos de Sommerfeld como en su correspondencia con Ehrenfest: no siente un excesivo interés por la hipótesis adiabática entendida como principio (tampoco lo sentía por el principio de correspondencia). Recordemos que si bien Bohr buscaba cada vez con más denuedo unos principios que dieran coherencia a la teoría cuántica, Sommerfeld encarnaba un modo de ataque más fenomenológico.

En todo caso, a Ehrenfest no le gustó cómo Sommerfeld había presentado su papel en el asunto. En mayo de 1922, escribía a Bohr[79]:

> ... Sommerfeld ha introducido de tal modo la hipótesis adiabática en la nueva edición de su libro, con un par de alusiones elegantes y notas al pie, que mi participación en ella parece quedar reducida más a un plagio. (...)
>
> Y es que realmente Sommerfeld ha presentado las cosas un poco desfavorables para mí.
>
> Que <u>tú y Einstein</u> no <u>me</u> habéis o habríais necesitado para percibir el papel de los invariantes adiabáticos, eso yo lo sé muy bien. Pero la presentación de Sommerfeld no encaja con el hecho de que yo hice uso <u>conscientemente</u> en un trabajo —finalizado en la primavera de <u>1911</u> y enviado en julio a *Annalen*: ¿Qué características de la hipótesis de los quanta de luz tienen un papel esencial en la teoría de la radiación térmica?— de la relación $\varepsilon'/\nu' = \varepsilon/\nu$ para determinar que la "función peso" (probabilidad a priori) para <u>resonadores</u>, $\gamma(\varepsilon,\nu)\,d\nu$, debe tomar necesariamente la forma $G(\varepsilon/\nu)\,d\nu$.

La alusión de Sommerfeld a la discusión de Solvay entre Einstein y Lorentz como origen de la hipótesis (alusión que luego repetirían otros autores, quién sabe si remedando ésta) no tenía en cuenta, en efecto, que Ehrenfest había introducido la idea de los invariantes adiabáticos en el estudio de la radiación antes de la celebración del congreso de Bruselas. Desconozco si Bohr transmitió las quejas de Ehrenfest a Sommerfeld. Quien sí lo hizo fue Einstein, que no tuvo más remedio que escucharlas de viva voz en una de sus visitas a Leiden. Esto le escribió a Sommerfeld[80]:

> ¡Querido Sommerfeld!
>
> Cuando estuve por última vez en Leiden, reparé en que Ehrenfest estaba realmente disgustado porque usted le había privado de la autoría de la hipótesis adiabática en la última edición de su libro. Ahora, en su última carta, me ha comunicado datos al respecto, con la mente puesta en que yo le vería a usted en Leipzig. Quizá cambie usted de opinión cuando lea en la carta adjunta los detalles al respecto, y cambie el apartado en la edición inglesa o incluso más adelante en la próxima edición. Me alegraría mucho, pues a causa de esto me encontré bastante deprimido.

[79] Carta de Ehrenfest a Bohr, 8 de mayo, 1922. En *AHQP*, microf. AHQP/BSC-2, section 1.
[80] Carta de Einstein a Sommerfeld, 16 de setiembre, 1922. En SOMMERFELD (2004), 120-121.

Deduzco que Einstein le adjuntó alguna especie de escrito de Ehrenfest en que éste justificaba su desaprobación de la versión presentada por Sommerfeld. Presumiblemente, esto no sentó bien al veterano físico alemán, pues en su periplo por los Estados Unidos, que coincidía en fechas con el de Ehrenfest, trató de no coincidir con él en Pasadena. Esto le pidió a su anfitrión[81]:

> As Einstein wrote to me, Mr. Ehrenfest may probably go to Pasadena at the beginning of next year. I suppose it would be for you "embarrass de richness" if you have Ehrenfest and myself together at Pasadena. Of course, I shall be glad to meet him for a few days, but I would suppose that it would be better if our sojourns didn't coincide entirely.

Más explícito había sido en una carta enviada días antes a su mujer, donde le confesaba su deseo expreso de no encontrarse con Ehrenfest[82]. En esa misma carta, afirma haber cumplido los deseos de Ehrenfest al introducir correcciones en la siguiente edición inglesa de su libro y justifica su irritación con algunos de los comentarios que Ehrenfest había hecho a Einstein. ¿Pudo Einstein —como parece indicar el texto que acabo de citar íntegro (nota 80)— adjuntarle la carta que le envió su amigo? No lo sé, pero en todo caso, después de este episodio, la relación entre Sommerfeld y Ehrenfest se enfrió de tal modo que prácticamente desapareció.

La cuarta edición de *Atombau*, aparecida en 1924, vuelve a tener cambios sustanciales en el contenido general del libro, que de nuevo aumenta su volumen. Las novedades anunciadas con más énfasis en el prólogo tienen que ver con la nueva teoría atómica de Bohr y su relación con la tabla periódica (Sommerfeld incorpora en el cuerpo del libro —rescatándolo de un apéndice— el principio de correspondencia). La hipótesis adiabática cambia de ubicación (ahora se incluye en el apartado "Polarización e intensidad de las líneas espectrales"), pero el texto se mantiene prácticamente idéntico al de la edición anterior. La única diferencia notable la constituyen las referencias bibliográficas añadidas. Si bien en 1922 Sommerfeld había citado, además de trabajos de Burgers y Bohr, el artículo de Ehrenfest de 1916, en 1924 añadió el artículo de 1911, los dos de 1913 y el de 1914. Parece que, efectivamente, Sommerfeld atendió a las razones de Ehrenfest.

[81] Carta de Sommerfeld a Millikan, 13 de octubre, 1922. En *SP*.

[82] Carta de Sommerfeld a Johana Sommerfeld, 8 de octubre, 1922. En SOMMERFELD (2004), 121-122.

6.1.7.2 *Théorie des quanta*, de Brillouin

Otra presentación de la hipótesis adiabática vino de la mano del joven físico francés Léon Brillouin. Hijo del también físico Marcel Brillouin, había trabajado en el curso 1911-1912 junto a Jean Perrin (bajo la dirección del cual Bauer escribió su tesis sobre radiación durante el mismo curso; *cfr.* 2.5.2), en el 1912-1913 junto a Sommerfeld y en el 1919-1920 junto a Paul Langevin, quien le dirigió la tesis doctoral[83]. Tras volver de Munich inició sus investigaciones cuánticas (publicó dos notas en *Comptes Rendus*), pero la guerra le obligó a interrumpirlas. En 1919 reemprendió la tarea que había dejado inacabada: profundizar en las teorías de Debye y Born de los sólidos cristalinos. Un poco como ya lo había intentado Försterling en 1915, Brillouin quiso afinar la analogía entre las ondas elásticas de una red cristalina y las ondas electromagnéticas (*cfr.* 6.1.1). Para ello se remontó al teorema de Boltzmann y a los invariantes adiabáticos, siguiendo el ejemplo de Ehrenfest. Su objetivo era generalizar las conocidas leyes de la cavidad radiante para hacerlas extensivas a los sólidos cristalinos y dar así con un tratamiento válido para cualquier tipo de ondas, elásticas o electromagnéticas. Su primera contribución importante en este campo fue precisamente su tesis doctoral, titulada "La teoría de los sólidos y los quanta", que leyó en diciembre de 1920[84].

En 1922 publicó el opúsculo *La théorie des quanta et l'atome de Bohr*, donde encontramos, entre otras cosas, una aplicación muy completa de las transformaciones adiabáticas al estudio de los fenómenos ondulatorios —o mejor dicho, al *fenómeno ondulatorio*— y a la teoría de los quanta en particular[85]. Brillouin quiere retomar el estudio de la radiación térmica, pues cree útil ver cómo las nuevas ideas han eliminado muchas de las contradicciones existentes en los trabajos anteriores al átomo de Bohr. Esta obra está impregnada de expectación ante los futuros descubrimientos que acabarán de definir la dirección en la que debe evolucionar la teoría cuántica. De momento, el físico francés nutre sus esperanzas con la hipótesis de Ehrenfest[86]:

> J'insisterai tout particulièrement sur les invariants adiabatiques d'Ehrenfest qui peuvent ouvrir la voie à de nouvelles extensions de la théorie.

En efecto, este breve tratado consta de siete capítulos, y el último está consagrado a los invariantes adiabáticos. En el primero y el segundo se analizan las leyes de la radiación

---

[83] Véase MOSSERI (1999).
[84] BRILLOUIN (1920).
[85] BRILLOUIN (1922).
[86] *Ibíd.*, 7.

térmica; en los cuatro siguientes, el modelo de Bohr, sus extensiones y sus aplicaciones; el séptimo lleva por título “La formule de Boltzmann et les invariants adiabatiques”.

Así, Brillouin presenta en los primeros capítulos demostraciones de la ley de Kirchhoff y de la ley del desplazamiento articuladas con el formalismo de los modos propios. Hay que destacar que se trata de la primera demostración completa de la ley del desplazamiento puramente mecánica inspirada en la sugerencia hecha por Ehrenfest en 1911. Brillouin insiste en que su demostración tiene la ventaja de ser válida no sólo para radiación electromagnética, sino para todo tipo de vibraciones. Parte del teorema de Boltzmann que prescribe que el calor suministrado a un sistema mecánico periódico viene dado por la expresión

$$dQ = 2\frac{d\left(\tau \cdot \overline{E_{cin}}\right)}{\tau} \tag{6.20}$$

(τ es el período y $\overline{E_{cin}}$ la energía cinética media evaluada a lo largo de un periodo). Como la energía u_ν de un resonador de frecuencia ν cumple

$$2\overline{E_{cin}} = u_\nu \quad , \tag{6.21}$$

entonces

$$dQ = \nu d\left(\frac{u_\nu}{\nu}\right) \quad , \tag{6.22}$$

pues $\nu=1/\tau$. Considerando el segundo principio de la termodinámica, que estipula que el cociente entre dQ y la temperatura absoluta T es una diferencial exacta, Brillouin razona que los cocientes

$$\frac{u_\nu}{\nu} \quad \text{y} \quad \frac{\nu}{T}$$

han de ser uno función del otro:

$$\frac{u_\nu}{\nu} = F\left(\frac{\nu}{T}\right) \quad . \tag{6.23}$$

Esta relación es, sin más manipulaciones, la ley del desplazamiento. Refiriéndose al término de la izquierda, Brillouin escribe : “Ehrenfest a été, je crois, le premier à insister sur le rôle fondamental de cet invariant adiabatique”[87]. En mecánica relativista, el teorema de Boltzmann (6.20) pierde su validez, pero Brillouin anuncia que publicará

[87] *Ibíd.*, 42.

una demostración completa generalizada más adelante para justificar un resultado que hasta ahora ha sido utilizado sin ir acompañado de prueba alguna (cita a Sommerfeld, Ehrenfest y Burgers).

En el capítulo dedicado a la fórmula de Boltzmann y los invariantes adiabáticos, hallamos un gran número de ejemplos ilustrativos. La intención de Brillouin es dar una idea general de la importancia de esta aportación de Ehrenfest (cita sus contribuciones de 1911 y 1916, así como otros trabajos de Burgers, Bohr, Kramers, Sommerfeld y Krutkow). Se detiene especialmente a analizar el invariante

$$\tau \overline{E_{cin}} = const. \quad , \tag{6.24}$$

que nosotros hemos denominado 'invariante cinético'. Éste permite calcular las fuerzas medias ejercidas por los sistemas vibratorios sobre sus ligaduras. Se puede emplear para evaluar la presión de radiación, tanto de las ondas elásticas como de las electromagnéticas. Brillouin analiza detalladamente el péndulo de longitud variable, una cuerda vibrante, una caja de resonancia paralelepípedica, un circuito eléctrico oscilante, un sistema en rotación, y discute también la relación de todo el asunto con los movimientos multiperiódicos.

No hay duda de que en este opúsculo la relación entre los invariantes adiabáticos y la teoría de los quanta queda puesta de manifiesto. Con arreglo a ello, Brillouin recorre las sucesivas etapas por las que ha pasado la teoría cuántica: el oscilador sinusoidal remite a los resonadores planckianos, los sistemas en rotación a las órbitas circulares bohrianas, y la extensión a movimientos multiperiódicos es directamente aplicable a problemas más complejos que requieren acudir a la técnica de la separación de variables. Brillouin destaca el que los autores de esos progresos no tuvieran en mente la cuestión adiabática al obtener sus resultados. Afirma que tanta coincidencia no puede ser azarosa[88]:

> Cette coïncidence n'est pas forfuite; ainsi que le remarquait Ehrenfest, il semble indispensable que les conditions de quanta portent uniquement sur des invariants adiabatiques.

Y lo razona como sigue. En los movimientos cuánticamente permitidos el sistema ha de poder permanecer indefinidamente sin emitir ni absorber radiación. Si se quiere que pequeñas variaciones de las condiciones externas no fuercen un cambio de estado (lo

[88] *Ibíd.*, 163.

que la distribución discreta de los estados estacionarios parece sugerir), es necesario que las condiciones que los caracterizan sean invariantes adiabáticos.

La degeneración es hasta ahora el principal problema con que se ha topado esta aportación de Ehrenfest. Brillouin cree que sería deseable definir con mayor rigor matemático el concepto 'clase de movimiento'. Según las condiciones iniciales, un mismo sistema mecánico puede realizar movimientos muy diversos: una molécula diatómica, por ejemplo, puede vibrar o rotar. Entre dos movimientos de clase distinta siempre hay un movimiento límite que dura un tiempo ilimitado. Para Brillouin, las transformaciones adiabáticas sólo pueden conectar movimientos de la misma clase. En todo caso, cualquier progreso en ese sentido pasa por la formulación de una definición más precisa y satisfactoria del concepto 'clase de movimiento'.

Brillouin cierra esta memoria manifestando una vez más su confianza en que el estudio de los invariantes adiabáticos de sistemas más complejos guíe a los investigadores en las sucesivas tentativas de extender las reglas de cuantización. No obstante, columbra en el horizonte problemas de gran envergadura, amén de cuestiones por descubrir en las que los invariantes adiabáticos no tienen por qué jugar papel alguno.

6.1.7.3 *Report on radiation*, de Jeans

James H. Jeans decidió publicar en 1924 una segunda edición revisada de su célebre *Report on radiation and the quantum theory*, para incluir en su informe los avances acaecidos en los diez años transcurridos desde que sacara a la luz la primera versión[89]. La intención de las dos ediciones era bien diversa: si en 1914 el texto tenía un tono de disculpa debido a la falta de comprensión que —según Jeans— los físicos británicos habían venido dispensado a la teoría cuántica, en 1924 eso no era necesario. Además, hacía ya varios años que Jeans no estaba metido en asuntos cuánticos (después de 1914 se había dedicado principalmente a astrofísica y cosmología).

Aunque gran parte del texto nuevo conserva su forma original, hay un capítulo dedicado a la "dinámica de la teoría cuántica" sin correlativo en la edición de 1914. En él, Jeans, básicamente repasa la extensión de las ideas de Bohr a movimientos multiperiódicos desarrollada por la escuela de Munich. Según él, hasta la fecha, cuatro son los fenómenos que evidencian el fracaso de la mecánica newtoniana:

(i) la radiación del cuerpo negro,
(ii) las líneas espectrales,

---

[89] JEANS (1914 y 1924).

(iii) el efecto fotoeléctrico y
(iv) el calor específico de los sólidos.

Que todos ellos parecen sugerir el funcionamiento subyacente de una especie de dinámica cuántica, lo indica la simultánea aparición —con estimaciones numéricas muy similares— de la constante h. Jeans discute las interpretaciones dadas de esos cuatro fenómenos y consigue reducirlas a dos presupuestos:

(I) En los procesos de interacción entre materia y radiación los intercambios energéticos tienen un valor múltiplo de $h\nu$.
(II) A pequeña escala —a escala atómica, se entiende— la materia no puede tener cualquier energía, sino que ha de satisfacer la relación

$$\overline{2T} = nh\nu \qquad (6.25)$$

(n es un número natural). Esta segunda hipótesis, que restringe el continuo de movimientos permitidos por la teoría clásica, no deja de ser un resultado empírico observado en un número limitado de sistemas. Jeans aboga por una condición teórica más general exigible a cualquier magnitud a la que se le quiera aplicar la cuantización: la invariancia adiabática. Si en un sistema dinámico los movimientos vienen caracterizados por la relación

$$F = nh \quad ,$$

donde F es una cierta magnitud física y n un número entero, su valor variará al cambiar lentamente alguna de las condiciones externas, como el campo eléctrico, el magnético, o cualquier otra ligadura mecánica. Si con a designamos, como es costumbre, el parámetro a variar, el nuevo valor de F será

$$F_o + \frac{\partial F}{\partial a}\delta a \quad , \qquad (6.26)$$

con $F_o = nh$ (F_o es el valor inicial de F). Dado que F tiene que caracterizar los movimientos permitidos, el nuevo valor deberá satisfacer

$$F_o + \frac{\partial F}{\partial a}\delta a = n'h \quad . \qquad (6.27)$$

Para que esta igualdad se cumpla independientemente del valor de δa —prosigue Jeans—, es necesario que

$$\frac{\partial F}{\partial a}=0 \quad ,$$

que equivale a imponer que F sea un invariante adiabático. Sólo magnitudes invariantes en transformaciones infinitamente lentas deben ser cuantizadas. De esta manera, queda teóricamente justificada la segunda condición cuántica general (6.25), que está definida a partir del único invariante válido para cualquier sistema mecánico periódico. Jeans afirma que Einstein, Ehrenfest y Burgers son los artífices del desarrollo de estas ideas.

Siguiendo bastante de cerca el trabajo de Ehrenfest de 1916, Jeans hilvana la ristra de consecuencias extraídas de los cuatro fenómenos cuánticos "cruciales" con las reglas de cuantización de Sommerfeld-Epstein-Schwarschild. Señala que el invariante cinético puede entenderse como la acción calculada en un periodo completo, y acude al espacio fásico para fundar la dinámica cuántica en restricciones sobre las curvas cerradas que los sistemas mecánicos pueden describir en él[90]:

> Thus the effect of the quantum-restrictions is to limit the representative point to describing certain definite closed curves in the p,q plane, these curves being defined by the condition that their areas are integral multiples of h.

No continuaré con el *Report* de Jeans, donde también encontramos expuesta la consabida extensión de la hipótesis cuántica a sistemas multiperiódicos. Creo que lo visto basta para constatar que apenas hace uso de la hipótesis adiabática para deducir nuevas cuantizaciones, y que carga las tintas en la justificación que brinda de las reglas de cuantización.

6.1.7.4 *Vorlesungen über Atommechanik*, de Born

Max Born, aunque nacido en 1882, apenas participó en las primeras incursiones de sus colegas en el territorio cuántico. No fue hasta alrededor de 1922, y sobre todo a partir de su nombramiento como profesor ordinario y director del Instituto de Física Teórica de Gotinga, en 1923, cuando se involucró decisivamente en estas cuestiones. En 1922 y 1923 publicó trabajos sobre la teoría de perturbaciones y sobre el átomo de helio, junto a Pauli y Heisenberg, respectivamente. Más tarde, fue uno de los principales artífices, esta vez junto a Jordan, de la formalización matemática de la

[90] JEANS (1924), 67.

mecánica cuántica matricial ideada por Heisenberg en 1925[91]. En 1926 propuso la hoy célebre interpretación probabilística de la función de onda —solución de la ecuación de Schrödinger— que se convirtió en un elemento indisociable de la mecánica cuántica.

Según explicaba él mismo muchos años después, el principio adiabático tuvo un papel determinante en su interés inicial por la teoría cuántica[92]:

> You see the thing which began to attract me more and more in this direction was the appearance of some general principles. The first was the Ehrenfest principle, that adiabatic principle, which made it clear that in all multiply periodic systems there would be such invariants which could change either not at all or by jumps. And this was the first indication that this wasn't all nonsense, arbitrarity...

(Recordemos su rápida reacción en contra del modelo de Eucken de la molécula de hidrógeno, en 1921, que violaba el principio adiabático; *cfr*. 6.1.5). Una vez la atención de Born se hubo dirigido hacia la física cuántica, su participación fue muy activa, y en 1924 incluso preparó un libro, que se publicó en 1925, donde exponía el contenido de las lecciones que impartió en Gotinga durante el curso 1923-24 (curso durante el cual el joven Fermi fue su ayudante)[93]. En el título, *Vorlesungen über Atommechanik*, resuena la manida expresión *Himmelsmechanik* (mecánica celeste), y es que la intención de Born no era otra que la de recoger los por entonces fragmentarios logros en la física del átomo y, un poco al estilo de los tratados de mecánica aplicada a la astronomía, tratar de darles unidad. Este libro fue a imprenta justo antes de la eclosión de la *Quantummechanik*, y, por tanto, se quedó un poco anticuado antes de ser publicado. Aunque Born era consciente del riesgo que corría, anunciaba en su libro un segundo volumen del que no podía predecir la fecha de publicación, y en el que esperaba ofrecer una aproximación más definitiva a la mecánica atómica. Ese segundo volumen, publicado en 1930 bajo el título *Elementare Quantenmechanik* (*Mecánica cuántica elemental)* y que Born escribiría junto a Jordan, ya incluía los nuevos postulados de la mecánica cuántica según el formalismo de la mecánica matricial, desoyendo las ya por entonces generalmente admitidas formulaciones de la mecánica ondulatoria[94].

El primer volumen, el único que nos interesa en este contexto, consta de cuatro capítulos, donde se tratan respectivamente la teoría de Hamilton-Jacobi, los movimientos periódicos y multiperiódicos, los sistemas con un electrón radiante y la teoría de perturbaciones. En el dedicado a los movimientos periódicos, encontramos

---

[91] HEISENBERG (1925), BORN & JORDAN (1925) y BORN & HEISENBERG & JORDAN (1926).

[92] Entrevista de Kuhn a Born, 17 de octubre, 1962. Trascripción en *AHQP*, microf. AHQP/OHI-1.

[93] BORN (1925).

[94] BORN & JORDAN (1930). Véase a este respecto la entrevista de Kuhn y Heilbron a Rosenfeld, 19 de julio, 1963. Trascripción en *AHQP*, microf. AHQP/OHI-4.

dos apartados en los que Bohr demuestra la invariancia adiabática de las variables de acción: uno para sistemas unidimensionales y otro para sistemas de más grados de libertad. La manera en que formula la hipótesis de Ehrenfest es interesante y original.

Los movimientos periódicos y los multiperiódicos son los únicos que —según Born— merecen ser asociados a estados estacionarios. ¿Cómo elegir, de entre ellos, los permitidos? Como mínimo, éstos habrán de cumplir una condición: univocidad e independencia respecto del sistema de coordenadas empleado. Pero obviamente son necesarias más restricciones. Es aquí donde la hipótesis de Ehrenfest muestra su enorme valor[95]:

> In this connection Ehrenfest has, however, done much for the development of the quantum theory by advancing a postulate which makes possible a purely theoretical determination of the quantum magnitudes.

Y todavía[96]:

> The quantum transitions certainly take place in a non-mechanical manner. The maintenance of the classical mechanics, required by Ehrenfest in the case of external influences, is then possible only if no quantum transitions are excited by these influences, *i.e.* only in the case of processes which vary very slowly.

Es sabido —nos recuerda Born— que las transiciones atómicas tienen lugar cuando los átomos (o moléculas) colisionan o cuando emiten o absorben luz; en ambos casos se trata de influencias rápidas. Es igualmente sabido que hay otro tipo de variaciones de las condiciones externas que no produce transición alguna: aparición o desaparición muy lenta de campos magnéticos o eléctricos. Dado que las transiciones entre estados estacionarios son claramente antimecánicas, Born concluye que la idea de Ehrenfest sólo es aplicable a modificaciones infinitamente lentas de las condiciones externas. Cita los artículos de Ehrenfest de 1913 y 1916, y remarca que éste llegó a su hipótesis investigando los fundamentos estadísticos de la fórmula de radiación de Planck (advierto aquí una mención velada a la monografía de Ehrenfest de 1911). Según Born, el principal mérito de esta decisiva aportación de Ehrenfest reside en que permite restringir el abanico de magnitudes a cuantizar, pues las reglas de cuantización forzosamente han de ser invariantes adiabáticos. Tras ilustrar lo dicho con el sobado ejemplo del péndulo de longitud variable, relaciona la invariancia del cociente E/ν con la variable de acción. Born presenta la cuantización de la variable de acción como la

---

[95] BORN (1925). Versión inglesa en BORN (1960), 53.

[96] *Ibíd.*, 54.

generalización natural de la hipótesis de Planck. La demostración de su invariancia adiabática en casos más generales, señala Born, se debe primero a Burgers y Krutkow, y segundo, y de manera más refinada, a von Laue y Dirac. Born, sin embargo, presenta una demostración de su propia cosecha.

Para sistemas de más grados de libertad, reproduce las consideraciones corrientes sobre los movimientos multiperiódicos con y sin degeneración. En la demostración de la invariancia adiabática de las variables de acción que adjunta, impone que no surjan nuevas *degeneraciones* a lo largo de la transformación, adoleciendo entonces su prueba —como él mismo reconoce— de los mismos problemas que la de Burgers. Tras poner como ejemplo de la invariancia adiabática de una variable de acción el momento angular de un sistema compuesto por una partícula que rota alrededor de un eje fijo en el espacio, discute el significado y alcance de una transición por un movimiento degenerado a partir de un oscilador tridimensional al que modifica tanto las frecuencias como la dirección de los ejes de los movimientos.

El rango que Born otorga a la hipótesis adiabática está en consonancia con lo que años más tarde explicaba a Kuhn[97]: la compatibilidad de la hipótesis adiabática con todas las cuantizaciones conocidas permitía abrigar alguna esperanza de que efectivamente la cuantización pudiera apoyarse en última instancia en un principio fundamental. Un poco al estilo de Jeans, Born no se sirve de la hipótesis de Ehrenfest para obtener nuevas cuantizaciones, sino que justifica con ella las reglas de cuantización que se aplican a movimientos periódicos y multiperiódicos.

6.1.7.5 *Encyklopädie* y *Handbuch*

Un estudio, aunque somero, de la difusión que tuvo la hipótesis de Ehrenfest no puede prescindir de dos prestigiosas obras enciclopédicas que publicaban en aquellos años: *Encyklopädie der Mathematische Wissenschaften* y *Handbuch der Physik*. En ambas, la presencia de los invariantes adiabáticos es notable.

Smekal escribió un artículo para cada colección en los años veinte. En ellos expuso profusamente el significado y algunas aplicaciones de la hipótesis adiabática, centrándose especial –pero no únicamente– en sus aspectos estadísticos[98]. De 1925 data el artículo "Fundamentos generales de la estadística cuántica y de la teoría cuántica", incluido en la voluminosa enciclopedia de las ciencias matemáticas dirigida por Sommerfeld, y que pronto se convirtió en uno de los trabajos más valorados del físico vienés. Está dividido en dos partes, una estadística (clásica y cuántica) y otra

---

[97] Véase el texto de la nota 92 de este capítulo.
[98] SMEKAL (1925 y 1926).

cuántica. En la primera, aparecen citadas varias obras de Ehrenfest: el artículo que escribió junto a Tatiana para esta misma enciclopedia, la memoria de 1911 y el trabajo de 1914 sobre el principio de Boltzmann. Hay incluso un capítulo en el que se trata muy a fondo la —denominada por Smekal— teoría de los "parámetros invariantes" o "invariantes adiabáticos", donde hallamos una bibliografía completísima. El estilo de la exposición es el propio de un tratado de mecánica analítica, y allí encontramos desarrollada, por ejemplo, la teoría de los parámetros invariantes en el marco de la teoría de Hamilton-Jacobi. En la segunda parte de este largísimo artículo —tiene más de 300 páginas— Smekal relaciona el tratamiento formal expuesto en la primera parte con la teoría cuántica y presenta la hipótesis adiabática como uno de los puntos de apoyo más firmes de la nueva teoría. Insiste, a lo Bohr, en la estabilidad que garantiza el principio de Ehrenfest a los estados estacionarios, y señala, retomando en este caso su propia propuesta de cuantizar los movimientos aperiódicos, las posibilidades que brinda de generalizar la hipótesis cuántica[99]:

> *La extensión de estos resultados a todos los estados cuánticos posibles* (...) *nuevamente sólo puede ser efectuada por la vía de un nuevo principio independiente*, que fue enunciado por vez primera por Ehrenfest y se designa como el *principio adiabático de Ehrenfest*.

También en su contribución a *Handbuch* se hace patente el alto concepto en que Smekal tenía a la hipótesis adiabática[100]. Esta colección, editada por Hans Geiger y Karl Scheel, constituía un monumental sumario de la física de entonces: entre 1926 y 1929 se editaron nada menos que 24 volúmenes[101]. No en vano se la conocía como la *Biblia Azul*. En este caso, el trabajo de Smekal llevaba por título "Teoría estadística y molecular del calor". También aquí da buena cuenta de los trabajos de Ehrenfest en mecánica estadística, y también aquí dedica varios párrafos a la teoría de los invariantes adiabáticos, tanto en relación a la justificación estadística del segundo principio como a la fundamentación de las reglas de cuantización. Remite al lector que desee profundizar en los aspectos más específicamente cuánticos al artículo de Pauli "Quantentheorie", incluido en el mismo manual[102].

Más adelante habremos de referirnos a esta contribución de Pauli como aquella en la que se expuso de forma descarnada la existencia de una contradicción en el seno de la teoría cuántica que hería de muerte a la hipótesis de Ehrenfest. En este artículo

---

[99] SMEKAL (1925), 997.
[100] SMEKAL (1926).
[101] Véase CASIMIR (1983), 51.
[102] PAULI (1926).

Pauli hace un repaso detallado a lo largo de casi 300 páginas de los principios generales de la teoría cuántica y de los espectros de átomos de uno y varios electrones. Remite principalmente a los trabajos de Bohr, aunque también cita *Atombau* de Sommerfeld (que a la sazón ya iba por la cuarta edición) y *Vorlesungen* de Born, así como el artículo de Smekal incluido en el mismo *Handbuch*. Sobre los recientes trabajos de Heisenberg, Born, Jordan, Dirac y él mismo, se limita a informar de que no forman parte de los contenidos considerados.

También Pauli dejó el pabellón adiabático muy alto. Además de la consabida validez de las leyes de la mecánica ordinaria en el transcurso de las transformaciones infinitamente lentas, destaca la necesidad de que las condiciones cuánticas sean invariantes en dichos procesos. Para Pauli, el significado físico del principio adiabático permite establecer las condiciones cuánticas de un sistema sin necesidad de recurrir a suposiciones teóricas adicionales.

Dedica un apartado íntegro a considerar la cuestión del peso estadístico de los estados estacionarios, para cuya determinación el principio adiabático resulta también imprescindible. Destaca que este empleo es independiente de la aplicabilidad de la mecánica clásica, pues presupone tan sólo el cumplimiento de la ley de conservación de la energía en la transformación. Citando a Bohr y los trabajos de Ehrenfest y Einstein de 1914, enuncia: para no poner en peligro la validez de la interpretación estadística del segundo principio es necesario que los pesos estadísticos de los estados estacionarios sean invariantes adiabáticos.

Parece que Pauli apreciaba las aportaciones de Ehrenfest. En otra colaboración a una obra enciclopédica, y encargado esta vez de escribir el capítulo dedicado a la teoría de la radiación negra, Pauli citaba los artículos de Ehrenfest de 1906 y 1911[103]. Aunque seguramente fue a ellos guiado por el artículo conmemorativo del átomo de Bohr que el propio Ehrenfest dedicó a la historia de las transformaciones adiabáticas, son tan escasos los autores que se hicieron eco de estas investigaciones germinales, que resulta obligado dejar constancia de ello. No olvidemos que Pauli nació y estudió los primeros años de su carrera en Viena, la ciudad de Boltzmann y Ehrenfest. En parte, por todo ello, supongo, los editores de *Naturwissenschaften* le encargaron, años más tarde, el obituario de Ehrenfest[104]. Éste, constituye una breve pero interesante reseña de la obra de su coterráneo en la que destacó, cómo no, las investigaciones teórico-cuánticas que condujeron a Ehrenfest a enunciar la hipótesis que aquí nos ocupa.

---

[103] PAULI (1929).
[104] PAULI (1933c).

6.2 El ocaso

Solapándose en el tiempo con muchas de las publicaciones que hacían uso de la hipótesis adiabática, algunos descubrimientos pusieron en serios problemas a la teoría cuántica. A señalarlos y analizarlos contribuyó, como veremos, el propio Ehrenfest. Tuvieron lugar, sobre todo, a partir de 1922. Bohr, convertido ya en principal promotor de la teoría, en un primer momento reaccionó elaborando definitivamente una nueva versión que había venido gestando desde finales de 1920. El principio de transformabilidad mecánica se vio gravemente afectado por las reformas y, de hecho ya nunca volvió a ser el mismo.

La aparición de nuevos trabajos sobre el sistema de los campos cruzados (aplicación simultánea de un campo eléctrico y otro magnético sobre el espectro del hidrógeno) le dio la puntilla que la dejó bajo sospecha —junto a toda la teoría de Bohr—, hasta que, ya en el nuevo panorama configurado por los Heisenberg, Schrödinger y Dirac, Born se afanó en darle un enunciado en términos de la flamante mecánica cuántica.

6.2.1 El experimento de Stern-Gerlach

Entre el 29 de abril y el 13 de mayo de 1922, Einstein se hospedó en casa de los Ehrenfest en Leiden. Paul viajó después, durante el mes de junio, a Berlín. De esos días que pasó en la capital alemana data la siguiente anotación[105]:

> Sobre Stern-Gerlach
>
> I. Ajuste en un espacio con rad[iación].
> a) 300 años
> b) Súbito → auto-súbito
> → radiac.-súbito
> II. Breit: ¡horno de plata! ¡Últimas colisiones!
> a) Ajuste con rad.
> b) " sin rad. (rápida, adiab.)

(Gregory Breit era un joven físico de origen ruso que durante el curso 1921-22 estuvo trabajando con Ehrenfest en Leiden; *cfr. Epílogo*). Esto no es más que una muestra de lo que debió ser el principal objeto de discusión en esos encuentros entre los dos colegas: los resultados del experimento que Otto Stern y Walther Gerlach habían

[105] Anotación 5732, 13 de junio, 1922, ENB:1-27. En *EA*, microf. AHQP/EHR-4.

publicado en *Zeitschrift für Physik* en mayo de ese mismo año[106]. Einstein y Ehrenfest enviaron en agosto un artículo en el que discutían posibles interpretaciones y concluían que en el marco de las teorías vigentes no era posible dar cuenta satisfactoriamente de lo observado en Frankfurt[107].

El hoy célebre experimento consistía en hacer pasar un haz de átomos de plata (previamente evaporados en un horno y acelerados con un campo eléctrico) a través de un campo magnético que presentaba un gradiente espacial en la dirección perpendicular a la trayectoria del vuelo (*cfr. fig.* 6.3). Lo que a la sazón sorprendió a los investigadores fue que en la placa en que se recogían los impactos de los átomos, se observaba la marca de dos haces. Lejos de observarse una distribución continua (pues continua se suponía la distribución de orientaciones de los momentos magnéticos prescrita por las teorías clásicas), la placa denunciaba la bifurcación del haz original.

No hay duda de que este resultado atrajo inmediatamente el interés de muchos físicos teóricos. Esto le escribía Einstein a Born el mismo año[108]:

> The most interesting thing at the moment is Gerlach's and Stern' experiment. The orientation of atoms without collisions cannot be explained by means of radiation, according to current reasoning; an orientation should, by rights, last more than a hundred years. I made a little calculation about it with Ehrenfest. Rubens considers the experimental result to be absolutely reliable.

Dos años después, Einstein situaba estas mediciones, junto al efecto Compton, entre los escasísimos experimentos que ponían en evidencia el carácter cuántico del submundo atómico[109]:

> De los resultados experimentales de los últimos años sólo son realmente significativos tanto el experimento de Stern y Gerlach como el experimento de Compton (dispersión de rayos X con cambio de frecuencia), de los cuales el primero demuestra la existencia exclusiva de estados cuánticos, y el segundo de la realidad del impulso de los quanta de luz.

La imposibilidad de explicar el resultado de Stern-Gerlach es lo que trataron de demostrar Einstein y Ehrenfest con su "pequeño cálculo". Un artículo que tiene un carácter marcadamente ehrenfestiano, pues en él se despliegan una serie de razonamientos que quedan abiertos. No sé hasta qué punto ambos acabaron

---

[106] GERLACH & STERN (1922).
[107] EHRENFEST & EINSTEIN (1922).
[108] Carta de Einstein a Born, sin datar, 1922. En BORN (1971), 71.
[109] Carta de Einstein a Besso, 24 de mayo, 1924. En SPEZIALI (1972), 202.

suscribiendo lo publicado, pero es más que probable que discreparan abiertamente acerca de alguna de las alternativas presentadas en este trabajo conjunto, pues el propio Einstein se planteó no enviarlo a publicar[110]. Sin embargo, algunos de los puntos de desacuerdo que aparecen comentados en la correspondencia están también plasmados en el artículo, y es que como ya he comentado, el objetivo de los autores no era ni mucho menos cerrar el asunto con su intervención, sino delimitar el problema al máximo.

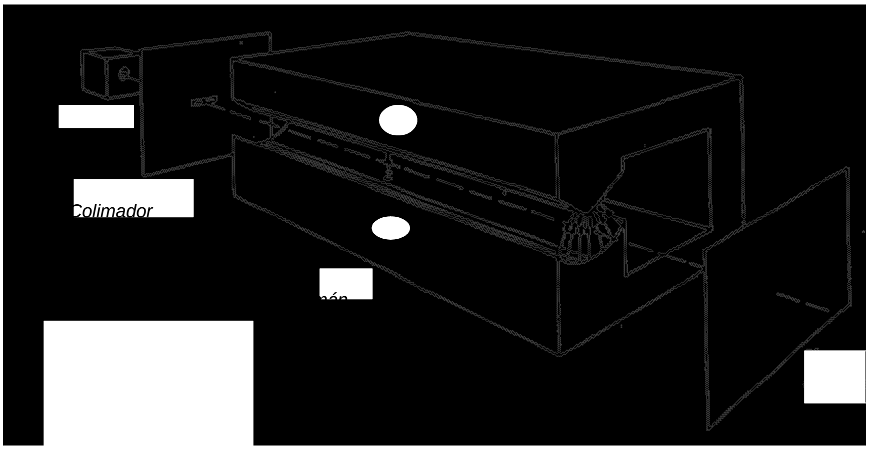


Fig. 6.3. Esquema del montaje del experimento de Stern-Gerlach.

Lo que hacen Einstein y Ehrenfest es preguntarse por la forma en que los átomos de plata alcanzan sus orientaciones finales. En principio, la simplicidad del montaje experimental permite suponer una respuesta fácil. Pero un breve análisis muestra que no es así.

Clásicamente, en presencia de un campo magnético, los dipolos efectúan un movimiento de precesión (precesión de Larmor), si excluimos tanto colisiones como procesos radiativos. Si se varía de manera infinitamente lenta —en relación a la velocidad de precesión— la dirección del campo, no cambia el ángulo del susodicho movimiento de precesión. Por ello no es posible explicar de este modo la bifurcación del haz de átomos de plata. O las colisiones o la radiación han de contribuir a la alineación (paralela o antiparalela) de los dipolos con el campo. Dado que una vez los iones inician su vuelo acelerados por el campo eléctrico no sufren más colisiones, todo apunta a que la orientación de los átomos de plata tiene lugar a partir del momento de su entrada en

[110] Cartas de Einstein a Ehrenfest, 18 y 23 de mayo, 1922. En *AHQP*, microf. AHQP-1.

el campo creado por el electroimán, pero mediante procesos radiativos. Ahora bien, el cálculo del orden de magnitud del tiempo medio de duración de las transiciones cuánticas entre estados estacionarios necesarias para observar lo observado arroja un valor que está entre 10^9 y 10^{11} segundos. En el laboratorio las pruebas arrojan un valor de unos 10^{-4} segundos, lo que significa una diferencia de 15 órdenes de magnitud entre la teoría y el experimento. Einstein y Ehrenfest proponen dos alternativas para salvar este abismo:

A. El mecanismo "real" es tal que los átomos jamás se hallan en estados que no están completamente cuantizados.
B. En influencias súbitas (por ejemplo, colisiones) los átomos pueden transitar a estados que violan las reglas cuánticas relativas a la orientación espacial. Según esta alternativa, a las orientaciones exigidas por las reglas de cuantización se llegaría sólo mediante procesos de *Ausstrahlung* y *Einstrahlung* (los tres procesos elementales utilizados por Einstein en 1916 para deducir la ley de Planck: emisión espontánea y emisión o absorción inducidas)[111]. La probabilidad de este último tipo de transiciones sería extraordinariamente superior a la de las transiciones entre estados cuánticos.

La alternativa **A** conlleva que las orientaciones de los átomos dependan de las condiciones del hornillo, y no de las del vuelo, pues antes de iniciarse éste los átomos ya deberán estar distribuidos en dos grupos. Según esto, cualquier campo, por débil que sea, será determinante a efectos de la orientación de las partículas tras una colisión. Otra de las pegas que se le pueden poner a esta salida es que anula la diferencia entre procesos rápidos y procesos lentos, pues una variación de la dirección del campo cambiaría automáticamente la orientación de las partículas, fuera ésta súbita o lenta[112]:

> Plus généralement, un système mécanique devrait, lorsque les conditions extérieures varient de façon arbitrairement rapide, s'installer dans le même état final que lorsque ces variations sont exécutées de façon infiniment lente (adiabatique). Il est facile de montrer à l'aide de quelques exemples que cela revient à violer les équations de la mécanique.

Ilustran esto con los siguientes ejemplos:

(i) Si se menguara la longitud de un péndulo justo cuando éste se encontrara en la posición vertical, se aumentaría su frecuencia de oscilación sin haberle suministrado

---

[111] Véase EINSTEIN (1916a y 1916b).
[112] EHRENFEST & EINSTEIN (1922). Versión francesa en BALIBAR *et al.* (1989), 159.

energía mecánica. Este proceso requeriría entonces la realización de un trabajo mecánicamente inconcebible.
(ii) Si en lugar de invertir de manera infinitamente lenta la orientación de un campo magnético en el que está inmerso un átomo —con momento magnético, claro—, se cambia de forma rápida, la orientación de este último no coincidirá con la dirección del campo, a menos que tenga lugar una variación del momento angular también mecánicamente inconcebible.

Si no se quiere desahuciar de este modo la vigencia de las leyes de la mecánica, queda la alternativa **B**. Con arreglo a ella, después de cada colisión la orientación de los átomos será aleatoria —no cuantizable— y la posterior reorientación vendrá acompañada de emisiones y absorciones en el infrarrojo. Esto implicaría que la probabilidad de transitar de estados no cuánticos (no cuantizados) a cuánticos (cuantizados) sería muchísimo mayor que la de transitar entre estados puramente cuánticos. Pero ya se ve que igual que ocurría con la alternativa **A**, las condiciones de temperatura y campo magnético del hornillo volverían a ser determinantes para la distribución estadística de las orientaciones atómicas, pues tras la última colisión, durante el vuelo, los átomos ya sólo se reorientarían "quasiadiabáticamente" en las direcciones paralela y antiparalela al campo.

Esta interpretación convierte además en imprescindible la posibilidad de emitir y absorber en rangos que requieren la presencia de cargas. Existen sin embargo abundantes pruebas en contra de ello.

Einstein y Ehrenfest subrayan que ninguna de las dos alternativas es satisfactoria, y señalan que dejan en el tintero algunas consideraciones sobre las ideas bohrianas de la 'cuantización difusa' que pueden tener cabida en el estudio de campos complejos. Según parece, añadieron este último comentario por expreso deseo de Ehrenfest[113].

Aunque no discutiré la acogida que tuvo este trabajo, no puedo dejar de mencionar que Sommerfeld advirtió por carta a Bohr, unos meses después de su publicación, de la negra sombra que se cernía sobre la hipótesis adiabática. Y es que Einstein y Ehrenfest habían puesto al descubierto que no había forma de dar cuenta del experimento de Stern-Gerlach sin violentar de una u otra manera la teoría cuántica vigente. De hecho, son los mismos autores los que sugieren esta *revisión* de la hipótesis de Ehrenfest, su alternativa **A**, que implica la pérdida de la demarcación —esencial para definir las transformaciones adiabáticas— entre procesos lentos y rápidos. No es ocioso que los dos ejemplos ilustrativos que presentan sean quizá los más vinculados a los

---

[113] Carta de Einstein a Ehrenfest, probablemente de mediados de agosto, 1922. En *AHQP*, microf. AHQP-1.

procesos adiabáticos: el acortamiento de la longitud del péndulo y la orientación de un dipolo (magnético) en un campo externo. La alternativa **B**, por contra, salvaguarda tanto las leyes de la mecánica como su validez en las transformaciones lentas, pero a cambio de introducir suposiciones a primera vista demasiado pintorescas relacionadas con los ya de por sí esquivos procesos radiativos. Esta segunda interpretación del experimento de Stern-Gerlach —que nos ha permitido reencontrarnos momentáneamente con Ehrenfest— no ponía directamente en cuestión la hipótesis adiabática, pues entre la alternativa **A** y la **B** los autores no se decantan por la primera. Pero tampoco por la segunda.

Bohr desautorizará el cálculo del tiempo requerido para la transición presentado por Einstein y Ehrenfest, a partir de unas consideraciones impregnadas totalmente de la filosofía que brotaba del cada vez más protagonista principio de correspondencia. Lo hará en el artículo en que, tras la aparición de nuevas grietas en el edificio diseñado en *OQTLS*, Bohr contemplaba la posibilidad de que hubiera estados estacionarios con movimientos que no vinieran descritos por la mecánica ordinaria. De ese modo, aplazaba la condena de la hipótesis adiabática, pero a cambio de asestarle un duro golpe en su significación originaria. Bohr, de hecho, se vio obligado a buscarle incluso un nuevo nombre.

6.2.2 El postulado de invariancia y permanencia de los números cuánticos

En mayo de 1920, Lorentz invitó a Bohr a participar en el próximo congreso Solvay, que iba a celebrarse en Bruselas en abril del año siguiente. Bohr, que inicialmente aceptó la invitación, se excusó ante Ehrenfest —ayudante de Lorentz en los preparativos— de su demora en el envío de la ponencia aduciendo que acababa de abrir una nueva vía de investigación que le tenía muy ocupado[114]:

> I have recently had some progress with my work on the atoms, having on the basis of the principle of correspondence developed a line of argument, which seems to allow to fix the motions and configurations of the electrons in the atoms of all elements in rather great detail. The argumentation offers detailed explanation of the periodic law of chemical properties of the elements and seems also to offer a basis for the general interpretation of the characteristic magnetic properties of the different substances.

Un mes antes, ante los físicos de Copenhague, Bohr había anunciado su intención de confeccionar una nueva teoría atómica, pues la estructura anular propuesta en su

[114] Carta de Bohr a Ehrenfest, 20 de enero, 1921. En NIELSEN (1976), 29-30.

trilogía de 1913 ya se había mostrado incapaz de dar cuenta de los espectros de átomos multielectrónicos (recordemos que sobre la constitución atómica de los elementos versaba la cuarta parte de *OQTLS*, que nunca llegó a publicarse)[115]. Esos eran los progresos de los que hablaba a Ehrenfest.

En la primavera de 1921 Bohr envió una breve carta a *Nature* en la que exponía estas nuevas ideas[116]. Pero su pésimo estado de salud —que le impidió también ir a Bruselas— le impidió exponerla más amplia y sistemáticamente, lo que creó cierto estado de expectativa entre sus colegas. Esto le escribía Ehrenfest tras leer una segunda carta aparecida en setiembre[117]:

> I have read your *Nature* letter with eager interest (...) Of course it now interests me even more how you saw it all in considerations of correspondence. It interests me especially: what were the *difficulties* like that taught you to find the way from the conception of the *first Nature* letter to that of the second. I am VERY curious to know that.

Unos meses más tarde, en una de las múltiples cartas que escribió a Bohr durante el viaje que hizo por Escandinavia, aprovechando su primera visita a casa de los Bohr en las navidades de 1921, Ehrenfest adjuntaba una relación de algunos de los temas que quería discutir a su vuelta a la capital danesa, para aprovechar así los últimos días junto a Bohr. Ahí, encontramos la pregunta "¿A qué se refiere <u>más exactamente</u> con ‹‹una extensión en cierto modo de la hipótesis adiabática››"[118].

Kragh sitúa en el verano siguiente la finalización de la reforma hecha por Bohr, justo después de la celebración en Gotinga del *Bohr Festspiele*, esto es, tras las conferencias Wolfskehl de 1922[119]. Bohr —que había sido invitado el año anterior, pero tampoco había podido asistir por las mismas razones que no fue a Bruselas— expuso ante los físicos alemanes —a quienes, recordemos, se les había vetado la asistencia al congreso Solvay del año anterior— una visión bastante detallada de su nueva teoría y, según Kragh, la acabó de pulir a su vuelta a Copenhague. A estas jornadas acudieron personajes de la talla de Heisenberg, Pauli, Born, Landé y Sommerfeld, entre otros. También concurrió Ehrenfest, quien por aquel entonces seguía impartiendo anualmente clases en Gotinga. En líneas generales, Bohr presentó la teoría que había

---

[115] Para más detalles sobre la segunda teoría atómica de Bohr, véase DARRIGOL (1992), 150-212, y KRAGH (1979).

[116] BOHR (1921c).

[117] Carta de Ehrenfest a Bohr, 27 de setiembre, 1921. En KRAGH (1979), 137. La referencia de la segunda carta a *Nature* es: BOHR (1921d).

[118] Carta de Ehrenfest a Bohr, 8 de enero, 1922. En *AHQP*, microf. AHQP/BSC-2, section 1.

[119] Véase KRAGH (1979).

presentado en *OQTLS*, pero apuntando ya, en lo que atañía a la constitución atómica, su nueva forma de plantear el asunto[120].

Pero Bohr creía necesario volver a escribir un tratado acerca de los principios generales que incluyera los numerosos avances que habían cambiado el panorama desde la publicación de la primera parte de *OQTLS*. Sin embargo, en lugar de abordar la redacción de una monografía, decidió escribir una serie de pequeños artículos, de los que sólo publicó el primero[121]. Nielsen —uno de los editores de las obras de Bohr— ve en esta marcha atrás una reacción al fracaso en la explicación de las estructuras de los multipletes y del efecto Zeeman anómalo[122].

Esa primera y única entrega apareció en el mismo volumen de *Zeitschift für Physik* en el que Kramers presentó las conclusiones de su investigación sobre el elemento *posterior* al ya architratado hidrógeno: el helio. Es decir, en el mismo volumen que el trabajo con el que se demostraba la incapacidad de la teoría cuántica —esto es, de la teoría de perturbaciones— de dar cuenta del espectro de este elemento, lo que podría entenderse tanto como el fracaso del intento, como el éxito de la investigación —pues se habría obtenido al menos un resultado concluyente—, como las dos cosas a la vez o como ninguna de ellas. Así, al luminoso experimento de Stern-Gerlach —y la no menos desveladora discusión de Einstein y Ehrenfest— se añadió el fiasco del helio. También el efecto Zeeman se resistía a los tratamientos hechos con arreglo a la teoría de *OQTLS*. Con este panorama, Bohr optó por agarrarse al principio de correspondencia y desprenderse un poco más de algunos restos de mecánica ordinaria. Cómo no, ello afectó a la hipótesis adiabática, que desde 1918 había quedado inserida en la teoría de Bohr. Ehrenfest, en el artículo firmado junto a Einstein, contribuyó a poner en duda la pertinencia de usar transformaciones lentas, poniendo al descubierto que, al menos en el caso de la cuantización espacial, no conducían a resultados concordantes con lo observado por los físicos experimentales. Kramers, que recordemos que también había usado la hipótesis adiabática para calcular la energía de ionización del helio, avivó entonces la sensación de que había que reconducir la situación y dejar atrás algunos de los preceptos que contenía *OQTLS*.

Dije en la introducción de este capítulo que la hipótesis adiabática fue acusando, en estos primeros años de la década de los veinte, un desdoblamiento en sus aplicaciones y hasta en sus acepciones. Por un lado, mantenía la regencia de las leyes de la mecánica ordinaria, como prescribía el principio de transformabilidad mecánica y, por otro, conservaba el valor de los pesos estadísticos, independientemente —y este fue

---

[120] BOHR (1922c).

[121] Véase la carta de Bohr a Ehrenfest, 19 de mayo, 1922. En NIELSEN (1976), 631. El segundo artículo (inédito) se encuentra mecanografiado en el *Niels Bohr Archive*; véase NIELSEN (1977), 754.

[122] NIELSEN (1976), 41-42.

precisamente el origen del desdoblamiento— de la vigencia de la mecánica de Hamilton. Pues bien, en la nueva teoría de Bohr, perdía importancia la primera de las acepciones, y se mantenía la segunda. Esbozaré lo que a veces se denomina segunda teoría atómica de Bohr, empezando por fijarme en un artículo que se publicó en enero de 1923, y que es el primero que contiene un desarrollo de las nuevas ideas del físico danés. Este trabajo fue traducido al inglés y publicado como suplemento de las actas de la *Cambridge Philosophical Society* en 1924. Esta versión es la que citaré[123].

En efecto, al acudir al artículo en cuestión, puede comprobarse que Bohr agranda la brecha entre la mecánica clásica y la teoría cuántica abierta en 1913 y apuntalada en 1918. La interacción es seguramente el problema que más sujeto está a cuestionamiento de las anteriores versiones de la teoría, y es que era el que a la postre había de dar cuenta del funcionamiento de los átomos multielectrónicos. Según Bohr, no hay discusión posible acerca de la incapacidad de la electrodinámica ordinaria para describir los sistemas estudiados. Con dos excepciones. En sistemas aislados se supone la aplicabilidad de aquélla en los estados estacionarios, sin considerar —claro está— los procesos de emisión y absorción de radiación. La segunda excepción la constituyen las transformaciones lentas[124]:

> ... a process of the kind discussed proceeds so slowly and uniformly that the fields of force, which arise from external causes or from other systems concerned in the process, to which the particles of the individual systems are subjected, only change slightly in an interval of the order of magnitude of the periods characteristic of the motions of the particles.

La suposición que sustenta esta validez de la electrodinámica ordinaria en las transformaciones lentas ahora recibe el nombre de "principio adiabático". Su aplicabilidad requiere que los movimientos sean periódicos (pues sólo en este caso pueden determinarse los estados estacionarios) y que no varíe el grado de periodicidad del sistema durante la transformación. Bohr presenta este principio sencillamente como una extensión de la vigencia —con el mismo grado de aproximación— de la electrodinámica ordinaria en sistemas aislados[125]:

> In summarising, we may say that the Adiabatic Principle ensures the stability of the stationary states in the region in which we might on the whole expect that this stability can be discussed on the basis of the ordinary electrodynamic laws.

---

[123] BOHR (1924).
[124] *Ibíd.* En NIELSEN (1976), 469.
[125] *Ibíd.*, 471.

Igual que antaño, el principio adiabático requiere que las condiciones que caracterizan los estados estacionarios sean invariantes a lo largo de una transformación lenta. Esto permite calcular las variaciones de la energía, aunque según Bohr —y esto da buena muestra del estado de sus especulaciones— nada asegura que la función energía siga siendo válida en el ámbito cuántico, menos aún en las por ahora inasibles transiciones entre estados estacionarios.

Hasta aquí, nada parece ser excesivamente distinto a lo que Bohr tenía habituados a sus lectores. Las novedades más llamativas aparecen al considerar los sistemas no multiperiódicos. El movimiento de las partículas no puede describirse según la dinámica clásica[126]:

> This general failure of the classical laws show that, even in the case of a harmonic interplay, we must expect that, neither the fixation of the energy, nor the testing of the stability, can be strictly carried out by the use of the principles of ordinary mechanics in cases in which the interaction of the electrons cannot be produced adiabatically, or where the effect of the external forces, calculated classically, would change the character of the interaction.

Bohr sigue defendiendo la caracterización de esos movimientos mediante números cuánticos, basándose en consideraciones que se apoyan en el principio adiabático y en el de correspondencia[127]:

> The demand for the presence of sharp, stable, stationary states can be referred to, in the language of the quantum theory, as a general principle of *the existence and permanence of the quantum numbers*.

Y es que respecto a la cuestión de los pesos estadísticos de los estados estacionarios, el principio adiabático mantiene plenas competencias[128]:

> ... the weight which is to be attributed to any individual stationary state, defined by the quantum numbers $n_1,\ldots,n_u$, is the same for two systems if the sets of stationary states of these systems can be connected, without ambiguity, by a continuous transformation.

---

[126] *Ibíd.*, 473.
[127] *Ibíd.*
[128] *Ibíd.*

Bohr particulariza la demostración de la "condición δG" al caso discreto, ofreciendo así la deducción de lo que ya en *OQTLS* sostenía (*cfr*. 5.5.3.2): si se adapta el tratamiento de Ehrenfest de los pesos a priori a los estados estacionarios de la teoría cuántica, la condición correspondiente que éstos han de cumplir es –como de hecho cualquier propiedad que caracterice a los estados estacionarios– la de ser invariantes adiabáticos. Bohr no deja de señalar que los pesos obtenidos tienden a encajar satisfactoriamente, para números cuánticos altos, con la equiprobabilidad clásica de los volúmenes fásicos de igual magnitud.

En esta teoría no hay tampoco ninguna hipótesis relacionada con la causa de los procesos radiativos, ninguna propuesta de qué es lo que provoca que un átomo emita o absorba radiación electromagnética. Pero a pesar de la ruptura con las leyes clásicas, es posible establecer un nexo entre la ocurrencia de los procesos radiativos y los movimientos atómicos. Se consigue atendiendo a las componentes armónicas vibracionales de éstos. Bohr deja claro que este nexo debe considerarse como una ley cuántica, como una ley que no debe disminuir ni un ápice el choque entre los postulados fundamentales expuestos en su trabajo y la teoría electrodinámica ordinaria.

El principio de correspondencia —pues así denomina a este nexo— no informa directamente de la estabilidad de los estados estacionarios ni de los procesos radiativos. Más bien permite confiar —a ojos de Bohr— en que la futura teoría tendrá cierta consistencia, principalmente por dos motivos: (i) garantiza la coincidencia del grado de periodicidad con el número de condiciones cuánticas necesarias para fijar un estado estacionario y (ii) justifica que la modificación de las condiciones externas puede tener como efecto la variación del grado de periodicidad del movimiento. Algunas aparentes paradojas que surgen al determinar los estados estacionarios también pueden desvanecerse al atender a este principio. Un caso eximio de ello es la diferente serie de estados estacionarios que parece haber en sistemas donde el movimiento posee periodos de distintos órdenes. Bohr remite y comenta a este respecto un trabajo de Ehrenfest y Breit que trataré en el epílogo[129].

No creo que merezca la pena detenerse aquí en más detalles, pues no incumben directamente a nuestro propósito. Bohr da fin a este trabajo mostrando una alta predisposición a aceptar cambios verdaderamente sustanciales: ni la conservación del momento ni la conservación de la energía pueden considerarse en la situación actual principios incuestionables. A otro nivel están el principio adiabático y el de correspondencia[130]:

---

[129] EHRENFEST & BREIT (1922).

[130] BOHR (1924). En NIELSEN (1976), 499. Cursivas mías.

> In this connection the Adiabatic Principle, as well as the Correspondence Principle, occupy a different position, because of their more general range of applicability. They appear, as we shall see, suited, in a higher degree, to point out new ways for further extensions of the quantum theory of atomic structure. As frequently emphasized, *these principles, although they are formulated by help of classical conceptions, are to be regarded purely as laws of the quantum theory*, which give us, notwithstanding the formal nature of the quantum theory, a hope in the future of a consistent theory, which at the same time reproduces the characteristic features of the quantum theory, important for its applicability, and, nevertheless, *can be regarded as a rational generalisation of classical electrodynamics.*

Este fragmento contiene una declaración de principios —nunca mejor dicho— que da idea del rumbo que estaban tomando los pensamientos del físico danés: el principio adiabático y el de correspondencia son guías más fiables que los mismísimos principios de conservación de la energía y del momento. Ya en sus primeras apariciones, Bohr había insistido en su origen cuántico, ahuyentando toda posible interpretación que los presentara como una rémora que enlazara su teoría con la mecánica clásica.

El principio adiabático garantiza la estabilidad de los estados estacionarios: en las transformaciones infinitamente lentas —de sistemas multiperiódicos— siguen siendo válidas las leyes de la electrodinámica ordinaria. En sistemas atómicos con varios electrones, en los que las interacciones varían con el tiempo y en los que ni mucho menos puede asegurarse la multiperiodicidad, la mecánica clásica deja de proporcionar una descripción correcta. El principio adiabático asegura la estabilidad de los sistemas atómicos sólo en las regiones en las que se puede esperar que dicha estabilidad pueda discutirse a partir de las leyes de la electrodinámica ordinaria. No debe extrañarnos, pues, que Bohr cambiara el nombre del principio. Así le reconocía a Ehrenfest su contribución indirecta en este trabajo[131]:

> ... trata en gran parte de los principios generales de la teoría cuántica, y en él verá que he aprendido mucho en nuestras discusiones.

El cambio de nombre no parece haber sido tarea fácil para Bohr:

> Usted sabe lo mucho que significa para mí el matiz de un palabra, y no puedo describirle mejor el estado de cosas que diciéndole que (...) me he sentido

[131] Carta de Bohr a Ehrenfest, 19 de mayo, 1922. En NIELSEN (1976), 631.

> obligado a adoptar de nuevo la denominación de principio adiabático y que he capitulado incluso hasta el punto de que hablo sólo de peso estadístico, y que hasta he discutido aquí con la gente contra el uso de una probabilidad a priori.

Supongo que la distinción entre probabilidades a priori y peso estadístico remite a la contraposición entre el antiguo modelo de anillos y la nueva visión que propone, en la que los electrones interaccionan entre sí como un conjunto. Esta concepción más global del funcionamiento interno de un átomo, en el que los electrones más externos penetrarían hasta zonas más internas, se apoyaba enteramente en el principio de correspondencia. Bohr rehúsa en 1923 referirse al estado de un electrón o a su probabilidad a priori, y quiere tratar el átomo como un todo, asignando pesos estadísticos a cada uno de los estados estacionarios del sistema entero.

En 1923 aparecieron graves resquebrajaduras en el poder deductivo del principio de correspondencia. Bohr mantuvo entonces las líneas generales de sus postulados fundamentales, pero desligándolos aún más de las leyes de la mecánica ordinaria. En marzo enviaba un nuevo artículo, esta vez a *Annalen*, y en él podemos detectar cierta reacción de Bohr a los acontecimientos (el trabajo anterior estaba firmado en noviembre de 1922). Veamos cómo está formulado el primer postulado[132]:

> I. Among the conceivable states of motion of an atomic system, there exist a number of so-called stationary states, in which the motion of the particles to a great extent follows the classical mechanical laws, but which are distinguished by a peculiar stability that cannot be explained mechanically and that brings about that every lasting change in the motion of a system must consist in a complete transition from one stationary state to another.

A pesar de que no es esta una publicación dedicada a exponer los fundamentos generales de la teoría, la ausencia del principio adiabático en los párrafos introductorios es sintomática. Y al mismo tiempo esperable: la parcial derogación de las leyes de la mecánica le hacen perder sentido. No así su variante estadística, que desde 1918 Bohr había mantenido al margen de la validez de la mecánica[133]:

> ... in a continuous transformation of a system, the statistical weights of the individual stationary states do not change, as long as the degree of periodicity remains the same.

---

[132] BOHR (1923). Versión inglesa en NIELSEN (1977), 612-613.
[133] *Ibíd.*, 616.

Hallamos aquí una nueva apelación al principio que había de heredar la invariancia de los números cuánticos, y que tanto se parece a la futura versión del teorema adiabático de la mecánica cuántica. Tras afirmar que en átomos multielectrónicos sólo puede esperarse que la mecánica clásica no pueda describir los movimientos, Bohr afirma[134]:

> ... the general stability of atomic structures leads to the view that, in every atom with several electrons, there are properties of the motion of each electron, and of the interplay among the electrons, which possess an invariant character that cannot be explained mechanically, but that finds its meaningful expression just in the quantum numbers. This view may be called a formal *postulate of the invariance and permanence of quantum numbers.*

Bohr ya sólo tiene puesta la mente en la constitución atómica y en la tabla periódica, e igual que se hizo en muchos de los intentos de diseñar modelos atómicos, basó su estudio en ir añadiendo electrones a un núcleo. En esos procesos, en general, los números cuánticos del sistema original no se modifican[135]:

> In order to utilize the regularities in the spectra for this purpose, we assume, in accordance with the postulate mentioned, that during a capture process the quantum numbers, characterizing the motions of each of the previously bound electrons in the normal state of the building-up stages, will remain unchanged under the perturbing influence of the electron being captured.

Sobrevivió así, a los embates antimecánicos, sólo la variante estadística, sólo —como es lógico— la variante que estaba desligada de la vigencia de las leyes de la mecánica y de la electrodinámica ordinarias. Muy lejos quedaban aquellas demostraciones de Ehrenfest de la invariancia adiabática del cociente entre la energía cinética media y la frecuencia de un sistema periódico, o la caracterización de los movimientos permitidos entre los posibles mecánicamente mediante invariantes adiabáticos. Sin embargo, el principio de invariancia y permanencia de los números cuánticos recuerda la formulación original de Ehrenfest: en una transformación adiabática los movimientos cuánticamente permitidos se convierten en permitidos; no cambia —hay que añadir ahora— su número cuántico. En esta nueva versión queda atrás toda relación con la mecánica clásica, un preludio de lo que ocurriría un par de años después. Pero antes, la hipótesis de Ehrenfest aún había de recibir otro golpe, esta vez mortal.

---

[134] *Ibíd.*, 631-632.
[135] *Ibíd.*, 632.

6.2.3 La hipótesis adiabática en entredicho: los campos cruzados

Los átomos multielectrónicos habían obligado a Bohr a no exigir que sólo los movimientos multiperiódicos pudieran ser cuantizados. Pero, para los casos más simples, con ecuaciones de Hamilton solubles, Bohr mantenía lo dicho en *OQTLS*. En el mismo año 1923, una nueva hendidura, originada en el más simple de los elementos, el hidrógeno, distanció un poco más la teoría y los experimentos.

Quien abrió el fuego fue el físico vienés Otto Halpern, quien el mes de octubre publicó un resultado con el que se insinuaba la inutilidad de seguir investigando sin replantear seriamente los fundamentos de la teoría[136]. Para ello acudió a la hipótesis adiabática presentándola como si del último reducto incuestionable se tratara. Atacó la primera opción que se le había ocurrido a Bohr para encarar la crisis del helio: reconsiderar nuevamente el ámbito de validez de las leyes de la mecánica. Presentó ni más ni menos que un cálculo preciso de los estados estacionarios del ortohelio, siguiendo las indicaciones que Pauli y Rubinowicz —conocedores de las intenciones de Bohr previamente a su publicación— le habían proporcionado. Así que —como él mismo explica en su trabajo— no presentaba más que un desarrollo matemático de la alternativa ideada por Bohr. Además de evidenciar que los valores obtenidos no se ajustaban a los observados, Halpern muestra mediante una transformación adiabática —que se preocupa de asegurar que no pasa por puntos singulares— cómo se puede construir un estado prohibido para este modelo del ortohelio sin necesidad de aplicar las leyes de la mecánica allí donde Bohr propone que no se apliquen. El estado prohibido es uno en el que los electrones pueden acercarse arbitrariamente al núcleo.

En esta rápida reacción a la reforma de Bohr, Halpern utilizó un resultado con el que en el mismo número de *Zeitschrift für Physik* había pretendido contradecir al físico danés[137]. Se trata de unas consideraciones sobre la influencia simultánea de un campo eléctrico y uno magnético en el espectro del hidrógeno. El que el átomo de hidrógeno en esas condiciones (cuando los dos campos son de magnitud similar y forman un ángulo distinto de cero) no poseyera soluciones periódicas, había llevado a afirmar a Bohr que no sería cuantizable[138]. O sea, que los estados admitidos no estarían distribuidos de manera discreta, sino continua. En 1918 —año en que Bohr formuló su predicción— las observaciones no permitían discernir si lo que se observaba era un cúmulo muy concentrado de líneas desdobladas o bien líneas con un cierto grueso. En el prólogo a la

[136] HALPERN (1923b).
[137] HALPERN (1923a).
[138] BOHR (1918b). En NIELSEN (1976), 145-164.

traducción al alemán de sus trabajos (firmado en noviembre de 1920) mantenía aún esa opinión y, en 1922, autores como Born y Pauli, también pensaban lo mismo[139].

Lo que Halpern encontró en 1923 fue una solución multiperiódica al sistema de los campos cruzados, resultado que implicaba —según la teoría de Bohr— su cuantizabilidad. En sus cálculos utilizó básicamente el método perturbativo desarrollado por Born y Pauli, y con él logró reducir el problema al del oscilador bidimensional no armónico e integrar las ecuaciones del movimiento. Halpern cuestionó además una solución anterior propuesta por Epstein a partir de un método perturbativo original (distinto del de Born-Pauli y del de Bohr-Kramers). En particular, Halpern ponía en duda la convergencia de las series empleadas por Epstein, punto clave en cualquier teoría de perturbaciones.

Al parecer, Epstein había anunciado dicha solución precisamente en los trabajos en los que desarrollaba —en tres entregas— su propia teoría de perturbaciones adaptada a la teoría cuántica, en 1922. Hasta donde yo sé, nunca llegó a publicarla, pero impartió algunos seminarios en los que expuso sus descubrimientos. Uno de ellos lo dio en Hamburgo en verano de 1923, y a él asistió Pauli, instalado por aquel entonces en esa ciudad alemana. Esto es lo que le explicaba al joven físico vienés Gerhard Hansen al respecto[140]:

> In Hamburg I met Epstein, who is on a visit to Germany. He gave a long talk on the subject of Balmer lines in crossed electric and magnetic fields. The result is that, contrary to our opinion up to now, mechanics leads to harmonic solutions in this case; the mechanical equations for the secular perturbations can be integrated. Hence one must expect sharp [line-]components. I have checked the calculation and found that Epstein is right. I am writing this with the purpose that Bohr should not state anything wrong in writing his Guthrie Lecture.

El también joven Oskar Klein publicó en 1924 en *Zeitschrift für Physik* otra solución multiperiódica del sistema de los campos cruzados[141]. El título de su trabajo contenía un "I" que, como queda también patente en el contenido del escrito, indicaba la continuidad que su autor tenía previsto darle. De hecho, anuncia que en una futura publicación considerará el comportamiento del sistema en cuestión en variaciones adiabáticas de los campos externos, especialmente en lo que toca a las intensidades y polarizaciones. Nunca llegó a aparecer.

---

[139] BOHR (1921a). En NIELSEN (1976), 355. BORN & PAULI (1922). En BORN (1963), vol. 2, 13-14.
[140] Carta de Pauli a Hansen, 6 de julio, 1923. En MEHRA & RECHENBERG (1982), vol. 1, 504.
[141] KLEIN (1924).

El artículo publicado está íntegramente dedicado a analizar el efecto de un campo eléctrico y otro magnético, ambos homogéneos y formando un ángulo entre sí distinto de cero, sobre el espectro del hidrógeno. Klein menciona las recientes contribuciones de Epstein y Halpern, y cuestiona a su vez la solución presentada por este último (señala una serie infinita de convergencia —a su entender— dudosa). Él, por su parte, utiliza el método expuesto por Bohr en la segunda parte de *OQTLS* para dar cuenta del efecto Stark: calcula las perturbaciones del sistema y determina después los estados estacionarios a partir de las magnitudes que son invariantes adiabáticos, magnitudes cuya invariancia promete demostrar también en la siguiente entrega. Obtiene así toda una serie de casos para los que las perturbaciones tienen una carácter periódico, contradiciendo las especulaciones originales de Bohr.

En 1924, en el mes de junio, todavía se publicó otra contribución que presentaba una solución del mismo problema en términos de la mecánica ordinaria, de nuevo hallada con ayuda de la teoría de perturbaciones de Bohr[142]. Su autor era Wilhelm Lenz, y según reconocía él mismo, no iba mucho más allá de lo publicado ese mismo año por Klein.

Hasta aquí, la aparición de estas soluciones multiperiódicas ("armónicas", como las denomina Pauli), no parecen comprometer excesivamente a la teoría cuántica ni a la hipótesis adiabática. Veamos sin embargo lo que decía Heisenberg en la introducción del trabajo en que presentaba una nueva interpretación de las relaciones mecánicas y cinemáticas, esto es, en el trabajo en que presentaba la mecánica cuántica[143]:

> Experience however shows that only the hydrogen atom and its Stark effect are amenable to treatment by these formal rules of quantum theory [se refiere a la teoría cuántica de Bohr-Sommerfeld]. Fundamental difficulties already arise in the problem of 'crossed fields' (hydrogen atom in electric and magnetic fields of differing directions). Also, the reaction of atoms to periodically varying fields cannot be described by these rules. Finally, the extension of the quantum rules to the treatment of atoms having several electrons has proved unfeasible.

¿A qué dificultades se refiere? Veamos ahora lo que decía al respecto Bohr en un artículo que publicó en varias revistas a finales de 1925 y principios de 1926, titulado "Atomic theory and mechanics"[144]. Dicho trabajo contiene prácticamente sus últimas consideraciones acerca de la teoría cuántica *antigua*, pues a la sazón ya se había publicado el trabajo de Heisenberg, y además Bohr tenía también conocimiento del

---

[142] LENZ (1924).
[143] HEISENBERG (1925). Versión inlesa en VAN DER WAERDEN (1968), 261.
[144] BOHR (1925).

contenido de las todavía inéditas publicaciones de Born y Jordan, así como de los cálculos de la serie de Balmer del hidrógeno que Pauli había realizado utilizando ya los nuevos métodos. Según Bohr, el análisis fino de las series espectrales conllevaba algunos problemas hasta el momento de difícil resolución. El estudio del efecto Zeeman anómalo, gracias especialmente a las contribuciones de Landé, había puesto de manifiesto la diferencia entre los acoplamientos mecánicos y la interacción electrónica. Ello obligaba a introducir ligaduras al tratamiento mecánico de los sistemas atómicos de forma aparentemente injustificada, con la sola referencia de las observaciones como fundamento. En este sentido —escribe Bohr— la "condición de estabilidad termodinámica" propuesta por Ehrenfest resulta una herramienta muy útil[145]:

> When applied to the postulates of the quantum theory, this condition states that the statistical weight attributed to a stationary state is a quantity which cannot be changed by a continuous transformation of the atomic system.

Pero continúa:

> Moreover, it has recently been recognized that this same condition leads, even for atoms with only one electron, to difficulties which point to a limitation of the validity of the theory of periodicity systems.

Dichas dificultades son presumiblemente las mismas a las que se refería Heisenberg. Más adelante, Bohr precisa esta alusión:

> In fact, the problem of the motion of point charges admits of certain singular solutions which must be excluded from the manifold of stationary states. This exclusion artificially restricts the rules of quantisation, but at first this restriction did not obviously contradict experimental evidence. Difficulties of an especially grave nature, however, were brought to light by the interesting analysis by Klein and Lenz of the problem of a hydrogen atom in crossed electric and magnetic fields.

El mérito de las contribuciones de Klein y Lenz citadas por Bohr residía, recordemos, en la obtención de soluciones multiperiódicas para los estados estacionarios del hidrógeno en presencia simultánea de campos eléctricos y magnéticos. Para entender a qué se refieren Bohr y Heisenberg, tenemos que remontarnos de nuevo a *OQTLS*.

A partir de las observaciones del denominado efecto Stark, había quedado establecida la prohibición de estados con momento magnético nulo (movimientos

[145] *Ibíd.* En STOLZENBURG (1984), 278.

pendulares, en los que el electrón atraviesa el núcleo). Kramers, por ejemplo, excluye estos estados en su tesis, en 1918[146]. Bohr planteó entonces una transformación adiabática (que esquivaba movimientos degenerados) en la que se anulaba paulatinamente el campo eléctrico y se introducía después —también lentamente— un campo magnético. De este modo propagó la prohibición de estados estacionarios con $m = 0$ a sistemas influidos por un campo magnético.

Las nuevas soluciones halladas del problema de los campos cruzados ponían de manifiesto que podían hallarse transformaciones adiabáticas que conectaran estados permitidos con estados prohibidos. Así lo explicaba Born en *Vorlesungen*[147]:

> It is possible, therefore, to transform orbits which we have hitherto permitted, and which have been confirmed empirically, into orbits in which the electron approaches indefinitely close to the nucleus. At present no explanation of this difficulty can be given.

Born sólo ve una posible vía de salida: poner en cuestión la invariancia adiabática estricta de las magnitudes que permiten conectar el estado final y el inicial. El propio Klein —uno de los que *solventó* el problema— recordaba décadas después las discusiones que se suscitaron por aquel entonces en torno al principio de Ehrenfest (al que por cierto dice que Bohr había llegado independientemente, refiriéndose, supongo, a sus consideraciones sobre la constitución atómica de 1913)[148]:

> And there was very much discussion about the adiabatic principle, you know, which Ehrenfest had stressed so strongly. I think Bohr came to it independently of Ehrenfest first... But the whole was doubtful so that it was strange that one could get so far in [checking] it. Then you know that later on there came one example after the other where one got into conflict in fixing the stationary states by means of the adiabatic principle. One case was just this cross field. So there came more and more examples of the limitation of that.

Desconozco a qué otros ejemplos se refiere Klein, aunque probablemente aluda a las dificultades que se generaron en el estudio de los átomos multielectrónicos y del efecto Zeeman anómalo. Nos encontramos pues ante la crisis que azotó a la teoría cuántica bien entrada la década de los años veinte, y que, lógicamente, también afectó a la hipótesis adiabática. Quien mejor analizó la problemática de los campos cruzados fue

---

[146] KRAMERS (1919).
[147] BORN (1925). Versión inglesa en BORN (1960), 241.
[148] Entrevista de Heilbron y Kuhn a Klein, 25 de setiembre, 1962. Trascripción en *AHQP*, microf. AHQP/OHI-3.

sin duda alguna Pauli, que no hizo públicos sus resultados hasta 1926, en su colaboración para *Handbuch für Physik* (*cfr*. 6.1.7.5). Allí presentó el cálculo detallado de la transformación infinitamente lenta de una órbita kepleriana elíptica admitida en una órbita pendular prohibida que ponía en tan graves apreturas a la hipótesis de Ehrenfest y a la teoría atómica en general[149]. Estudiaba el caso en que los dos campos eran del mismo orden de magnitud, y despreciaba en su tratamiento los efectos relativistas y los términos de segundo orden de la teoría de perturbaciones en la energía. Siguiendo entonces la misma metodología que él mismo había utilizado unas páginas antes para estudiar el efecto Stark, deducía las energías del estado perturbado y demostraba que la aplicación de la teoría cuántica a los sistemas periódicos permitía establecer estados estacionarios en los casos en que los campos eléctrico y magnético no estaban alineados. Pauli se cuidó especialmente de pasar por puntos singulares para que no cupiera duda alguna de la aplicabilidad tanto de la mecánica clásica como de la hipótesis adiabática. También se encargó de mostrar que la introducción de las correcciones relativistas no eliminaba las dificultades.

No es pues extraño que Pauli considerara de vital importancia que pudieran desarrollarse las técnicas experimentales necesarias para llevar a cabo experiencias de este tipo con hidrógeno (o elementos similares). En una carta escrita a Bohr poco antes, dejaba entrever que, más que a la hipótesis adiabática, el sistema de los campos cruzados ponía en jaque al planteamiento general de la teoría toda [150]:

> ... the root of these difficulties is the arbitrary exclusion –from the point of view of the quantization rules– of pendulum orbits (...) This was the origin of all evil and the original sin of all considerations on the hydrogen atom, which rested on the quantization rules for periodicity systems. The exclusion of $m=0$ was only the logically necessary consequence of this first ban, and the adiabatic process in crossed fields represent only the specially noticeable bad consequences of the exclusion of $j=0$ in the case of the fine structure, which was necessary on one hand to describe the phenomena, and was completely unfounded on the other (...) And yet, nobody at that time had been able to avoid the original sin of the exclusion of the pendulum orbit, in which I see a limitation of the applicability of the theory of periodic systems, since redemption from it can be achieved for no smaller price that by renouncing the mechanical, space-time pictures of the stationary states of the hydrogen atom.

---

[149] PAULI (1926). En PAULI (1964), vol. 1, 429-434.

[150] Carta de Pauli a Bohr, 17 de noviembre, 1925. En PAULI (1979), 258. Versión inglesa en MEHRA & RECHENBERG (1982), vol. 3, 184-185.

Esta carta de Pauli respondía al envío por parte de Bohr de un primer manuscrito del artículo a que me he referido unos párrafos atrás[151]. En ella, Pauli le recomienda resaltar el problema de los campos cruzados, a lo que probablemente Bohr reaccionó añadiendo el fragmento que he citado. Y es en esa misma carta donde Pauli le adjunta sus cálculos del espectro del hidrógeno según la nueva teoría de Heisenberg, a quien por cierto tampoco le había escondido su satisfacción por el hecho de que la nueva mecánica erradicara la prohibición que tanto le molestaba, disolviendo así el problema de los campos cruzados[152].

6.2.4 La traducción a la nueva mecánica

En 1925 y 1926 se publicaron artículos que cambiaron definitivamente la dirección de los aconteceres cuánticos. Como es sabido, la nueva interpretación de las observaciones conllevaba renunciar a cualquier conexión con la mecánica ordinaria, quedando ésta relegada a ser, en lo matemático, un límite o aproximación y, en lo conceptual, una explicación ya superada. La hipótesis adiabática en su formulación original quedó pues fatalmente condenada a desaparecer. Hemos visto que a partir de 1923, y con el uso de las teorías ordinarias en franco declive, Bohr había tendido a preponderar la 'permanencia de los números cuánticos' en las transformaciones lentas, la conservación del peso estadístico. Esta variante de la hipótesis adiabática, que podía desligarse más fácilmente de las leyes ordinarias, no tenía por qué desaparecer del escenario cuántico. Y no sólo no lo hizo, sino que su traducción a la nueva mecánica no se hizo esperar. Pauli, en el obituario de Ehrenfest, de 1933, escribía[153]:

> Today we may add, on the occasion of the 20-year jubilee of *Bohr*'s atomic model, that *Ehrenfest*'s adiabatic hypothesis has retained its significance in wave mechanics as well. Only the emphasis is now no longer on the validity of classical mechanics when a system undergoes adiabatic transformations (since even in the description of stationary states of the system classical mechanics has in general proved inadequate); it is rather on the fact, first demonstrated in wave mechanics by Born, that on transforming a system adiabatically, it always remains in one of the definite stationary states possible with fixed external parameters.

Efectivamente, en 1926 Born había publicado un artículo en el que formulaba por primera vez el *equivalente* mecánico-cuántico de la hipótesis de Ehrenfest: el más

[151] BOHR (1925).
[152] Carta de Heisenberg a Pauli, 12 de octubre, 1925. En PAULI (1979), 249.
[153] PAULI (1933c). Versión inglesa en PAULI (1994), 82.

tarde bautizado como 'teorema adiabático'[154]. Corría el mismo año en que había presentado la interpretación probabilística de la función de onda, que se le ocurrió en estudiando el fenómeno de la colisión. Fue en ese contexto cuando acudió a la hipótesis de Ehrenfest[155]:

> There were other ways of confirming the statistical interpretation. The simplest method seemed to me the action of an external force with given time dependence on an atomic system. A special feature of such processes, which was formulated, during the Bohr-Sommerfeld period of quantum theory, by Paul Ehrenfest in the following manner. As an atomic system exchanges energy, according to Planck, only in quanta of finite energy $h\nu$, where ν is the frequency, h Planck's constant, a very slowly changing force (with only small frequency components) can produce no "quantum jump" between stationary states at all, but only a continuous modification of the properties of these states. This principle has been used to determine (or should one rather say guess?) the quantities which were characteristic for the stationary states (adiabatic invariants). Now the question arose as to how this *adiabatic property* could be derived from quantum mechanics.

Y Born acometió la tarea de rastrear esa "adiabatic property" en la nueva teoría. En el artículo "El principio adiabático en la mecánica cuántica" define magnitudes tales como la probabilidad de un estado y la probabilidad de un proceso, y muestra que en mecánica cuántica la "reversibilidad" sólo se da en transformaciones lentas, entendiendo siempre la "reversibilidad" como una propiedad de las probabilidades de transición y no de los procesos mismos. Lo hace planteando y solucionando la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo para un electrón inmerso en un potencial al que se le añade una perturbación no constante. De este modo, Born demuestra que, para cierto orden de aproximación, la probabilidad de que se dé un salto cuántico provocado por una perturbación infinitamente lenta se anula.

Dos años más tarde publicó junto a Fock una prueba más rigurosa del "teorema adiabático", válida incluso para sistemas degenerados[156]. En los párrafos introductorios se puede leer el teorema ya enunciado dos años atrás por Born[157]:

> Si se numeran los estados de un sistema con los números de los correspondientes niveles de energía, el teorema adiabático asegura que en caso de que inicialmente el sistema se encuentre en un estado con cierto número, en

---

[154] BORN (1926).
[155] Born, M. (1978), "Recollections", 233. En MEHRA & RECHENBERG (2000), 51. Cursivas mías.
[156] BORN & FOCK (1928).
[157] *Ibíd.* En BORN (1963), vol. 2, 338.

> una variación adiabática la probabilidad de una transición del sistema a un estado con otro número es infinitamente pequeña, aunque los niveles energéticos tras la variación puedan diferir de sus valores iniciales en una cantidad finita.

En este nuevo trabajo, Born y Fock pretenden refinar la demostración[158]:

> El teorema adiabático ya fue traducido a la nueva mecánica cuántica por uno de los autores en el año 1926. Sin embargo, no sólo la prueba original dada, sino también la de Fermi y Persico, no está exenta de objeciones matemáticas. Ambas pruebas se refieren al caso en que durante la transformación adiabática no desaparece ninguna frecuencia, e.e., no hay degeneración. Hace falta entonces la generalización que equivale a la de Laue para la vieja mecánica cuántica.
>
> En este trabajo se tratará de aportar una demostración de este teorema que, en un sentido matemático, es más satisfactoria y más general.

No entraremos en detalles. El trabajo de Fermi y Persico que aparece en esta cita es un intento de formular la hipótesis de Ehrenfest en términos de la mecánica ondulatoria (el de von Laue ya lo conocemos)[159]. Se titula "Il principio delle adiabatiche e la nozione di forza viva nella nuova meccanica ondulatoria", y lo presentaron en noviembre de 1926 en la *Academia dei Lincei* de Roma. Enrico Persico narra en la edición de las obras completas de Fermi cómo ambos discutieron ampliamente sobre las nuevas ideas a la vuelta de las vacaciones de 1926, y cómo buscaron insistentemente establecer relaciones con los conceptos que habían guiado las anteriores etapas de la teoría cuántica. En particular, dedicaron este artículo a estudiar la forma que adoptaban en la nueva teoría la energía cinética, la energía potencial y los invariantes adiabáticos. Demostraron que, ciñéndose estrictamente a la mecánica ondulatoria de Schrödinger, podía deducirse un principio análogo al de Ehrenfest.

El teorema adiabático rápidamente pasó a formar parte del nuevo corpus cuántico. Aparecía en el segundo volumen de *Atommechanik*, que Born escribió junto a Jordan, y también en el artículo enciclopédico escrito por Pauli para la nueva edición de *Handbuch der Physik*, publicado en 1933[160]. Éste se titulaba "Los principios generales de la mecánica ondulatoria", y al parecer también disfrutaron de él numerosos lectores, pues enseguida se publicaron del mismo tres nuevas ediciones, dos

---

[158] *Ibíd.*, 338-339.

[159] FERMI & PERSICO (1926) y VON LAUE (1925).

[160] BORN & JORDAN (1930), 330-340, y PAULI (1933a). Este último, está en PAULI (1964), vol. 1, 852-857.

alemanas y una inglesa. Como decía, contiene la versión mecánico-cuántica del principio de Ehrenfest: si la variación de un parámetro externo es muy lenta, el sistema no cambiará de estado. Por aquel tiempo ya había aparecido, como mínimo, una nueva demostración del teorema, obra de Paul Güttinger, en un trabajo de 1932 dedicado al comportamiento de los átomos en el seno de un campo magnético[161]. Güttinger se limitó prácticamente a reformular la deducción de Born y Fock para adecuarla a sus intereses, obteniendo una probabilidad de transición que disminuía con el ritmo de la transformación.

Según se lee en el libro de Albert Messiah *Mécanique quantique*, en la *moderna* mecánica cuántica se conoce por teorema adiabático un resultado que fundamenta la 'aproximación adiabática', aproximación que afecta al operador evolución temporal[162]. No es un postulado ni un principio fundamental, sino una mera solución aproximada de la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo. Veámoslo brevemente.

Considérese un hamiltoniano que varía desde el valor H_0 en $t=t_0$ hasta el valor H_1 en $t=t_1$ ($T=t_1-t_0$). El teorema adiabático reza así[163]:

> *In the limit when* $T\to\infty$, *i.e. in the case of an infinitely slow, or adiabatic passage, if the system is initially in an eigenstate of* H_0 *it will, at time* t_1, under certain conditions to be specified later, *have passed into the eigenstate of* H_1, *that derives from it by continuity.*

¿Qué significa en este contexto "por continuidad"? Pues que si en el instante inicial t_0 el sistema estaba en el estado

$$\varphi(t_0)=\sum_i a_i\phi_i(t_0) \quad , \tag{6.28}$$

con

$$H(t_0)\phi(t_0)=\varepsilon_i(t_0)\phi_i(t_0) \quad , \tag{6.29}$$

en un instante posterior t_1, el nuevo estado $f(t_1)$, si puede deducirse por continuidad, será:

$$F(t_1)=\sum_i a_i\phi_i(t_1) \quad , \tag{6.30}$$

[161] GÜTTINGER (1932).
[162] He utilizado la reimpresión de la traducción inglesa de 1958, MESSIAH (1999). En concreto, véanse las páginas 739-761.
[163] *Ibíd.*, 740.

con

$$H(t_1)\phi(t_1) = \varepsilon_i(t_1)\phi_i(t_1) \quad . \tag{6.31}$$

Y es que, en general, el nuevo estado $f(t_1)$ no tiene por qué ser igual a $F(t_1)$. Eso ocurre, entre otros casos, cuando es aplicable la aproximación adiabática, que a primer orden es:

$$f(t_1) = F(t_1)\left\{1 + O\left(\frac{1}{T}\right)\right\} \quad . \tag{6.32 }$$

Con el paso de los años han ido apareciendo nuevas demostraciones, unas veces particularizadas para ciertos sistemas, otras generalizadas al *máximo*. Por ejemplo, si bien originariamente el teorema adiabático estaba formulado sólo para el primer orden de un cierto desarrollo perturbativo —como en la expresión (6.32)—, posteriormente se obtuvieron invariantes adiabáticos válidos hasta cualquier orden (esta generalización incluso se trasladó al ámbito de la mecánica clásica)[164]. Merece la pena mencionar también el descubrimiento, en 1984, de lo que se denomina 'fase de Berry', que alude a una fase que adquiere cualquier estado que sufre una transformación adiabática[165]. Ésta no depende del convenio fásico escogido y sí del camino realizado, habiéndose observado recientemente ciertas consecuencias experimentales relacionadas con ella. Por otro lado, hasta hace pocos años, la validez del teorema adiabático estaba limitada al caso de sistemas con espectro discreto para su operador energía, pero recientemente esta validez también se ha extendido a sistemas con espectro continuo[166].

Las investigaciones de Ehrenfest y Burgers también han tenido continuidad en el terreno de la mecánica analítica, donde poco a poco se fue gestando una especie de 'teoría de los invariantes adiabáticos'. El artículo que Smekal escribió para *Handbuch der Physik*, al que ya me referí en 6.1.7.5, iría en esta línea[167]. El matemático italiano Tullio Levi-Civitta fue uno de los que más profundizó en este nuevo campo, que desarrolló especialmente con la vista puesta en la mecánica celeste[168].

---

[164] Véase GARRIDO (1964) y NAVARRO & GARRIDO (1968).
[165] Véase SHAPERE & WILCZEK (1989). También GOTTFRIED & YAN (2004), 326-331.
[166] Véase AVRON & ELGART (1999).
[167] SMEKAL (1926).
[168] Véase, por ejemplo, LEVI-CIVITTA (1927 y 1928).

El laureado economista Jan Tinbergen, doctorando de Ehrenfest a finales de la década de los veinte, llegó a aplicar en sus primeros análisis de las leyes del capital un método basado en la hipótesis adiabática[169].

Propiamente en física, la invariancia adiabática fue recuperada en el ámbito de la física del plasma, esto es, en el estudio del movimiento de partículas cargadas[170]. Sus aplicaciones más o menos concretas a otros campos de la física nunca han desaparecido del todo[171].

---

[169] Véase BOUMANS (1993).
[170] Véase, por ejemplo, NORTHOP (1963).
[171] Véase TER HAAR (1966).

Epílogo

Ehrenfest y la teoría cuántica, después de 1916

En la introducción a la parte tercera justifiqué por qué quise añadir un sexto capítulo para dar breve cuenta del auge y ocaso de la hipótesis adiabática. A riesgo de parecer incapaz de acabar de una vez esta tesis, no me resisto ahora a añadir todavía un último capítulo, un epílogo. Un epílogo dedicado al protagonista de las dos primeras partes de esta historia, y que había dejado un poco abandonado —nunca del todo— desde que traté el crucial episodio de la publicación de su artículo más completo sobre la hipótesis adiabática, en 1916.

De hecho, a la lista de los trabajos de Ehrenfest que guardan relación con ella, sólo añadiré uno, de 1923, en el que él mismo ofreció una visión "genética" de su descubrimiento. Pero después de 1916, al margen de la cuestión adiabática, Ehrenfest hizo contribuciones notables a la teoría cuántica, en alguna de las cuales planteaba cuestiones nada banales, como por ejemplo la interpretación del experimento de Stern-Gerlach que vimos en el capítulo anterior. Muchas de ellas —la mayoría— se enmarcan totalmente en la teoría cuántica de Bohr, de la que Ehrenfest se convirtió en un experto, y especialmente en lo que atañía al principio de correspondencia. Otras, por contra, entroncaban directamente con antiguas cuestiones por las que anteriormente ya se había interesado. Por ejemplo, cuando Einstein formuló su teoría cuántica del gas ideal en 1924, aquel no desaprovechó la ocasión de reiniciar sus reflexiones en torno a las características combinatorias de los quanta de luz, en las que se había enfrascado por primera vez en Rusia junto a Tatiana y Joffé y que después había continuado ya en Leiden junto a Krutkow.

De todo ello haré un rápido repaso, y dejaré en el tintero algunas contribuciones a la teoría cuántica de esos años, que poco o nada tienen que ver ya con los temas que he venido tratando en la tesis (me refiero, por ejemplo, a un artículo sobre la constante de equilibrio químico o a otro sobre difracción de Fraunhofer, de 1921 y 1924, respectivamente)[1]. Tampoco me detendré a analizar ni la actitud de Ehrenfest ante la

[1] EHRENFEST & TRKAL (1920) y EPSTEIN & EHRENFEST (1924).

mecánica de los Heisenberg, Schrödinger, Dirac, Born y Jordan, ni sus publicaciones al respecto. Me he limitado a dar algunas pinceladas de su primera reacción.

Ehrenfest no fue un científico especialmente galardonado, pero sí ingresó en más de una Academia oficial en los años que siguieron a la Gran Guerra. En 1919 fue nombrado miembro de la Academia de Ciencias Holandesa, en 1922 de la Royal Society de Londres, en 1925 de la Academia Rusa de Ciencias, en 1927 de la Sociedad Científica de Gotinga y en 1932 de la Academia Danesa. Sin embargo —a pesar de estos reconocimientos—, parece que Ehrenfest se sentía mucho más cómodo en ambientes de discusión más informales. De hecho, no creo que sea arriesgado afirmar que su intervención en el desarrollo de la física cuántica —sobre todo, a partir de 1916— brilló más por el especial ahínco con que animó tanto la vida universitaria de Leiden como de muchas de las reuniones en las que participó, que por los artículos que publicó (que los hubo, algunos de ellos no de poca monta). Ehrenfest consiguió que Leiden fuera, en los años veinte, uno de los principales centros de investigación en los que se debatió ampliamente tanto la antigua teoría cuántica como la nueva mecánica. Viajó, además de por buena parte de Europa (Gotinga, Cambridge, Berlín, Copenhague,...), a la Unión Soviética (en 1924 y 1929) y a los Estados Unidos (en 1924 y 1930). Envió a muchos de sus estudiantes a esos lugares y recibió en Leiden a tantos otros.

En definitiva, no se debe medir la participación de Ehrenfest en la construcción de la nueva física a partir sólo de sus publicaciones o de los reconocimientos oficiales que recibió. Sin embargo, no tiene sentido tratar de recuperar para la historia las posibles discusiones en las que intervino. Y es que una buena discusión —si es que las hubo, y si en ellas participó Ehrenfest—, no trasciende.

La teoría cuántica de Bohr

El primer trabajo de Ehrenfest sobre teoría cuántica posterior a 1916 fue una colaboración que escribió junto al físico checo Viktor Trkal, quien pasó en Leiden el curso 1919-1920[2]. Lo presentaron en la Academia de Amsterdam en la sesión del 28 de febrero de 1920, y estaba dedicado a la teoría cuántica de los gases materiales. En él, Ehrenfest y Trkal presentaron una propuesta para obtener las constantes de equilibrio eliminando algunos puntos oscuros que enturbiaban las argumentaciones de sus predecesores[3]. En líneas generales, dichas argumentaciones trataban de justificar la

[2] EHRENFEST & TRKAL (1920). Sobre esta y otras contribuciones de Ehrenfest relacionadas con la estadística cuántica, véase KLEIN (1959b).

[3] Acerca de este debate, véase DARRIGOL (1991), 278-290.

aparición, en la expresión de la entropía, de factores relacionados con la permutabilidad o la degeneración. Nada más ajeno, pues, a la hipótesis adiabática.

Su siguiente publicación fue la comunicación que leyó en el tercer congreso Solvay, titulada *Le principe de correspondance*[4]. Mucho había llovido desde que Ehrenfest recibiera de tan mal grado el modelo atómico de Bohr. Recordemos que en sus trabajos de 1913 y 1914 ni siquiera mencionaba al danés, y argumenté en el capítulo tercero por qué era improbable que los trabajos de éste hubieran influido en su generalización de la hipótesis cuántica a sistemas mecánicos (*cfr*. 3.3.2). Tampoco en su deducción generalizada del principio de Boltzmann los trabajos de Bohr dejaron rastro alguno.

Desde 1914, y hasta 1921 —año en que se celebró la primera reunión en Bruselas tras la guerra— Ehrenfest prácticamente no avanzó ni en sus investigaciones adiabáticas, ni en las cuánticas en general. De hecho, en los cuadernos de notas correspondientes a los meses previos a la publicación del artículo sobre la hipótesis adiabática de 1916 no se aprecia que retomara la cuestión con especial intensidad. En abril de 1916, mes en el que envió a Sommerfeld la carta en la que le advertía sobre la similitud de los resultados a que ambos habían llegado de forma independientemente, escribió la siguiente lista de tareas[5]:

- el "modelo de Epstein" (*sic*),
- su aplicación a sistemas con fuerzas centrales y
- la conservación del volumen (q,p).

A ello dedicó algunas páginas, en las que se reconocen cálculos y resultados que comentó en el artículo: la influencia de un campo magnético sobre las órbitas, la transición adiabática entre un oscilador anisótropo y otro isótropo, la relación entre la hipótesis adiabática y los fundamentos estadísticos de la segunda ley de la termodinámica para sistemas con más de un grado de libertad, y el problema de Kepler considerado desde un prisma adiabático[6]. El tratamiento de Epstein, que —recordemos— sólo aparecía mencionado en el post scríptum del artículo, no se encuentra entre los apuntes escritos por Ehrenfest en la vigilia de enviar su manuscrito; y es que a finales de abril —si nos ceñimos a las fechas en que se publicaron los trabajos— Ehrenfest sólo podía haber consultado una breve nota de Epstein que había

[4] EHRENFEST (1923a).

[5] Anotación 4862, 27 de abril, 1916, ENB:1-22. En *EA*, microf. AHQP/EHR-4

[6] Anotación 4864, finales de abril, 1916, ENB:1-22, anotación 4867, principios de mayo, 1916, ENB:1-22, y anotación 4869, 23 de junio, 1916, ENB:1-23. En *EA*, microf. AHQP/EHR-4.

aparecido en *Physikalische Zeitschrift*, pues el artículo largo de *Annalen* en el que Epstein expuso profusamente sus ideas se publicó en julio[7].

El 23 de junio, un día antes de presentar su trabajo en Amsterdam, Ehrenfest escribió una nueva serie de puntos que bien podría ser el esquema que desarrolló oralmente ante los académicos. Algunos de ellos son[8]:

> 1. Ergodes de P. Hertz
> 2. Debye - II principio
> 3. W. Wien $1/r$!
> ... Deducción de la ley del desplazamiento a partir de la invariancia de ε/ν
> 5. Compresión adiabática sin catalizador
> ...
> 12. Invariantes para una masa variable
> ...
> 21. Método general para encontrar los invariantes adiabáticos...

Enviada ya la versión de *Annalen*, a finales de julio, acometió, aunque tímidamente, la tarea que anunciaba en el párrafo que cerraba el artículo: la comprobación de la compatibilidad de la hipótesis adiabática con el tratamiento de Epstein y Schwarzschild. A ello se dedicó especialmente en el mes de setiembre de 1916 (que es precisamente de cuando data el post scríptum), y a entonces corresponden una serie de anotaciones que sugieren que Ehrenfest no acertaba a dar con el camino para demostrar la invariancia de las integrales fásicas[9]. Meses después –no he podido determinar el día exacto– encontramos la siguiente anotación[10]:

> Ayer por la tarde, Burgers con una demostración muy sencilla de la invariancia adiabática [*sic*].

Pero tampoco este hallazgo propició que sus cuadernos se vieran inundados por una nueva oleada de anotaciones. Es más, la sequía de comentarios relacionados con la hipótesis adiabática se acentúa en los cuadernos escritos en las fechas posteriores a la publicación de los trabajos de Burgers[11].

---

7 EPSTEIN (1916a).

8 Contrapágina de la anotación 4872, 23 de junio, 1916, ENB:1-23. En *EA*, microf. AHQP/EHR-4.

9 Anotaciones 4935-4940, setiembre, 1916, ENB:1-23. En *ibíd.*

10 Contrapágina de la anotación 4999, finales de octubre, 1916, ENB:1-23. En *ibíd.*

11 Final del cuaderno ENB:1-23 (desde la anotación de la nota anterior), y cuadernos ENB:1-24 y 25.

En otoño de 1918 —más concretamente el 7 de noviembre— Burgers leyó la primera tesis tutelada por Ehrenfest. Se titulaba "El modelo atómico de Rutherford-Bohr"[12]. No parece, sin embargo, que éste siguiera muy de cerca su redacción, pues un mes después de leída escribía a su recién doctorado alumno pidiéndole aclaraciones sobre varios puntos[13]. Según leo en esa misma carta, Ehrenfest estaba aprovechando que una gripe le forzaba a guardar cama para profundizar en los aspectos más delicados del trabajo de Burgers. Éste, por su parte, el mismo año 1918, abandonó Leiden y se instaló en Delft, ciudad holandesa en la que inició una nueva carrera como investigador que nada tuvo que ver con la teoría cuántica[14]. En concreto, se dedicó a la mecánica de fluidos, realizando aportaciones que le llevaron a ser considerado en ese campo una autoridad mundial. Ello no impidió que Ehrenfest acudiera a él más adelante para que le ayudara a desentrañar algunas cuestiones —siempre relacionadas con la invariancia de las integrales fásicas— en las que éste había adquirido conocimientos y habilidades muy superiores.

En cualquier caso, en 1919, la rendición de Ehrenfest ante la teoría de Bohr era ya sin condiciones. La aparición de *OQTLS* determinó seguramente el punto de inflexión no sólo porque significaba un reconocimiento sin precedentes de su principal contribución a la teoría cuántica, la hipótesis adiabática, sino porque, en los cinco años que mediaron desde que viera la luz en *Philosophical Magazine* la trilogía seminal del danés, éste había elaborado una teoría mucho más completa y consistente que la presentada inicialmente[15]. Recordemos que el nuevo modo de hacer física, con arreglo al cual Bohr ignoraba la radiación de los electrones en movimiento acelerado y con el que debilitó casi hasta la supresión el nexo entre la frecuencia de la radiación emitida y la frecuencia de los electrones involucrados en el proceso, escandalizó sobremanera a Ehrenfest.

Pero en enero de 1919 invitó a Bohr a un congreso científico que tuvo lugar en Leiden durante la semana de Pascua de ese mismo año. Éste aceptó gustosamente la invitación, sugiriendo además que Kramers —ya por entonces convertido en su ayudante— le acompañara, y aprovechara el viaje para leer su tesis en la Universidad de Leiden. Ehrenfest aceptó a su vez la sugerencia de Bohr, dedicando en su contestación no pocos elogios a los nuevos trabajos que su antiguo discípulo había escrito en Copenhague[16].

---

[12] BURGERS (1918).

[13] Carta de Ehrenfest a Burgers, 13 de diciembre, 1918. En *AHQP*, microf. AHQP-75.

[14] Sobre las ocupaciones de Burgers tras recibir el grado de doctor, puede verse ALBERTS (1994).

[15] Sobre la relación de Ehrenfest y Bohr, puede verse KLEIN (1986) y el escrito inédito sobre Ehrenfest y Bohr del mismo autor que se encuentra microfilmado en *AHQP*, microf. AHQP/OHI-2 .

[16] Carta de Ehrenfest a Bohr, 28 de febrero, 1919. En AHQP, microf. AHQP/BSC-2, section 1.

Pero Ehrenfest no se contentó con adherirse a las ideas de Bohr, sino que hizo proselitismo. Su amigo Einstein le agradeció que le hubiera dirigido la atención a los artículos del danés[17]. Esto le escribía Einstein a Planck[18]:

> Ehrenfest told me about many of the details of what comes out of Niels Bohr's intellectual kitchen (...) he must be a mind of the very first rank, extremely critical and farseeing, who never loses sight of the totality of things.

Y dos años después, el mismo Einstein, escribía a Born[19]:

> Ehrenfest writes enthusiastically about Bohr's theory of atoms; he is visiting him. If Ehrenfest is convinced, there must be something in it, for he is a sceptical fellow.

(En esta ocasión, quizá Einstein ya se estuviera refiriendo a la segunda teoría de Bohr, aún en ciernes; *cfr*. 6.2.2). Ehrenfest también incitó a su amigo ucraniano Joffé —ahora soviético—, y a quien hacía años que no veía, a parar mientes en los trabajos de Bohr, e incluso a visitarlo en su primera salida de la Unión Soviética[20]:

> ¡¡¡En el viaje de vuelta debieras encontrarte con *Bohr*, cuyas ideas sobre átomos y espectros se anticiparon en mucho a las de *todos* los demás (por ejemplo, a las de Sommerfeld)!!!

En las páginas escritas por Ehrenfest en sus cuadernos durante la primavera de 1919, hay abundantes anotaciones relacionadas con la constitución de diferentes elementos y, en general, apuntes varios sobre la teoría de Bohr. Pueden leerse, por ejemplo, una serie de cuestiones que se propone debatir con el físico danés durante su próxima visita a Leiden[21]:

> 1. Calor específico del H_2
> 2. Efecto Zeeman anómalo
> 3. Orientación del átomo de helio en un campo magnético
> ...
> 6. Dispersión
> ...

[17] Carta de Einstein a Ehrenfest, 9 de noviembre, 1919. En *AHQP*, microf. AHQP-1.
[18] Carta de Einstein a Planck, 23 octubre, 1919. Citada en KLEIN (1981), 8.
[19] Carta de Einstein a Born, 30 de diciembre, 1921. En BORN (1971) ,65.
[20] Carta de Ehrenfest a Joffé, 6 de setiembre, 1920. En MOSKOVCHENKO & FRENKEL (1990), 140.
[21] Anotación 5328, 29 abril, 1919, ENB:1-25. En *EA*, microf. AHQP/EHR-4.

8. Segunda teoría de Planck
...
11. Pesos a priori e hipótesis adiabática.

Fue —como decía— en el tercer congreso Solvay donde Ehrenfest pudo demostrar públicamente no sólo su adhesión sino también su dominio de la teoría de Bohr. Se celebró en abril de 1921, y Ehrenfest colaboró activamente con Lorentz en los preparativos. Bohr —recordemos— no pudo asistir debido a su precario estado de salud. Ehrenfest, antes incluso de que éste tuviera que asumir su indisponibilidad, se ofreció a leer en su lugar una comunicación, pues si bien en su opinión la ausencia de Bohr representaba un contratiempo lamentable, mas no determinante, para que el encuentro fuera un éxito, no podía decirse lo mismo de su teoría. Las actas del congreso llevan por título *Atomes et électrons*, y en ellas hay una contribución de Bohr y otra de Ehrenfest[22]. Leyendo la correspondencia relacionada con este episodio, puede comprobarse tanto la gran preocupación de Ehrenfest por la salud de su colega, como el estado de sobrecarga laboral en que se encontraba Bohr, y que fue a la postre lo que le forzó a tomarse unas semanas de reposo[23]. Ehrenfest –quien por cierto aprovechó su amistad para solicitarle, en uno de estos intercambios, separatas para enviar a sus amigos rusos, solicitud que Bohr atendió– pidió a Kramers que hiciera de intermediario para poder preparar dignamente una ponencia sobre el estado en que se encontraban las investigaciones de Bohr sin tener que agobiar a éste con sus consultas.

En su comunicación, Ehrenfest se limitó a explicar en qué consistía el principio de correspondencia, repitiendo a cada paso —así se lo había prometido a Kramers[24]— la apostilla "si he entendido bien a Bohr y Kramers", para no involucrar a éstos en posibles torpezas de su sola responsabilidad. Resumiré la ya de por sí breve exposición que de este principio fundamental presentó Ehrenfest en Bruselas[25].

Era por entonces ampliamente sabido que no podía pretenderse que el modelo atómico de Rutherford se comportara con arreglo a las leyes clásicas; también lo era que la derogación de esas leyes del submundo atómico no era absoluta. El principio de correspondencia cobraba sentido allí donde no parecía aplicable ley clásica alguna, esto es, en la determinación de la frecuencia de la radiación emitida o absorbida. Consistía —siempre según Ehrenfest— en establecer una correspondencia entre ésta y los

---

[22] SOLVAY (1923), 228-247 y 248-254. Las referencias de estos trabajos en las respectivas obras completas son: BOHR (1921b) y EHRENFEST (1923a).

[23] Cartas de Bohr a Ehrenfest, 20 de enero, 23 de marzo y 28 de marzo, 1921; cartas de Ehrenfest a Bohr, 19 de agosto y 17 de octubre, 1920. En NIELSEN (1976), 29-30, 30-31, 616-620, 609-610 y 610.

[24] Carta de Ehrenfest a Kramers, 25 de marzo, 1921. En *ibíd*, 615.

[25] EHRENFEST (1923a).

movimientos atómicos. Bohr se apoyó para ello en un principio que Ehrenfest califica de heurístico: para números cuánticos grandes, la radiación emitida tiende asintóticamente a coincidir con la predicha por la electrodinámica clásica. Según esta última, los movimientos realizados por los electrones determinan totalmente dicha frecuencia. Por contra, según la teoría cuántica, la característica pertinente es la diferencia energética entre los estados estacionarios que participan en la transición. La relación entre ambas explicaciones es aparentemente inexistente, y es en esta brecha donde Bohr inserta su "teorema" de correspondencia. A partir de una transición concreta –entre los estados caracterizados por los números cuánticos $(n_1',\ldots,n_k')$ y $(n_1'',\ldots,n_k'')$– define un promedio del número de vibración N

$$\underset{n'\to n''}{N}=\frac{1}{2\pi}\left[\left(n_1'-n_1''\right)\omega_1+\ldots+\left(n_k'-n_k''\right)\omega_k\right] \quad . \tag{E.1}$$

Las ω_k son las frecuencias fundamentales del sistema, que aparecen en el argumento de los términos del desarrollo de Fourier con que se describe el movimiento del sistema. Lo hace sirviéndose de una interpolación lineal entre los correspondientes números de vibración del grupo de movimientos que median entre el de origen y el final. Las propiedades fundamentales de su modelo atómico le permiten deducir rigurosamente que dicho promedio coincide con la frecuencia emitida según la teoría cuántica. A partir de este resultado, y siempre guiándose por el principio heurístico que remite a números cuánticos altos, puede suponerse que para n grandes –tales que además la diferencia $n_s'-n_s''$ es pequeña– el valor de $\overline{N}$ coincide con el valor de ν emitido independientemente del parámetro de interpolación lineal utilizado.

Ciertas propiedades que pueden poseer los sistemas —por ejemplo simetrías— conllevan, en la descripción clásica de los movimientos, la desaparición de ciertas componentes armónicas de Fourier. El principio de correspondencia postula estimar esta información como determinante, al margen ya de la magnitud del número cuántico considerado. Así, la no existencia de una componente de Fourier, implicará una regla de selección para una determinada transición espontánea que, con arreglo a ello, estará prohibida. Es así como el principio de correspondencia permite predecir y dar razón de ciertas *desapariciones* de rayas espectrales, de polarizaciones, del efecto de campos eléctricos o magnéticos que rompen o añaden simetrías, etc.

Al parecer, la exposición de Ehrenfest y el posterior debate que suscitó fueron todo un éxito, del que Bohr se congratuló[26]. No fue hasta finales de 1921 cuando Lorentz decidió que Ehrenfest publicara esta ponencia, para que precediera a la

---

[26] Carta de Bohr a Ehrenfest, 12 de abril, 1921. En NIELSEN (1976), 620.

trascripción de la discusión que de hecho precedió en Bruselas[27]. Ehrenfest no se lo tomó de muy buen grado, y pidió disculpas expresas a Bohr en la carta en que le enviaba su manuscrito por mostrarse tan "dogmático" en su exposición. La brevedad que seguramente imponía la edición de las actas le debió impedir matizar aspectos que es de suponer que sí desarrolló en Bruselas de viva voz.

En dicho debate –donde intervinieron, según consta en las actas, Lorentz, Bragg, Rutherford, Langevin y Zeeman (recordemos que los científicos alemanes no fueron invitados)– Ehrenfest se mostró buen conocedor de la teoría de Bohr. Hubo también una mención aislada a la hipótesis adiabática hecha por el propio Ehrenfest, cuando la conversación derivó hacia el escurridizo fenómeno de la dispersión[28]:

> Il n'existe pas encore, pour le moment, de théorie satisfaisante de la dispersion anomale basée sur le modèle d'atome de Bohr.
>
> Une chose remarquable est la suivante : c'est que pour des champs qui varient avec une lenteur infinie (influence ‹‹adiabatique››), la perturbation de l'orbite de l'électron peut encore être calculée suivant les règles de la mécanique classique; pour les hautes fréquences, cela n'est certainement plus permis.

Lo cierto es que alrededor de 1920 Ehrenfest barajó la posibilidad de atacar el fenómeno de la dispersión, uno de los más esquivos a los manejos de los teórico-cuánticos. Recordemos que Sommerfeld ya lo había intentado utilizando la hipótesis adiabática, pero él mismo descartó su propuesta al poco tiempo de publicarla (*cfr*. 5.5.2). Desde el verano de 1919 Ehrenfest había ido anotando en sus cuadernos ideas para plantear la cuestión[29]. En setiembre de 1921, después de Solvay, le explicaba a Bohr que tiempo atrás había seguido una pista que ahora tenía intención de tomar[30]:

> ¿Quién la encontrará? ¿Y cuándo? Hace algún tiempo yo tenía –si no me equivoco– una idea nueva sobre el tema (después de una larga búsqueda), que desestimé porque exigiría un abandono de las "oscilaciones sinusoidales" del éter. Sin embargo, no sólo a mi mujer, sino ahora también a Einstein, les parece tan bien la ocurrencia fundamental, que quiero volver a reflexionar sobre ello.

La consulta de Ehrenfest a Bohr —o más bien el *aviso* de consulta— pudo venir motivada porque Bohr —en respuesta a un trabajo de Rubinowicz— acababa de

---

[27] Carta de Ehrenfest a Bohr, 27 de noviembre, 1921. En *AHQP*, microf. AHQP/BSC-2, section 1.
[28] SOLVAY (1923), 261.
[29] Por ejemplo, anotaciones 5368-5370, principios de agosto, 1919, ENB:1-25. En *EA*, microf. AHQP/EHR-4.
[30] Carta de Ehrenfest a Bohr, 27 de setiembre, 1921. En *AHQP*, microf. AHQP/BSC-2, section 1.

publicar una nota sobre la polarización donde hacía uso de la armonicidad en sus argumentos. Y es que el principio de correspondencia sólo tenía sentido en términos de vibraciones armónicas. En su contestación, Bohr se limitó a mostrar una buena disposición para escuchar los argumentos de su amigo y a relativizar su reciente apelación a las vibraciones armónicas[31].

Ehrenfest debió dedicar más de un coloquio y más de una de sus clases (que impartía tanto en Leiden como en Gotinga) a esta cuestión. Esto es lo que Heisenberg recordaba más de cuarenta años después[32]:

> He [Ehrenfest] was interested in such problems as the dispersion problem. Why is it that an atom would, under the influence of an outer light wave, not have a resonance at the orbital frequency, but resonance at the actual frequency. That certainly worried him very much because he saw that there was something wrong, but he couldn't give any answer. Well, nobody could at that time.

Epstein también recordaba en una entrevista esa preocupación de Ehrenfest[33]:

> I think Ehrenfest also realized that the theory should give different expression to the levels and should be a unitary theory, that is, unitary in the calculation of the levels and of the intensities. Ehrenfest's idea was that it must go out from a theory of dispersion. But he didn't know how, and he worked and worked and did not get anywhere.

A tenor de lo que he podido leer en alguna anotación, Ehrenfest incluso se había planteado extender a este propósito la misma hipótesis adiabática[34]. Pero, que yo sepa, nunca llegó a formular una generalización semejante. Así, las ideas de Ehrenfest sobre una nueva teoría de la dispersión, que al parecer expuso en más de un debate público, no llegaron a cuajar en un desarrollo sistemático de la cuestión.

En 1921, Bohr correspondió a Ehrenfest con una invitación, que éste aceptó, para pasar las navidades y el cambio de año con los Bohr. En Copenhague dictó varias conferencias, entre ellas, una titulada "El enigma de los quanta de energía"[35]. En su estancia en Dinamarca, Ehrenfest tuvo la oportunidad de charlar ampliamente con Bohr, que por aquel entonces ya rumiaba lo que he designado como su segunda teoría (*cfr*. 6.2.2).

---

[31] Carta de Bohr a Ehrenfest, 10 de octubre, 1921. En *ibíd*.

[32] Entrevista de Kuhn a Heisenberg, 22 de febrero, 1962. Trascripción en *AHQP*, microf. AHQP/OHI-3.

[33] Entrevista de Heilbron a Epstein, 26 de mayo, 1962. Trascripción en *AHQP*, microf. AHQP/OHI-2.

[34] Por ejemplo, anotación 5571, 30 de julio, 1921, ENB:1-26. En *EA*, microf. AHQP/EHR-4.

[35] Carta de Bohr a Ehrenfest, 11 de noviembre, 1921. En *AHQP*, microf. AHQP/BSC-2, section 1.

A su vuelta, Ehrenfest reemprendió el trabajo que seguramente había empezado meses atrás en Leiden junto a Gregory Breit, becario del *National Research Council* norteamericano (Breit era un joven emigrante ruso nacionalizado estadounidense en 1915). A finales de enero de 1922, Breit y Ehrenfest presentaron un trabajo en la Academia de Amsterdam titulado "Un sistema peculiar de cuantización" en el que pretendían mostrar cómo el principio de correspondencia permitía eliminar algunas paradojas, implícitas en la teoría cuántica, hasta entonces irresolubles[36]. Veamos en qué consiste su argumento.

Los autores consideran un dipolo que rota libremente en el plano X-Y alrededor de un eje perpendicular que pasa por su punto medio, y que lleva incorporado un mecanismo tal que al tomar el ángulo el valor $2\pi f$ (y también el $-2\pi f$), invierte elásticamente su sentido de rotación (f es un número grande, en general irracional). Así, si se designa mediante φ al ángulo que forman el eje del dipolo y el eje X, se tiene:

$$-f\cdot 2\pi \le \varphi \le +f\cdot 2\pi \quad . \tag{E.2}$$

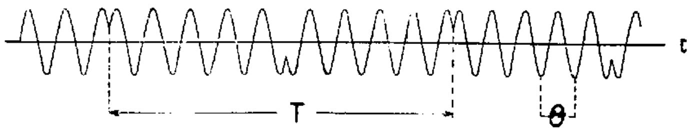


Fig. E.1 Gráfico que aparece en el artículo de Ehrenfest y Breit, y que representa (en ordenadas) la proyección del momento del dipolo en el eje X en función del tiempo (abscisas). T es el periodo del movimiento.

Ehrenfest y Breit aplican las reglas de cuantización al uso teniendo en cuenta que el periodo T del movimiento es

$$T = 4f\frac{2\pi}{\omega} \tag{E.3}$$

(ω es la velocidad angular del dipolo). Obtienen que los valores permitidos para el momento p son:

$$p = n\frac{h}{8f\pi} \qquad (n=0,1,2,\ldots) \quad . \tag{E.4}$$

[36] EHRENFEST & BREIT (1922).

Si se hace f muy grande, la diferencia entre dos de estos valores permitidos consecutivos se irá reduciendo. Pero, por otro lado —y aquí está la paradoja—, si f aumenta indefinidamente, estamos obligados a considerar este sistema como totalmente idéntico a un dipolo en rotación libre, cuyos momentos permitidos según la teoría cuántica son:

$$p = m\frac{h}{2\pi} \qquad (m = 0, 1, 2, \ldots) \quad . \tag{E.5}$$

De este modo, aplicando técnicas elementales, se topa con resultados contradictorios: al hacer el límite para f creciendo ilimitadamente en la expresión (E.4), el espectro de movimientos permitidos se torna continuo, a pesar de que un dipolo que rota libremente tiene un espectro discreto (E.5). ¿Cómo eliminar esta paradoja? Acudiendo, según Ehrenfest y Breit, al principio de correspondencia.

Las probabilidades de transición —reza el principio de correspondencia— son proporcionales a las correspondientes amplitudes A_s de los armónicos de Fourier del desarrollo en serie con que se puede describir el movimiento del dipolo, y que está representado en la *fig*. E.1. En este caso, la componente X del momento dipolar podría escribirse como sigue:

$$X = \sum_{s=1}^{\infty} A_s \cos\left(s\frac{2\pi}{T}\right) \quad , \tag{E.6}$$

y los armónicos de la transición $n_1 \rightarrow n_2$ vendrían dados por

$$s = n_2 - n_1 \quad .$$

Inspeccionando la figura E.1 o realizando un pequeño cálculo ya se ve que para valores de f muy grandes sólo son relevantes los armónicos con periodo prácticamente igual al “quasiperiodo” θ, o sea, que cumplen

$$\frac{T}{s} \cong \theta \quad . \tag{E.7}$$

Esto significa que todas las transiciones tendrán una probabilidad prácticamente nula, excepto aquellas para las que, según (E.3) y (E.7):

$$s = n_2 - n_1 \cong 4f \quad .$$

Es decir, aquellas para las que:

$$p_2 - p_1 = (n_2 - n_1)\frac{h}{4f \cdot 2\pi} \cong \frac{h}{2\pi} \quad . \tag{E.8}$$

De este modo, al haber recuperado la cuantización del dipolo libre en rotación a partir de la expresión (E.4), se desvanece la contradicción. Si consideramos ahora una colección de estos dipolos con el mismo valor (grande) de *f*, inicialmente en reposo —en el estado $p = 0$— a los que se somete al influjo de radiación negra, tras un tiempo t, hallaremos que, según lo dicho:

A. Sólo estarán apreciablemente ocupados los estados definidos por (E.5), aunque en principio están permitidos los valores prescritos por (E.4).
B. Las transiciones, prácticamente sin excepción, conllevarán variaciones del momento de valor (E.8).

Respecto a los pesos a priori de un sistema tal, los valores que se deducen de lo dicho se contradicen una vez más si confrontamos (E.4) y (E.5): en ambos casos todos los valores deberían ser equiprobables. Sin embargo, se ha concluido que al crecer f ilimitadamente no todos los valores de (E.4) son equiprobables, sino sólo aquellos que aparecen en la expresión (E.5) (reparemos en que tácitamente este razonamiento —más en concreto su primera parte— contiene la hipótesis de la conservación de los pesos estadísticos en las transformaciones lentas). Los autores advierten que la mezcla de dos límites tendiendo a infinito —el de f y el de t, este último necesario para que se establezca el equilibrio térmico— aconseja prudencia ante esta cuestión y, en consecuencia, se abstienen de sacar conclusiones.

Bohr, quien en posteriores intervenciones celebró esta aplicación del principio de correspondencia, sugirió una solución para esta última cuestión[37]. Lo hizo a partir de la diferente influencia en la cuantización de los *micro* y los *macroperiodos*. Cuando estos últimos son tan grandes que su orden de magnitud es similar al tiempo necesario a partir del cual pasa a ser probable una transición ocasionada por propiedades del sistema relacionadas con el microperiodo, la influencia del macroperiodo sobre las ecuaciones no debe tenerse en cuenta. O sea, que, en esos casos, la macroperiodicidad no contribuye a fijar los estados estacionarios. Así, según Bohr, antes de llegar al límite en que hay conflictos, desaparecen los efectos del macroperiodo sobre el movimiento

[37] BOHR (1924). En NIELSEN (1976), 487.

del sistema. Ehrenfest, por su parte, retomará esta cuestión y esta contestación de Bohr en otra publicación conjunta, esta vez con Richard C. Tolman, escrita durante su primer viaje a los Estados Unidos[38].

Las contribuciones de Ehrenfest a la teoría de Bohr no se limitaron sólo al uso del principio de correspondencia. En la primavera de 1922 escribió una nota para *Nature* acerca de las diferencias entre los espectros de distintos isótopos[39]. Antes de enviarla a la revista, se la hizo llegar a Bohr para que fuera él quien decidiera si merecía o no ser publicada[40]. Bohr le hizo saber el interés que tanto en él como en Kramers había suscitado, avisándole de que, a raíz de ello, él mismo había enviado a *Nature* otra nota de su puño y letra[41].

En este brevísimo escrito Ehrenfest aludía a algunas consideraciones hechas por otros autores sobre la presencia de dos tipos de isótopos de litio, en las que se había utilizado la fórmula de la frecuencia que Bohr había propuesto para el hidrógeno y el helio ionizado, advirtiendo que nada aseguraba que dicha fórmula fuera válida para átomos con más de un electrón. En su nota —que se encuentra a continuación— Bohr secundaba el comentario de su colega, además de sugerir nuevas maneras de atacar el problema.

En esos días de principios de mayo de 1922, Einstein se encontraba de visita en Leiden. Fue entonces cuando discutió con Ehrenfest acerca del sorprendente resultado hallado por Stern y Gerlach en Frankfurt. Ya expliqué en la sección 6.2.1 que Einstein y Ehrenfest llegaron a plantear en las páginas de *Zeitschrift für Physik* la necesidad de una reformulación de la teoría cuántica para dar cuenta de la bifurcación del haz de átomos de plata bajo la influencia de un campo magnético no homogéneo[42]. Pasemos ahora a la última publicación que Ehrenfest dedicó a la hipótesis adiabática.

La recapitulación

En 1923 el átomo de Bohr cumplía diez años. Los responsables de la revista *Die Naturwissenschaften* decidieron publicar un número conmemorativo en el mes de junio, invitando a participar en él al propio Bohr y a otros destacados físicos involucrados en la empresa de los quanta, como Planck, Born o Kramers. A Ehrenfest le propusieron que escribiera sobre el 'principio adiabático', nueva designación del

---

[38] EHRENFEST & TOLMAN (1924).
[39] EHRENFEST (1922).
[40] Carta de Ehrenfest a Bohr, 8 de mayo, 1922. En *AHQP*, microf. AHQP/BSC-2.
[41] Carta de Bohr a Ehrenfest, 9 de mayo, 1922. En NIELSEN (1976), 631. La referencia de la nota es: BOHR (1922b).
[42] EHRENFEST & EINSTEIN (1922).

principio de transformabilidad mecánica. Vimos en el capítulo anterior cómo se había lamentado de la insignificante mención que le había dedicado Sommerfeld en la tercera edición de *Atombau*, de 1922 (*cfr.* 6.1.7.1). Quizá por ello aprovechó la oportunidad que le brindaron los editores de *Naturwissenschafen* de desquitarse de aquel mal trago presentando una exposición del asunto adiabático en la que relataba cómo había llegado hasta la formulación de 1916, cómo Bohr la había ajustado a sus intereses en 1918 y qué perspectivas le auguraba[43].

Dicho encargo coincidió con una nueva visita de Krutkow a Leiden, en marzo de 1923. Krutkow, autor de dos artículos publicados en las actas de la Academia de Amsterdam –y algunas otras en publicaciones soviéticas– sobre la "teoría de los invariantes adiabáticos", era un buen conocedor de la hipótesis adiabática. En las páginas de los cuadernos personales de Ehrenfest fechadas a principios de 1923, se puede apreciar cómo éste volvió, en los días anteriores a la visita de su colega ruso, sobre la cuestión adiabática. Que Krutkow estaba presente durante los días de la redacción del artículo para el número de homenaje a Bohr, da prueba una carta que envió a sus familiares desde Leiden, en la que les explicaba lo penoso que resultaba para Ehrenfest escribir ese artículo[44]. Seguramente Krutkow no se refería a un problema específico de este artículo, sino a cierta aversión general de Ehrenfest a escribir, ciertamente acentuada en este caso por la existencia de una fecha límite de entrega.

El primero de enero de 1923, Ehrenfest escribía en sus cuadernos la siguiente compilación[45]:

Krutkow:
1. Su trabajo adiabático
2. Burgers-Försterling
3. Schwarzschild-Epstein
4. Born-Pauli; Brody
5. Degeneración → "¡¡¡paso a través de un movimiento singular!!!"
   → Forma de tratarla de Bohr
   → "grados de libertad coherentes"
6. Smekal
7. Cálculo de perturbaciones de Bohr
8. Influencia adiabát. [de un] campo magnético var.
9. Landé-Heisenberg

---

[43] EHRENFEST (1923b).
[44] Carta de Krutkow a sus familiares, 29 de abril, 1923. En FRENKEL (1971), 67.
[45] Anotación 5840, 20 de enero, 1923, ENB:1-27. En *EA*, microf. AHQP/EHR-4.

10. Principio de correspondencia para la absorción ≠ emis.

...

13. “Gerlach” -¡Bohr!

Junto a esta relación de cuestiones a tratar —entre las que se puede reconocer el tema de muchos de los trabajos que comenté en el capítulo anterior— aparece, destacado, el nombre de Krutkow. Seguramente, Ehrenfest quería ponerse al día antes de su llegada o sencillamente confeccionar un listado de los asuntos que podrían tratar juntos y, de paso, preparar su artículo sobre el principio adiabático. La tarea no era sencilla, pues en siete años el aspecto de la teoría cuántica había mudado considerablemente. Los comentarios a la tesis y los artículos de Burgers son constantes, lo que vuelve a poner de manifiesto que Ehrenfest no la había estudiado con detenimiento; sólo ahora, al querer retomar sus investigaciones, se veía obligado a desentrañar su sentido[46]; durante estos días —poco antes de la llegada de Krutkow— volverán a cartearse con este motivo[47]. Ehrenfest se interesa, por ejemplo, por cómo se construyen exactamente las transformaciones de contacto que Burgers utilizó tan provechosamente. También quiere saber si domina la teoría de perturbaciones de Bohr, la de Epstein y la de Born-Pauli, especialmente en lo que se refiere a su relación con la cuestión adiabática y a los quanta. Ehrenfest le pide permiso para visitarlo en Delft acompañado de Krutkow, con el fin de pasar los tres unas horas en el laboratorio discutiendo sobre estos temas.

También en el asunto de los pesos estadísticos de los movimientos degenerados se centraron por esos días las reflexiones de Ehrenfest[48]. Ensaya, a lo Bohr, cómo obtenerlos a partir de combinaciones de pesos de movimientos vecinos no degenerados, pero concluye que este método no siempre proporciona una asignación unívoca. Hay en sus anotaciones algún escarceo en el terreno del cálculo de perturbaciones.

En lo que se refiere a la fundamentación estadística del segundo principio, Ehrenfest sigue buscando una “relación lógica” entre la vigencia del principio de Boltzmann, el hecho de que la función peso haya de depender de invariantes adiabáticos y las propiedades de las transformaciones infinitamente lentas[49]. La relación que él mismo estableció en 1914 seguía sin estar todo lo clara que deseaba.

No hay ninguna duda de que lo que más trajo de cabeza a Ehrenfest en aquellos días fueron los sistemas degenerados, y en particular su relación con los movimientos singulares. Probablemente habiéndose instalado Krutkow, Ehrenfest empezó a

[46] Anotaciones 5840-5958, marzo-mayo, 1923, ENB:1-27. En *ibíd.*

[47] Cartas de Ehrenfest a Burgers, 7 y 13 de febrero, 1923. En *AHQP*, microf. AHQP-75. Cartas de Burgers a Ehrenfest, 9, 17 y 20 de febrero, 1923. En *HPE*, documentos EB15, EB16 y EB17.

[48] Anotaciones 5889 y 5897, mediados de marzo, 1923, ENB:1-27. En *EA*, microf. AHQP/EHR-4.

[49] Anotaciones 5908 y 5910, 8 de abril, 1923, ENB:1-28. En *ibíd.*

concentrar sus esfuerzos en el problema de la degeneración. En sus cuadernos, estudia especialmente el oscilador isótropo y el de "octava" (oscilador bidimensional que tiene una frecuencia que es el doble que la otra)[50]. Llegó incluso a plantearse estudiar la velocidad de las transiciones "amecánicas", que forzosamente habían de tener lugar en esos sistemas al adecuarse a unas nuevas condiciones[51]. El 28 de marzo Ehrenfest pidió nuevamente ayuda a Burgers, anunciándole que, si no tenía nada en contra, y como le había propuesto unas semanas atrás, iría a visitarlo en breve junto a Krutkow[52]. En esta carta —en la que Ehrenfest confiesa estar un tanto ofuscado— le plantea una serie de cuestiones que acompaña en muchos casos de una referencia a la tesis. Por ejemplo:

- La multiplicidad de sistemas de coordenadas en que puede someterse a separación de variables un sistema degenerado.
- La arbitrariedad del número de sistemas no degenerados vecinos de uno degenerado, que viene marcada por la elección del sistema de coordenadas. Ehrenfest se pregunta si no habrá manera de solventar este problema con la ayuda del cálculo de perturbaciones de Bohr.
- Respecto al oscilador de "octava", y considerado ahora en el seno de un campo perturbativo, se pregunta cuáles son sus invariantes adiabáticos en el caso de hacerlo pasar por un punto singular. Ehrenfest tiene una idea vaga de la relevancia que puede tener para el estudio de estos casos el desarrollo de Fourier del movimiento en cuestión, y sobre ello quiere investigar.

No sé con certeza si Burgers, Ehrenfest y Krutkow resolvieron estos problemas. De hecho no sé si se llegaron a reunir. El primero de ellos, que recordemos que tras presentar su tesis abandonó por completo el estudio de la física cuántica, rememoraba muchos años después la preocupación de Ehrenfest por entender los movimientos singulares en la forma en que se le aparecieron por primera vez en el caso de la transición de vibración a rotación de la molécula diatómica[53]:

> One of the problems which always was before Ehrenfest –I do not know whether it was reported or not– is the question of the transition from the oscillator to the rotating system –the pendulum which turns over– and the changing quantum rule you get in such a case. It made the impression there was some deep mystery

---

[50] Anotación 5882, 17 de marzo, 1923, ENB:1-27. En *ibíd.*

[51] Anotación 5911, 8 de abril, 1923, ENB:1-28. En *ibíd.*

[52] Carta de Ehrenfest a Burgers, 28 de marzo, 1923. En *AHQP*, microf. AHQP-75.

[53] Entrevista de Kuhn a Burgers, 6 de setiembre, 1962, pág. 62 de la trascripción. En *AHQP*, microf. AHQP/OHI-1. Burgers también se refiere a esta preocupación de Ehrenfest en sus notas autobiográficas: J.M. Burgers, "Autobiographical Notes", 8. En *ibíd.*

> in it which perhaps might explain things, but I did not get any hold on it. Ehrenfest was turning around with it, but it remained as far as I know at that time an open problem.

En todo caso, ninguna de estas cuestiones aparece resuelta en el artículo que Ehrenfest finalmente publicó en *Naturwissenschaften*, punto a partir del cual aventuro que dejó las pesquisas inspiradas por las propiedades de las transformaciones infinitamente lentas para no volver sobre ellas nunca más. A Joffé le confesó, por carta, tras la marcha de Krutkow, que su colaboración esta vez no había sido muy provechosa, en gran parte debido a su propio cansancio[54]. Y es que sus apreturas pecuniarias le obligaban a buscarse sobresueldos, para lo que se había de desplazar a otras ciudades holandesas —por ejemplo, a ejercer de examinador o a dictar cursos o conferencias— con más frecuencia de lo que deseaba.

La publicación de 1923 es el origen de muchos lugares comunes relacionados con la historia de las transformaciones adiabáticas, tanto por exceso —por ejemplo, la relevancia del trabajo de Rayleigh de 1902—, como por defecto —por ejemplo, la poca importancia que el propio Ehrenfest otorgó a su demostración de la necesidad de la discretización—. Muchos de los autores que en adelante se refirieron a la hipótesis de Ehrenfest mencionaron su trabajo de 1911, e incluso el de 1906, cosa que antes de la publicación de esta retrospectiva, que yo sepa, nadie había hecho.

Así, visto en el compromiso de tener que presentar una visión original de la cuestión adiabática, Ehrenfest no halló mejor salida que ofrecer una exposición “genética” del asunto. La articuló en cuatro etapas (que no se corresponden con los apartados del trabajo). Los tres primeros contienen la explicación de cómo se llegó

(i) a la hipótesis adiabática,
(ii) a resaltar la importancia de los invariantes adiabáticos y
(iii) al teorema de la invariancia adiabática de los pesos a priori.

Por último, Ehrenfest remite

(iv) a los puntos de la teoría de Bohr (siempre relacionados con las transformaciones adiabáticas) que —en su opinión— destacan tanto por su enjundia como por su luminosidad.

[54] Carta de Ehrenfest a Joffé, 16 de mayo, 1923. En MOSKOVCHENKO & FRENKEL (1990), 140.

Ehrenfest sitúa el origen de la hipótesis en su antiguo análisis de la ley del desplazamiento de Wien y de la de Stefan-Boltzmann. Antes de que se formulara hipótesis cuántica alguna, ambas iban siempre acompañadas de un séquito de demostraciones en las que los conceptos involucrados provenían de disciplinas tan variopintas como la electrodinámica, la termodinámica o la mecánica. ¿En virtud de qué las teorías de la física ordinaria —esto es, precuánticas— podían conducir a resultados que seguían siendo válidos en el mundo de los quanta? El trabajo de Rayleigh de 1902 —que proporcionaba los invariantes adiabáticos de ciertos sistemas mecánicos— permitió a Ehrenfest comprimir de manera óptima las deducciones de estas leyes e investigar así más cómodamente qué característica era la responsable de mantener la vigencia de ambas leyes[55]. En este punto, Ehrenfest cita la reciente contribución de Brillouin en la que el físico francés había deducido la ley del desplazamiento de manera sencilla y puramente mecánica[56].

Ehrenfest presenta su monografía de 1911 como un caso particular de aplicación de los invariantes adiabáticos (a la sazón todavía no definidos) al sistema de la radiación. Fue entonces cuando empezó a desvelar el relevante papel que aquéllos tenían en la teoría cuántica, en general, y en la estadística cuántica en particular. La primera característica esencial de la hipótesis de Planck que era necesario aislar era la responsable de ahuyentar la –bautizada por el propio Ehrenfest– catástrofe ultravioleta: la pérdida de la equiprobabilidad de los volúmenes fásicos de igual magnitud, en beneficio de una dotación discreta de pesos que empezaba por el punto cero y continuaba con las sucesivas elipses equienergéticas, que diferían entre ellas en un valor de magnitud proporcional a la frecuencia. Por otro lado, Ehrenfest impuso la invariancia del $\log W$, para asegurar así la validez de la fundamentación estadística del segundo principio de la termodinámica. Derivó de ello que las funciones peso que lo satisficieran tendrían en su argumento sólo magnitudes invariantes en las transformaciones adiabáticas. Ehrenfest, en 1923, exclama[57]:

> ¡Así que esta característica de la invariancia adiabática en la hipótesis de *Planck* de los grados de energía velaba en general por la paz con el segundo principio y en particular por el cumplimiento de la ley del desplazamiento!

Ehrenfest presenta en este artículo la ecuación integral de la que puede deducirse la necesidad de la cuantización, pero sin darle excesivo protagonismo. Se preocupa de incluir, no sólo el recorrido discreto del peso, sino también el continuo, y señala que las

---

[55] RAYLEIGH (1902).
[56] BRILLOUIN (1922).
[57] EHRENFEST (1923b). En KLEIN (1959a), 465. [*Cfr. Apéndice I, pág.* 577]

recientes ideas de Bohr sobre sistemas en los que los estados estacionarios no están bien definidos —"cuantización difusa"— pueden obligar a reconsiderar la exclusión de esos términos.

El siguiente paso consistió en extender el método adiabático a sistemas distintos de la radiación. Y es que, según Ehrenfest, gracias a Einstein —en concreto a sus trabajos de 1905, 1906, 1907 y 1909— se empezó a vislumbrar el gran calado de la hipótesis planckiana, que trascendía el campo de la radiación. La primera tentativa de extensión la localiza, sin embargo, en la ponencia que Debye presentó en las conferencias Wolfskehl de 1913 —primera extensión a movimientos no sinusoidales—, y entre esos primeros ensayos Ehrenfest incluye también la intervención de Sommerfeld en Karlsruhe en 1911 y las discusiones mantenidas en el primer congreso Solvay[58]. Lo que —siempre según Ehrenfest— representó un avance decisivo fue el planteamiento que Planck expuso ya en la primera edición de *Vorlesungen*, y que convertía el espacio fásico en el marco sobre el que construir la nueva teoría.

Resume los resultados de sus trabajos de 1913 como sigue[59]:

> *Por lo tanto, de la hipótesis adiabática se sigue* [*que*]: la regla cuántica de *Planck*
>
> $$[\int\int dqdp = \int pdq = nh]$$
>
> para *movimientos sinusoidales* también es la regla cuántica para todos los *movimientos generales de un grado de libertad* que puedan crearse adiabáticamente a partir de los primeros.

Sobre su investigación acerca de la vigencia del principio de Boltzmann, afirma que para que ésta esté garantizada "es suficiente y necesario que la *asignación de pesos del ‹‹espacio-* μ*›› sea adiabáticamente invariante*"[60]. En nota al pie advierte, sin embargo, que para sistemas de varios grados de libertad la necesidad ha de ir acompañada de más requisitos.

En este rápido recorrido por la historia de la teoría cuántica, les toca el turno ahora a los trabajos de Wilson, Planck, Sommerfeld, Epstein y Schwarzschild, aparecidos en 1915 y 1916. Ehrenfest escribe, al estilo de su post scríptum de 1916 [61]:

---

[58] DEBYE (1914), SOMMERFELD (1911) y LANGEVIN & DE BROGLIE (1912).

[59] EHRENFEST (1923b). En KLEIN (1959a), 467. [*Cfr. Apéndice I, pág.* 580]

[60] *Ibid*, 467. [*Cfr. Apéndice I, pág.* 581]

[61] *Ibíd.*, 468. [*Cfr. Apéndice I, pág.* 581]

> Ante cada nueva generalización de las reglas cuánticas naturalmente surge la cuestión: ¿está en contradicción o de acuerdo con la hipótesis adiabática?

Gracias a los trabajos de Burgers —y también de Krutkow, de quien cita en nota al pie el artículo de 1919— Ehrenfest puede afirmar que están de acuerdo. Sin detenerse demasiado a comentar estas contribuciones, y en consonancia con lo que he observado en sus cuadernos de notas, Ehrenfest pone el acento en el tema de la degeneración. Dedica unas líneas a ejemplificar este problema para sistemas bidimensionales mediante la transición de un oscilador anisótropo a otro isótropo, que ya vimos en su trabajo de 1916, y que le había traído a maltraer en los últimos meses.

Sobre la intervención de Bohr versan los dos últimos apartados. Resume en el primero los desarrollos de la hipótesis adiabática de los que éste es artífice y valora escuetamente en el postrero los aspectos más prometedores de la nueva teoría atómica bohriana. Empiezan así[62]:

> La teoría de las transformaciones adiabáticas experimentó un aumento de claridad y adquirió una profundidad absolutamente extraordinaria gracias al extenso trabajo de *Bohr* de 1918 y gracias al trabajo que ha publicado recientemente (1922) [sic; debería ser 1923] sobre los postulados fundamentales de la teoría cuántica.

Se refiere a *On the quantum theory of line spectra* (*OQTLS*) y a *On the application of the quantum theory to atomic structure* (trabajos que aquí he comentado en los apartados 5.5.3.1 y 6.2.2)[63]. Antes de pasar a ellos señala los precedentes bohrianos —independientes de las investigaciones de Ehrenfest— en sus trabajos de 1913: la formación de una molécula de hidrógeno como un acercamiento paulatino y lento —en comparación con las revoluciones de los electrones— de dos átomos. También menciona y elogia en el mismo sentido el trabajo inédito de 1916.

Pero eso no eran más que los primeros ensayos del danés. En *OQTLS* incorporó verdaderamente la hipótesis adiabática al corazón de su teoría. Según Ehrenfest, la designación que inicialmente Bohr escogió ponía de manifiesto que[64]

> ... *los sistemas cuánticos reaccionan quasi-clásicamente bajo ciertas circunstancias*, esto es, *como si* obedecieran la mecánica clásica si se les somete a influencias externas suficientemente suaves, pacientes y cuidadosas, precisamente las "adiabáticas";

---

[62] *Ibíd.* [*Cfr. Apéndice I*, *pág.* 582]

[63] BOHR (1918 y 1924).

[64] EHRENFEST (1923b). En KLEIN (1959a), 468. [*Cfr. Apéndice I*, *pág.* 583]

Ehrenfest no se detiene a matizar las diferencias que hay entre los trabajos de Bohr de 1918 y su nueva versión de 1923, y se limita a dejar constancia de que el principio adiabático ya ha recuperado su denominación original.

Sin embargo, su empleo —en este artículo— del principio de correspondencia delata que Ehrenfest manejaba la nueva teoría atómica de Bohr, publicada ya con cierto detalle en el mismo 1923. Tanto si una influencia externa no es suficientemente lenta como si a lo largo de ella se pasa por un trance en que cambia el grado de degeneración, el sistema enseñará sus "garras cuánticas", adaptándose a las nuevas condiciones de manera no mecánica. Para justificar esto, Bohr —según Ehrenfest— establece una conexión entre el principio adiabático y el de correspondencia. Debido al cambio del grado de periodicidad, y de acuerdo con la descripción que proporcionan las variables de acción y ángulo, un cambio de degeneración puede entenderse como la aparición o desaparición de una de las vibraciones del sistema. La nueva vibración, la nueva variable de ángulo —que aparece como consecuencia, por ejemplo, de la irrupción de un campo externo— aparecerá de manera infinitamente lenta, imposibilitando que el cambio externo suceda a un ritmo inferior comparado con los movimientos internos del sistema. Ello se desprende directamente del principio de correspondencia, pues a cada nueva vibración le corresponde una nueva condición cuántica, de las que habrá tantas como grados de periodicidad. Este principio sugiere descartar que haya tantas condiciones cuánticas como grados de libertad, y que sea el grado de periodicidad —de valor y significado más preciso— lo que determine el número de condiciones.

En el breve apartado final Ehrenfest se refiere al nuevo aire que recientemente están tomando las ideas de Bohr[65]:

> Y *Bohr* ya nos deja entrever cómo la ruta conducirá en lo que sigue hacia un "*principio de existencia y permanencia de los números cuánticos*" cuya validez ya no tiene que estar supeditada a la limitación de que *todos* los movimientos del sistema considerado sean "multiperiódicos".

Tampoco en este punto se extiende. De hecho, este artículo no destaca por el análisis de los diversos usos que Bohr había hecho de las transformaciones infinitamente lentas, como podría esperarse del título. Al fin y al cabo, a Bohr sólo le dedica dos apartados (de once), uno de ellos, el último, muy breve. Aparte de reivindicar su papel en el nacimiento de la hipótesis, Ehrenfest se limitó a resaltar algunos aspectos de las contribuciones de Bohr, a saber:

---

[65] *Ibíd.*, 469-470. [*Cfr. Apéndice I*, *pág.* 584]

- Divide el tratamiento de Bohr de las transformaciones adiabáticas en tres fases. La primera, anterior a su conocimiento de los trabajos de Ehrenfest. La segunda, tomando ya —vía Ehrenfest— el teorema de Boltzmann aplicable sólo a movimientos periódicos e integrando la hipótesis adiabática en el armazón de su teoría cuántica de las líneas espectrales. Y la tercera, aún por venir, en la que las transformaciones adiabáticas no gozarán del privilegio de mantener la vigencia de las leyes de la mecánica, pero sí el valor de los números cuánticos.

- Subraya el nexo establecido entre el principio de correspondencia y el principio adiabático, que permite caracterizar la aparición de degeneraciones como un fenómeno tan cuántico como las transiciones. A este respecto, Bohr aclara un poco más la relación entre los puntos singulares (movimientos en los que el sistema pasa a tener un periodo ilimitado, lo que imposibilita la adiabaticidad de proceso alguno) y la degeneración (o cambio del grado de degeneración). La explicación de Bohr, basada en el principio de correspondencia, permite entender —en muchos casos— ambos problemas desde la misma perspectiva.

- El nuevo rumbo que han tomado las investigaciones de Bohr prevé la admisión de movimientos no multiperiódicos en el submundo atómico, lo que presumiblemente obligará a reciclar una vez más el principio adiabático.

Esta historia de vida de la hipótesis adiabática acaba pues con todos los visos de convertirse en su certificado de defunción. Ehrenfest ensalza el uso que de su idea hizo Bohr, y no opone resistencia ante el negro futuro que todo parece indicar que le espera. No sólo eso, sino que aún contribuyó con un par de trabajos a pulir la nueva teoría de Bohr, para mayor gloria del reinado del principio de correspondencia.

En efecto, en octubre de 1923, Ehrenfest envió a publicar a *Zeitschrift für Physik* un breve artículo en el que exponía una suposición que, aunque no demostraba, sí justificaba[66]. Era una proposición matemática con la que privilegiaba el 'grado de periodicidad' frente al 'grado de libertad' como guía para determinar el número de reglas con las que aplicar la cuantización. Es sabido que el punto fásico de un sistema con energía

$$E = T\left(q, p\right) + \Phi\left(q\right) \tag{E.9}$$

[66] EHRENFEST (1923c).

(E es la energía total, T la cinética y Φ la potencial) se mueve en una hipersuperficie G de dimensión ρ, donde el valor de ρ oscila entre uno —lo que corresponde a movimientos simplemente periódicos— y $2s-1$ —movimientos quasiergódicos; s es el número de grados de libertad—. Ehrenfest afirma que, en el caso de que el movimiento sea representable mediante series de Fourier, la dimensión ρ de la hipersuperficie G barrida será igual al número de términos u incluidos en el argumento de las correspondientes funciones trigonométricas. O sea, que si el movimiento puede describirse como una suma de términos de Fourier de la forma

$$\left.\begin{matrix}\cos\\ \sin\end{matrix}\right\}2\pi\left(\tau_1\omega_1+\ldots+\tau_u\omega_u\right)\qquad(\tau_1,\ldots,\tau_u \text{ son números enteros})\tag{E.10}$$

y las frecuencias no cumplen ninguna relación del tipo

$$k_1\omega_1+\ldots+k_u\omega_u=0\qquad\left(k_1,\ldots,k_u \text{ son números enteros}\right)\quad,\tag{E.11}$$

u (número de frecuencias *independientes*) será igual a ρ (dimensión de la hipersuperficie fásica barrida por el movimiento).

A pesar de no haberlo demostrado —sí incluye otros requisitos para su cumplimiento en los que no me detendré— no se resiste a explicar la relevancia de esta proposición para la teoría cuántica. Al cuantizar movimientos multiperiódicos no siempre bastan s reglas de cuantización (pueden requerirse más). El principio de correspondencia da preferencia a u frente a s, lo que en algunos casos elimina el problema. Aunque el sistema tratado por Ehrenfest y Breit dos años atrás no se corresponde exactamente con lo expuesto, lo citan como ejemplo: tiene un grado de libertad, $s=1$, (con una coordenada basta para describir el movimiento) y dos periodos, o sea, un grado de periodicidad, $u=2$.

Ehrenfest —como mencioné más arriba— aún volvió sobre el péndulo con dos periodos. Lo hizo en uno de los artículos que escribió durante su primer viaje a Estados Unidos, en su estancia en el *California Institute of Technology*, en colaboración con Richard C. Tolman[67]. Se trata de un trabajo donde los autores no pretenden ser originales, sino reunir una serie de resultados dispersos sobre el mismo tema: la 'cuantización débil'.

A este nombre respondía la pérdida de peso estadístico que sufrían algunos estados estacionarios perfectamente cuantizados. Por contra, la 'cuantización fuerte', aludía a la cuantización de movimientos con el peso estadístico normal. Bohr acudió a

[67] EHRENFEST & TOLMAN (1924).

una explicación de este tipo para solventar la paradoja del dipolo biperiódico considerado por Ehrenfest y Breit, y Ehrenfest y Tolman recogieron esa sugerencia extendiéndola a otros casos en los que también tenían lugar cuantizaciones débiles. Distinguen dos casos:

(i) Cuando el peso perdido por el movimiento "rigurosamente cuantizado" es asumido por los movimientos vecinos no cuantizados pero clásicamente permitidos.
(ii) Cuando el peso perdido es asumido por movimientos "rigurosamente cuantizados".

A este último grupo pertenecería el dipolo eléctrico biperiódico (o dipolo *alternante*). Los autores razonan que si el periodo grande es mucho mayor que el periodo pequeño, y mucho mayor que el periodo asociado a las transiciones relacionadas con este último, de hecho, el movimiento de periodo grande ni tan siquiera puede considerarse periódico (antes de recorrer un periodo completo el dipolo habrá cambiado de estado varias veces).

Mediante consideraciones de este tipo los autores abordan otros ejemplos, entre los que encontramos, por ejemplo, las colisiones y los rotores simétricos (moléculas que presentan simetrías). Habida cuenta de la aplicación de las reglas de cuantización a sistemas no estrictamente periódicos (que, puede decirse, tienen un periodo *muy grande*), proponen que en los choques aleatorios el peso pueda concentrarse alrededor de puntos correspondientes a movimientos estrictamente periódicos. Ehrenfest y Tolman también afirman que, según lo dicho, en el caso de moléculas con simetrías de rotación, destacarán las transiciones (y por tanto el peso de los estados resultantes) entre posiciones *idénticas* de las moléculas, y sugieren que esto pueda tener alguna relación con el 'factor de simetría' introducido por Ehrenfest y Trkal en su trabajo sobre la constante de equilibrio químico[68].

De los quanta de luz

A principios de los años veinte aparecieron una serie de trabajos que volvían a considerar la cuestión de la independencia estadística de los quanta de luz de Einstein. Aunque a la sazón dicha hipótesis continuaba sin tener excesivos seguidores, en 1916, su creador había presentado dos nuevos argumentos en favor de ella[69]. Primero, dedujo la ley de radiación de Planck sirviéndose sólo de quanta y átomos de Bohr (átomos con estados estacionarios). Segundo, demostró, a partir del análisis de las fluctuaciones, la

---

[68] EHRENFEST & TRKAL (1920).
[69] EINSTEIN (1916a y 1916b).

direccionalidad de los procesos elementales, asignando momento lineal a los quanta, los cuales hasta entonces sólo tenían energía.

Pero el impulso definitivo les llegó en 1923, de la mano de Compton y Debye. Éstos, de forma independiente, defendieron la constitución corpuscular de los rayos X tras estudiar su interacción con electrones libres en reposo. Si bien Compton no mencionó para nada los trabajos de Einstein de 1916-17, sí dotó de momento a los quanta, igual que Debye, quien, por contra, sí citó los artículos del inventor de los quanta de luz.

Otro de los episodios cruciales de este resurgimiento de los quanta tuvo lugar en 1924, cuando Bose publicó una deducción de la ley de radiación de Planck limpia de cualquier resto ondulatorio. Como es sabido, este trabajo provocó la inmediata reacción de Einstein, quien a petición del físico indio tradujo el artículo del inglés al alemán, lo envió a publicar, y en pocos días elaboró una teoría cuántica del gas ideal.

Estos episodios no dejaron indiferente a Ehrenfest que, como era de esperar, desempolvó sus cálculos relacionados con la independencia estadística de los quanta de Einstein de años atrás (*cfr*. 2.5). En una nueva colaboración con Einstein, publicó un trabajo que enlaza directamente con algunos de los razonamientos a que le había conducido su análisis de la hipótesis de los quanta de luz en 1911. Describiré un poco el contexto en que apareció.

El meteorólogo suizo Robert Emden fue otro de los pocos que —antes incluso de que se publicaran los trabajos de Compton y Debye— volvió a sacar a la palestra la tesis de la constitución corpuscular de la luz. Lo hizo en un artículo que se publicó en setiembre de 1921[70]. Su intención, lejos de ser la de aportar nuevas evidencias experimentales, era tratar de relacionarla con resultados de sobra conocidos en teoría de la radiación, como por ejemplo la ley de Planck, la ley del desplazamiento, la presión de radiación o el efecto Doppler. El mismo año había intervenido Wolfke, con un artículo en el que rescataba su peregrina idea de 1914 sobre la peculiarísima independencia de que disfrutaban los quanta de luz (*cfr*. 2.5.3.2)[71]. En esta nueva contribución —en la que, por cierto, no citaba a Krutkow— defendía la hipótesis de las 'moléculas de luz'. A partir de la observación de que la ley de Planck puede escribirse como una serie, a saber,

$$\frac{8\pi h\nu^3}{c^3}\frac{1}{e^{\frac{h\nu}{\kappa T}}-1}=\frac{8\pi h\nu^3}{c^3}\sum_r e^{-\frac{h\nu}{\kappa T}r} \quad , \tag{E.12}$$

[70] EMDEN (1921).

[71] WOLFKE (1921).

Wolfke especula sobre la posibilidad de que la radiación esté compuesta por moléculas de luz constituidas de r átomos, siendo r un número natural cualquiera. Según esta interpretación de (E.12), cada molécula formada por r quanta tendría una energía $r\,h\,\nu$, pudiéndose escribir la energía total como

$$\frac{8\pi\nu^2}{c^3}\sum_r rh\nu\frac{e^{-\frac{h\nu}{\kappa T}r}}{r} \quad . \tag{E.13}$$

En las regiones de frecuencias altas (y/o bajas temperaturas) el número de moléculas por unidad de volumen n_r compuestas de r átomos disminuiría más cuanto mayor fuera r, predominando los átomos sueltos. Esta proporción vendría dada por la relación:

$$\frac{n_r}{n_{r+1}} = \frac{r+1}{r}e^{\frac{h\nu}{\kappa T}} \quad . \tag{E.14}$$

Por el contrario, al irse acercando a la zona de vigencia de la ley de Rayleigh-Jeans, la asociación entre quanta aumentaría de tal manera que a temperaturas muy altas (y/o frecuencias muy bajas) las moléculas serán tan *grandes* que se habrá convertido en una especie de continuo que rellena toda la cavidad. Wolfke demuestra que la entropía total del gas, S, puede escribirse como la suma de las entropías de cada tipo de moléculas,

$$S = \sum_r s_r \quad ,$$

en lo que se apoya para defender que éstas son termodinámicamente independientes. Según (E.12), cada grupo de moléculas de luz, de energía $r\,h\,\nu$, estaría distribuido con arreglo a la ley de radiación de Wien.

Dos años más tarde, en 1923, Walther Bothe retomó esta tesis de Wolfke, de la que aportó nuevas pruebas[72]. Su aportación se centró sobre todo en el análisis de las fluctuaciones de la radiación de la cavidad y en la descripción hecha por Einstein en 1916 de los procesos elementales. Lo que hizo fue deducir la expresión para las primeras a partir de la condición de equilibrio de los segundos. Tras plantear una condición de equilibrio para átomos sueltos, otra para dobletes, otra para tripletes, etc., obtuvo una expresión que incluía el equilibrio de procesos que involucraban moléculas r-atómicas. Bothe aún publicaría otro trabajo en el que profundizaba y desarrollaba

---

[72] BOTHE (1923).

esta idea, que aplicó a la interacción de rayos X con electrones libres, esto es, al efecto Compton-Debye[73].

También Louis de Broglie había defendido en 1922 la existencia de “aglomeraciones de quanta” en el mismo sentido que Wolfke (a quien no citaba), en una sesión celebrada por los académicos franceses[74]. Su argumentación sólo tenía en cuenta las fluctuaciones de la energía de la cavidad radiante y, a su entender, éstas privilegiaban la idoneidad de las “moléculas” de luz frente a la de los átomos.

Pauli presentó en el mismo 1923 una descripción de los procesos de dispersión de radiación por parte de la materia en la que echaba mano de la invariancia relativista de las cantidades involucradas en el proceso[75]. Se propuso justificar el equilibrio entre un gas material cuyas moléculas se ajustan a una distribución de Maxwell-Boltzmann y un campo de radiación cuya distribución de frecuencias es la de Planck. En el planteamiento de Pauli la interacción conducente al equilibrio es la misma que la involucrada en la dispersión Compton. Su resultado más preciado fue la fórmula para la probabilidad W de ocurrencia de un proceso elemental de dispersión de radiación por parte de electrones libres:

$$dW = \left(A\rho + B\rho\rho'\right)dt \tag{E.15}$$

(ρ es la densidad de radiación de la frecuencia anterior al choque y ρ' la de la posterior; A y B son constantes; t es el tiempo). Pauli demostró que, según esta ley, un gas de electrones distribuido con arreglo a la ley de Maxwell-Boltzmann y una cavidad con radiación distribuida según la ley de Planck podían estar en equilibrio. Señaló también que si se eliminaba el segundo término de la derecha (que hace depender la probabilidad del proceso tanto de la radiación resultante como de la original) la ley de distribución de frecuencias en que se venía a dar era la de Wien. Pauli señala que este término contiene una expresión teórico-cuántica de fluctuaciones propiamente ondulatorias (fluctuaciones compatibles con la ley de Planck pero no con la de Wien).

Tanto este último comentario como su interés común por el fenómeno de la dispersión debieron de llamar poderosamente la atención de Einstein y Ehrenfest. Ese mismo año, en octubre, se recibió en las oficinas de *Zeitschift für Physik* una colaboración de ambos en la que querían extender este resultado de Pauli[76].

Su intención era recuperar la expresión (E.15) a partir de un análisis de los procesos elementales involucrados, siguiendo el planteamiento de Einstein de 1916.

[73] BOTHE (1924).
[74] DE BROGLIE (1922).
[75] PAULI (1923).
[76] EHRENFEST & EINSTEIN (1923).

Generalizan primero el concepto 'reversibilidad de un proceso', pues la reversibilidad era uno de los supuestos empleados por Pauli que no podía aplicarse tal cual al caso general en que intervenía más de un quanta en cada proceso. En el susodicho trabajo de Einstein, la ecuación de equilibrio venía dada por

$$n b \rho = n^{*}\left(a + b\rho\right) \tag{E.16}$$

(a y b son constantes, n es el número de partículas que están en el estado de energía menor, n^{*} el número de ellas que se hallan en el estado de energía superior y ρ la densidad de la radiación). De ahí Einstein y Ehrenfest infieren que la probabilidad de un proceso en el que entra y sale más de un quanta será:

$$dW = \prod_i b_i \rho_i \prod_i \left(a_i' + b_i' \rho_i'\right) dt \quad , \tag{E.17}$$

y la del inverso:

$$dW = \prod_i \left(a_i + b_i \rho_i\right) \prod_i b_i' \rho_i' dt \tag{E.18}$$

(la prima indica saliente; el subíndice i corre para todos los quanta implicados). Por lo tanto, según (E.17) y (E.18), la condición de equilibrio vendrá dada por:

$$n \prod_i b_i \rho_i \prod_i \left(a_i' + b_i' \rho_i'\right) = n^{*} \prod_i \left(a_i + b_i \rho_i\right) \prod_i b_i' \rho_i' \quad . \tag{E.19}$$

Escrita en forma de probabilidad de un proceso en el que sólo interviene un quanta entrante y uno saliente, la condición (E.19) es equivalente a la expresión de la ley elemental de Pauli (E.15). De este modo, los autores convierten su aparentemente paradójico resultado —la dependencia de la probabilidad del proceso en ρ y ρ'— en una consecuencia de los tres procesos elementales propuestos por Einstein siete años atrás.

Las colaboraciones de Einstein y Ehrenfest no fueron esporádicas. Tras la guerra, Einstein fue huésped asiduo de los Ehrenfest[77]. En 1919 Lorentz, Kamerlingh-Onnes y Ehrenfest le ofrecieron una plaza de profesor visitante —después de que Einstein rechazara una plaza de profesor ordinario— que le comprometía a impartir clases sólo tres o cuatro semanas al año. Einstein aceptó, y, a partir de 1920, hizo siete visitas a la ciudad de los canales en calidad de docente de su universidad.

77 Véase VAN DELFT (2006).

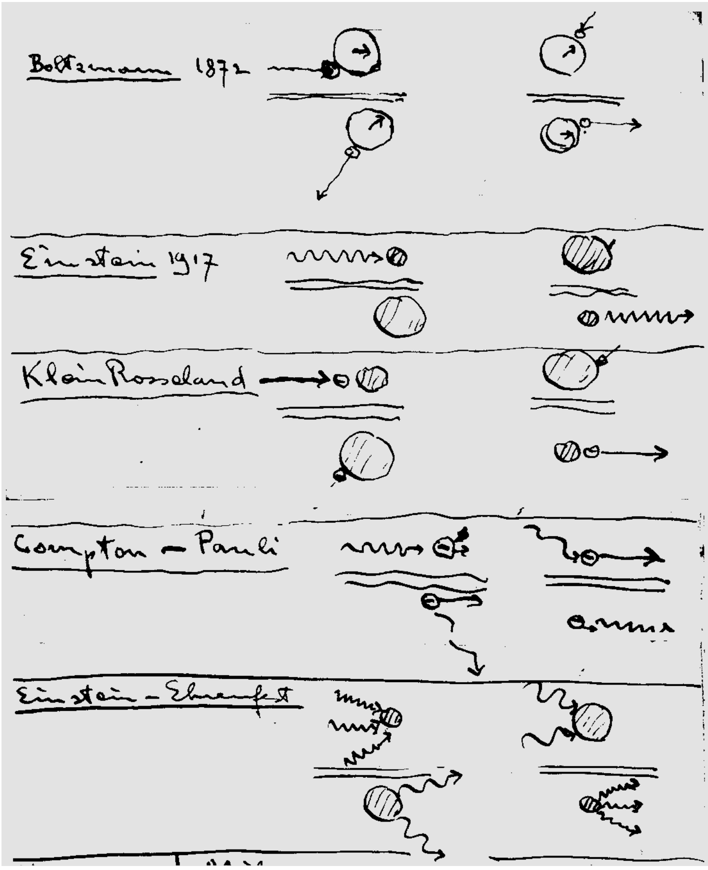


Fig. E.2. Fragmento de una página de los cuadernos de Ehrenfest donde éste esquematiza distintos tipos de dispersión[78]: Boltzmann (partículas clásicas), Einstein (los procesos elementales de 1916-17), Klein-Rosseland (en 1921 predijeron la existencia de interacciones entre átomos y electrones sin la intervención de radiación), Compton-Pauli (interacción entre radiación X y electrones libres) y Einstein-Ehrenfest (procesos elementales en los que puede intervenir simultáneamente más de un quanta). Las flechas onduladas representan radiación y las flechas rectas representan el sentido del movimiento de una partícula material. En cada fila hay dos procesos, uno a la derecha y el otro a la izquierda, con su estado inicial y su estado final uno encima del otro.

A tenor de lo que puede leerse en sus publicaciones, Einstein no se interesó demasiado en la hipótesis adiabática. Aparte de lo ya dicho en capítulos anteriores (*cfr.* 4.2) sólo me consta una referencia en una carta en la que se congratulaba del éxito de la tesis de Burgers[79]. Cuando en 1917 publicó el artículo "Sobre el teorema cuántico de Sommerfeld y Epstein", en el que proponía unas nuevas reglas de cuantización, ni

---

[78] Anotación de, aproximadamente, noviembre de 1924, ENB:2-72. En *EA*, AHQP/EHR-10.

[79] Carta de Einstein a Ehrenfest, 6 de diciembre, 1918, En HENTSCHEL (1998), 704.

siquiera mencionó la hipótesis de Ehrenfest[80]. Su intención era presentar unas reglas que no dependieran de la elección del sistema de coordenadas, pero fue rápidamente criticada, por ejemplo por el propio Epstein, quien demostró que en los casos degenerados el método de Einstein no eliminaba las ambigüedades que su autor pretendía. Aunque no pasó desapercibido, este artículo de Einstein cayó en el olvido, y ni Sommerfeld en *Atombau*, ni Bohr en sus sucesivos trabajos, lo citaron nunca. Dada la preocupación de Ehrenfest (y Burgers) en fundamentar las reglas de cuantización con la hipótesis adiabática, no deja de ser extraño que Einstein no dedicara ni unas líneas a comprobar la invariancia adiabática de su propuesta. Y no sólo no lo hizo en el artículo, sino que tampoco insinuó nada al respecto en la carta en la que le explicó personalmente a Ehrenfest el contenido del mismo[81].

Los debates entre Einstein y Ehrenfest sobre teoría cuántica tuvieron su mejor momento en la primera mitad de los años veinte. Tanto las dos publicaciones conjuntas que ya he comentado, como la abundante correspondencia conservada, como algún que otro comentario en los trabajos que publicaron por separado, como la evidencia de que se dispensaron mutuamente frecuentes visitas, inducen a pensar que Einstein y Ehrenfest intensificaron sus conversaciones a la par que la teoría cuántica se iba complicando más y más.

Además del experimento de Stern-Gerlach y de la generalización de la ecuación de equilibrio entre gases y radiación de Pauli, Ehrenfest y Einstein seguro que discutieron sobre el manuscrito que en julio de 1924 le había enviado a este último Satyendranath Bose[82]. Tanto había interesado a Einstein que al mandarlo a publicar añadió una nota en la que señalaba el avance que —según él— significaba este artículo en la búsqueda de una teoría cuántica del gas ideal.

El gran logro de Bose fue deducir la expresión

$$\frac{8\pi\nu^2}{c^3}$$

sin apelar a los modos propios de la cavidad ni al electromagnetismo maxwelliano, liquidando así la terrible inconsistencia existente hasta el momento en todas las demostraciones de la ley de radiación de Planck, pues en ellas se trataba la energía radiante, ora como magnitud continua, ora como magnitud discreta. En su intento, Bose se propuso utilizar únicamente la hipótesis de los quanta de luz y la mecánica

---

[80] EINSTEIN (1917). Sobre esta aportación de Einstein y su recepción, véase BERGIA & NAVARRO (2000).

[81] Carta de Einstein a Ehrenfest, 3 de junio, 1917. En HENTSCHEL (1998), 338-339.

[82] BOSE (1924).

estadística con las modificaciones introducidas por Planck para poder aplicarla a sistemas cuánticos. Veámoslo brevemente.

Dado que los quanta de luz cumplen la relación

$$p_x^2 + p_y^2 + p_z^2 = \frac{h^2\nu^2}{c^2} \tag{E.20}$$

(p_k son las componentes cartesianas del momento), el volumen de espacio fásico que corresponde a cada intervalo de frecuencias será

$$\int dxdydzdp_x dp_y dp_z = 4\pi \frac{h^3\nu^2}{c^3} V d\nu \tag{E.21}$$

(V es el volumen de la cavidad; más tarde Bose multiplica esta expresión por dos para tener en cuenta los dos estados de polarización de la luz). El número de celdas que corresponde a este intervalo de frecuencias se obtiene dividiendo (el doble) de la expresión (E.21) por el volumen de una de ellas, h^3:

$$\frac{8\pi\nu^2}{c^3} V d\nu \quad .$$

He aquí el factor que hasta entonces sólo se había podido obtener considerando las propiedades ondulatorias de la radiación. Designando con p_r al número de celdas fásicas que contienen r quanta, Bose define la probabilidad W de un estado como

$$W = \prod_s W^s \qquad \text{con} \qquad W^s = \frac{A^s!}{p_0^s!\, p_1^s! \cdots}$$

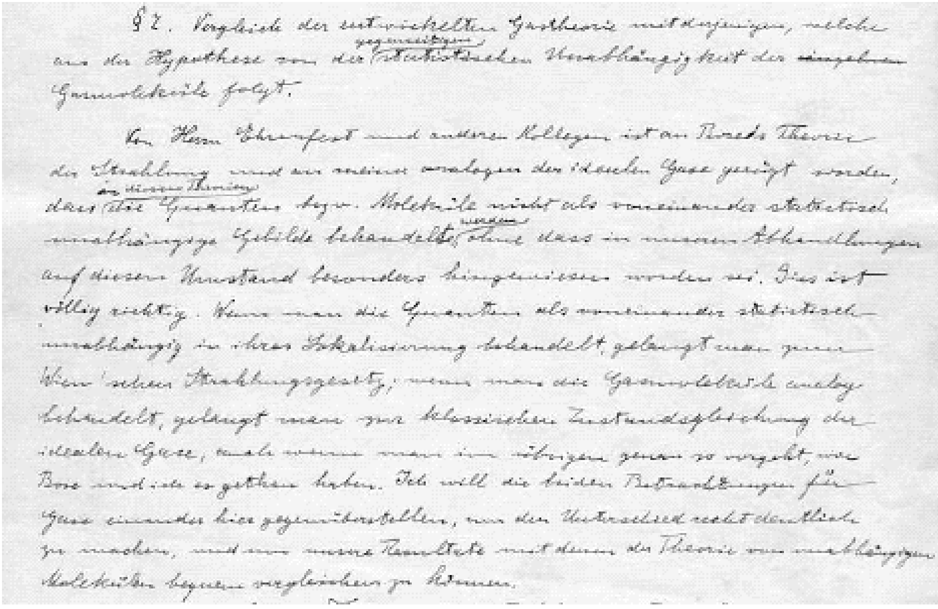
(ahora s caracteriza la frecuencia), donde

$$A^s = \sum_r p_r^s$$

es el número de celdas de frecuencia ν^s. Se deben cumplir las restricciones:

$$\begin{cases} E = \sum_s N^s h\nu^s \\ N^s = \sum_r r p_r^s \end{cases}$$

(N^s es el número de quanta con energía $h\nu^s$). La caracterización de un macroestado viene dada por los números ($p_0^s, p_1^s, p_2^s, \ldots$), o sea, por la serie que informa del número de celdas con ningún, uno, dos, etc., quanta, no importa *cuáles*. Maximizando la probabilidad atendiendo a las ligaduras, Bose obtiene la conocida ley de radiación de Planck.


§ 7. Vergleich der entwickelten Gastheorie mit derjenigen, welche aus der Hypothese von der gegenseitigen ~~statistischen~~ Unabhängigkeit der ~~einzelnen~~ Gasmoleküle folgt.

Von Herrn Ehrenfest und anderen Kollegen ist an Boses Theorie der Strahlung und an meiner analogen der idealen Gase gerügt worden, dass in diesen Theorien ~~die~~ Quanten bzw. Moleküle nicht als voneinander statistisch unabhängige Gebilde behandelt werden, ohne dass in unseren Abhandlungen auf diesen Umstand besonders hingewiesen worden sei. Dies ist völlig richtig. Wenn man die Quanten als voneinander statistisch unabhängig in ihrer Lokalisierung behandelt, gelangt man zum Wien'schen Strahlungsgesetz; wenn man die Gasmoleküle analog behandelt, gelangt man zur klassischen Zustandsgleichung der idealen Gase, auch wenn man im übrigen genau so vorgeht, wie Bose und ich es gethan haben. Ich will die beiden Betrachtungen für Gase einander hier gegenüberstellen, um den Unterschied recht deutlich zu machen, und um unsere Resultate mit denen der Theorie von unabhängigen Molekülen bequem vergleichen zu können.

Fig. E.3. Fragmento, conservado en la biblioteca de Ehrenfest, de un manuscrito del segundo artículo sobre la teoría cuántica del gas ideal de Einstein[83]. Corresponde —más o menos— a la cita de la nota 86.

Una semana después, Einstein presentó en la Academia Prusiana de Ciencias una teoría del gas ideal cuántico que —según él— no utilizaba hipótesis arbitrarias[84]. En la primera parte de su artículo, Einstein prácticamente reproduce el trabajo de Bose, adaptándolo a su método y terminología y, eso sí, considerando partículas con masa diferente de cero. De este modo, la expresión (E.21) se convierte en:

$$\int dxdydzdp_x dp_y dp_z = 2\pi(2m)^{3/2} E^{1/2} VdE$$

[83] Manuscrito"Quantentheorie des einatomigen idealen Gases-Zweite Abhandlung" de Einstein, fechado en diciembre de 1924. En *HPE*, documento EB22.
[84] EINSTEIN (1924).

(E es la energía de una partícula y m su masa). Establece un nexo entre la teoría cuántica y la teoría clásica, al demostrar que esta última puede obtenerse como un límite de la primera, cuando

$$\pi^{3/2} h^{-3} \frac{V}{n} \left(2 m \kappa T\right)^{3/2} \gg 1$$

(n es el número de moléculas y T la temperatura), o sea, que se trata de un límite de altas temperaturas y/o bajas densidades. Einstein separa el efecto de las correcciones cuánticas sobre los resultados clásicos conocidos sirviéndose de series. Por ejemplo, para la energía media por molécula, escribe:

$$\overline{E} = \frac{3}{2} \kappa T \left[1 - 0{,}1768\, h^3 \frac{n}{V} (2\pi m \kappa T)^{-3/2} + \ldots \right] \quad .$$

Según esto, las partículas de un gas ideal cuántico tendrían menos energía media que las de uno clásico.

En enero de 1925 Einstein presentó una segunda entrega, en la que incluso la numeración de los párrafos era consecutiva con la anterior[85]. En ella completa las ideas expuestas unos meses antes y discute algunas características de la nueva estadística que, al parecer, en un primer momento se le habían pasado inadvertidas. Hallamos predicho, por ejemplo, el fenómeno de la condensación de Bose-Einstein, transición relacionada con el hecho de que, a temperaturas inferiores a una cierta temperatura crítica, un número muy grande de partículas se acumulan en el estado fundamental.

Pero lo que más nos interesa es lo que —según dice el propio Einstein— Ehrenfest y otros le han hecho notar. Y es que las partículas, en esta nueva estadística, han perdido su independencia. Einstein se encarga de ilustrar maravillosamente este punto mediante la oposición de dos cálculos: el presentado en su anterior entrega y uno nuevo en el que supone efectivamente independencia estadística. Apelando a algunas consecuencias del teorema de Nernst, Einstein se reafirma en su teoría y subraya, siguiendo muy de cerca las tesis de de Broglie, el carácter dual —ni ondulatorio ni corpuscular, sino todo lo contrario— del gas cuántico.

En el séptimo apartado de la segunda entrega Einstein deja constancia de su agradecimiento a Ehrenfest y otros[86]:

---

[85] EINSTEIN (1925).

[86] *Ibíd.* Versión castellana en NAVARRO (1990), 188-189. Véase el manuscrito de la *fig*. E.3.

> Ha sido criticado por el Sr. Ehrenfest y otros colegas que en la teoría de la radiación de Bose, y en la análoga mía para el gas ideal, los quanta y las moléculas, respectivamente, no son tratados como entidades estadísticamente independientes entre sí, sin que ello se haya indicado explícitamente en nuestros dos trabajos. Esta crítica es totalmente justa.

Años hacía que Ehrenfest sabía que cualquier intento de recuperar la ley de Planck pasaba por dotar de cierta interacción a los quanta, como habían demostrado rigurosamente tanto él como Krutkow en 1914. Einstein prosigue:

> Si se trata a los quanta como estadísticamente independientes los unos de los otros en su localización, se llega a la ley de radiación de Wien; si se tratan de forma análoga las moléculas del gas ideal, se llega a la correspondiente ecuación de estado clásica, aunque en el resto se proceda exactamente como Bose y yo mismo lo hemos hecho. Voy a exponer aquí los dos métodos para el gas, con objeto de que las diferencias aparezcan con claridad, y se puedan comparar fácilmente nuestros resultados con aquellos de la teoría basada en moléculas independientes.

Einstein, igual que hicieran Ehrenfest y Krutkow, afirma que la consideración de la independencia conduce irremisiblemente a la ley de Wien. Presenta, sin embargo, un modo de comparar las expresiones de la entropía obtenidas suponiendo y sin suponer independencia estadística, pero para moléculas. Y es que la correspondiente al nuevo método cumplía tanto el teorema de Nernst como la propiedad de aditividad. Por contra, la entropía que se seguía de tratar las partículas independientemente —siempre en lo que a la estadística se refiere— ponía en la disyuntiva de escoger el cumplimiento de una de esas dos propiedades, pero en ningún caso podía satisfacer las dos a la vez. De este modo el nuevo método estadístico quedaba justificado.

Habida cuenta de todo lo visto en esta tesis, y especialmente en el capítulo 2, y dada además la alusión directa de Einstein a su colega, parece lógico atribuir a Ehrenfest un papel destacado en estos razonamientos en torno al gas cuántico. Se conserva más de una carta que Einstein le dirigió en el ínterin entre las dos comunicaciones a la Academia Prusiana y en las que trataba esta cuestión[87]. De hecho, parece que Einstein estuvo en Leiden en el otoño de 1924. Esto le cuenta a Joffé[88]:

---

[87] Véase KLEIN (1969), 31.

[88] Carta de Ehrenfest a Joffé, 9 de octubre, 1924. En MOSKOVCHENKO & FRENKEL (1990), 171.

¡Mi querido amigo!

> Justamente ahora Einstein está con nosotros.
>
> 1. Coincidimos plenamente con él en que el repugnante trabajo de Bose de ninguna manera se deja entender en el sentido de que la ley de radiación de Planck está de acuerdo con átomos de luz moviéndose independientemente (si se movieran independientemente unos de otros, la entropía de la radiación dependería del volumen no como en Planck, sino como en W. Wien, o sea, en la forma siguiente: $\kappa \log V^{E/h\nu}$).
>
> No, los átomos de luz situados en la misma celda del espacio fásico tienen que depender uno de otro de tal manera que se obtenga la fórmula de Planck.

Al parecer, Ehrenfest tenía pensado escribir un artículo sobre ello:

> Ahora aclararemos esta cuestión en orden discursivo. Yo, Krutkow y Bursian publicaremos en el próximo número de Z. Physik unas consideraciones en contra, y Einstein simultáneamente les dará respuesta en el mismo número.

Quizá Krutkow y Bursian fueran esos "otros" a los que se refería Einstein en su artículo. Se puede suponer que la nota que Ehrenfest tenía pensado publicar iba a explicar con detalle todos los descubrimientos a que me referí en el capítulo 2, desde su análisis de la hipótesis de los quanta de luz en 1911, hasta su deducción —junto a Kamerlingh-Onnes— de la fórmula combinatoria de las combinaciones con repetición en 1914, pasando, cómo no, por los brillantes y esclarecedores cálculos de Krutkow.

Poco después de esta visita a Leiden, Einstein debió de escribir el manuscrito que recientemente se ha encontrado entre los papeles de Ehrenfest que constituyen su *Biblioteca Profesional*, y que no pertenecen al *Ehrenfest Archive* (*cfr. fig.* E.3)[89]. El manuscrito difiere muy poco de la versión definitiva, y el hecho de que se lo enviara a Ehrenfest (está firmado en diciembre) o se lo llevara personalmente en una nueva visita que hizo en febrero parece abundar en la hipótesis que venimos defendiendo: Ehrenfest siguió muy de cerca la elaboración de la teoría cuántica del gas ideal de Einstein.

El único comentario de Ehrenfest en este sentido que he encontrado publicado es una nota al pie añadida en un artículo de 1925, en el que finalmente se decidió a tratar el tema de las fluctuaciones de la energía radiante. Este es el comentario[90]:

---

[89] Véase la nota 83. También VAN DELFT (2006).
[90] EHRENFEST (1925). En KLEIN (1959a), 515.

> El texto del trabajo de Bose, Ley de Planck e hipótesis de los quanta de luz [ref.] fácilmente provoca la impresión de que la ley de radiación de Planck se puede deducir a partir de la idea de corpúsculos de luz independientes. Pero no es ese el caso. Los corpúsculos de luz independientes satisfarían la ley de radiación de W. Wien.

A continuación cita, además del trabajo de Einstein de 1905, los de Krutkow y de él mismo. Se refiere también a las recientes contribuciones de Bothe y Wolfke, defensores de la hipótesis de las moléculas de luz, que descarta por su incapacidad de dar cuenta de los fenómenos de interferencia. Aunque Einstein se refería a la crítica de Ehrenfest, no cabe duda de que la teoría del gas ideal de Einstein sí pareció satisfacer al físico vienés. En esta nueva contribución expone un problema —al que Tatiana le había dirigido la atención tiempo atrás— inherente al tratamiento de las fluctuaciones de Einstein. La contradicción que denuncia se produce entre la aplicación de nociones ondulatorias para obtener la ley de radiación (análisis de los modos propios de la cavidad) y la obtención de una expresión para las fluctuaciones que repele cualquier interpretación del campo de radiación como superposición de ondas de luz. Ehrenfest, que ve en la reciente formulación de la estadística de Bose-Einstein —así la llama— una vía repleta de nuevas posibilidades interpretativas para esta cuestión, subraya algo ya dicho años atrás —como él mismo reconoce— por los físicos Leonard Ornstein y Frits Zernike: Einstein supuso la aditividad de la entropía para obtener la expresión de las fluctuaciones, lo que en ningún caso puede ser compatible con las fluctuaciones correspondientes a ondas superpuestas. Pretende dar con una expresión para las fluctuaciones que no suponga la aditividad de la entropía y propone para ello un tratamiento aplicable a las vibraciones elásticas de una red cristalina.

A lo largo de este trabajo hemos visto como el tema de las fluctuaciones aparecía recurrentemente en los cuadernos de Ehrenfest. Se da además la circunstancia de que dejó constancia de una observación de Tatiana que seguramente es a la que se refiere en su artículo, y que según eso se podría fechar: 9 de enero de 1913. Esto dice la anotación[91]:

> Tania: el tratamiento de Einstein de las fluctuaciones de la luz siempre se basa en la suposición:
>
> Entropía : *f* (Densidad de energía)
>
> ¡Cuestionar esto!

[91] Anotación 934, 9 de enero, 1913. ENB:1-17. En *EA*, microf. AHQP/EHR-3.

Antes de concluir este apartado, debo mencionar, aunque sea de pasada, el reconocimiento expreso que Born, Heisenberg y Jordan dedicaron a este artículo de Ehrenfest en el famoso trabajo en el que daban una forma muy acabada a la mecánica de matrices[92]. Al parecer, Ehrenfest expuso su discusión de las fluctuaciones a modo de seminario en Gotinga en el verano de 1925[93]. Y a eso mismo se debía referir Born en una carta que escribió a Einstein en julio de ese año y en la que le explicaba que Ehrenfest les había aclarado, en su última visita, el significado de la nueva estadística cuántica. Es más que probable que Ehrenfest expusiera el contenido de los trabajos de Einstein junto al suyo, colaborando así a difundir las ideas de su colega entre los jóvenes —y no tan jóvenes— físicos de Gotinga.

La mecánica cuántica

La densidad de notas en los cuadernos de Ehrenfest disminuye considerablemente a partir de los datados en 1923. Ello no quita que puedan leerse grupos de anotaciones cuyas fechas se corresponden con las de las publicaciones que he ido comentando.

Pero a partir del surgimiento de la mecánica de Heisenberg, sin apenas ningún retraso, Ehrenfest comenzó a hacer anotaciones al respecto[94]. En cuanto a la adaptación de su hipótesis a la mecánica cuántica, sólo he encontrado una frase que no sugiere más que una vaga intención: “[Mecánica] cuántica matricial [e] invariantes adiabáticos”[95]. Y es que parece que en enero de 1926, Ehrenfest, como muchos de sus colegas, dedicó gran cantidad de horas a buscar analogías clásicas a la nueva interpretación de los fenómenos presentada por Heisenberg. Esta búsqueda incluyó también un intento muy tímido de traducir al nuevo lenguaje el concepto de transformación adiabática[96]. En otro cuaderno he encontrado un resumen del artículo en que Born formulaba por vez primera el teorema adiabático de la mecánica cuántica[97].

Conste que la cantidad de anotaciones únicamente dirigidas a aclarar los nuevos métodos, en cualquiera de las versiones (matricial, ondulatoria y *de Dirac*), es considerable. No se puede negar que Ehrenfest siguió muy de cerca el asentamiento de los nuevos conceptos. Son varios los cuadernos de notas monográficos que consagró a

---

[92] BORN *et al.* (1926). Versión inglesa en VAN DER WAERDEN (1968), 380.
[93] Véase KLEIN (1959b), 50.
[94] Véase, por ejemplo, el cuaderno ENB:1-30, que abarca de enero a junio de 1926. En *EA*, AHQP/EHR-5.
[95] Anotación 6282, enero, 1926, ENB:1-30. En *ibíd.*
[96] Anotación 6284, 17 de enero, 1926, ENB:1-30. En *ibíd.*
[97] Cuaderno ENB:2-75. En *EA*, microf. AHQP/EHR-10.

temas diversos relacionados con la mecánica cuántica[98]. Este interés quedó plasmado, por ejemplo, en los temas de los coloquios que organizaba en la biblioteca de los laboratorios Phillips de Eindhoven. Desde principios de los años veinte Ehrenfest acudía cada dos o tres semanas a dictar conferencias sobre temas de física punta al personal especializado de la prestigiosa empresa. Entre sus papeles se conservan docenas de resúmenes de esas charlas, impartidas principalmente por él mismo, pero incidentalmente también por algún que otro visitante ilustre, como Joffé (noviembre de 1925), Debye (marzo de 1926), Pauli (octubre de 1926), Born (octubre de 1927), Brillouin (enero de 1929) o Kramers (enero de 1929)[99]. Las exposiciones de esos años Ehrenfest prácticamente siempre las dedicó a la mecánica cuántica. Algunas de ellas son, por ejemplo: "Sobre la mecánica de Heisenberg y Kramers" (29 de enero de 1926), "Sobre la mecánica ondulatoria" (17 de diciembre de 1926), "Sobre el método de cálculo de Dirac" (25 de noviembre, 19 de diciembre y 27 de enero de 1927).

Numerosas entrevistas depositadas en *Sources for history of quantum physics* dan testimonio del interés de Ehrenfest por la nueva mecánica, interés que contagió a más de un estudiante. Heisenberg, por ejemplo, recordaba que en el quinto congreso Solvay (congreso celebrado en 1927 y recordado por las discusiones que en él mantuvieron Einstein y Bohr) Ehrenfest dejó definitivamente atrás sus vacilaciones y se acogió a la nueva mecánica cuántica, llegando a criticar incluso la actitud inmovilista de Einstein, a quien acusaba de comportarse de igual forma que los inicialmente reticentes frente a la teoría de la relatividad[100].

Muchos antiguos estudiantes —especialmente de Gotinga, universidad que tomó el relevo de Munich, convirtiéndose, junto a Copenhague y Leiden, en centro de peregrinaje de físicos cuánticos— presentan a Ehrenfest como un profesor que no perdió en absoluto sus virtudes después de 1925. Eso puede verse en las entrevistas a Edwin C. Kemble, Maria G. Mayer y J. Robert Oppenheimer, por ejemplo[101]. Linus Pauling explica que en la primera visita de Ehrenfest a California, hecha poco antes de que Heisenberg publicara su revolucionario artículo, el vienés insistió repetidamente en que tenía que producirse un cambio sustancial, habida cuenta de los graves problemas que afectaban a la teoría vigente; según Pauling, Sommerfeld —que también visitó los

[98] Por ejemplo, ENB:2-73, 2-74 y 2-75. En *EA*, microf. AHQP/EHR-10.
[99] Dossier EMS:10. En *EA* (no microfilmado).
[100] Entrevista de Kuhn a Heisenberg, 22 de febrero, 1963. Trascripción en *AHQP*, microf. AHQP/OHI-3.
[101] Entrevista de Kuhn a Kemble, 1 o 2 de octubre, 1962. Trascripción en *ibíd.* Entrevista de Kuhn a Mayer y a Oppenheimer, 20 de febrero y 20 de noviembre, 1962 y 1963. Trascripción en *AHQP*, microf. AHQP/OHI-4.

Estados Unidos en esos mismos días— presentó una visión muy distinta, estimando el estado de cosas vigente como una versión seguramente muy cercana a la definitiva[102].

Ehrenfest nunca perdió la costumbre adquirida en sus años de estudiante de pasar anualmente una temporada en Gotinga, aunque a partir de cierto momento lo hiciera en calidad de profesor. Allí acudía durante el semestre de verano, y allí fue donde le conocieron muchos físicos jóvenes. Veamos, como ejemplo, lo que explicaba Maria M. Mayer a Kuhn en 1962[103]:

> For us theoretical physics students in Göttingen, he was a wonderful combination with Born. I mean he was just the opposite of Born. From Born we learned essentially mathematical physics. And Ehrenfest spent a great deal of time with the students in Göttingen, (Vickie) [sic] Weisskopf and myself and a few others, and we learned physics from him –in contrast to mathematics. And he would insist, "Look, don't start with an equation. Tell me only what you are doing. Say first in words what you are doing, otherwise you don't understand it."

También Pascual Jordan —uno de los artífices de la mecánica matricial— rememoraba las estancias de Ehrenfest[104]:

> ... las distintas charlas que escuché de él durante los dos años me impresionaron mucho, sí, y fortalecieron mi interés. Y previamente ya había causado sensación, sobre todo con el planteamiento del principio adiabático y esas reflexiones.

Pero no sólo en Gotinga Ehrenfest animó los debates de aquellos años, también en Leiden, ciudad que en pocos años transformó en punto de reunión, tanto porque allí era donde impartía sus reputadas clases, como por los famosos coloquios que tenían lugar semanalmente, como por la cantidad de físicos de renombre que acudían a su vera. Y no hay que olvidar los numerosos estudiantes de Leiden que hicieron aportaciones relevantes a la teoría cuántica —por ejemplo, Kramers, Burgers, Goudsmidt, Uhlenbeck o Casimir—, que contribuían a crear un ambiente propicio para el intercambio de opiniones en la pequeña ciudad holandesa. Así, ya fuera en calidad de estudiantes, o en calidad de profesores visitantes, durante los años 20 pasaron por Leiden, entre otros: Einstein, Bohr, Joffé, Gamow, O. Klein, Kronig, Dirac, Oppenheimer y Fermi.

---

[102] Entrevista de Heilbron a Pauling, 27 de marzo, 1964. Trascripción en *AHQP*, microf. AHQP/OHI-4.
[103] Entrevista de Kuhn y Mayer a Franck y Spooner, 13 de agosto, 1962. Trascripción en *AHQP*, microf. AHQP/OHI-2.
[104] Entrevista de Kuhn a Jordan, 20 de junio, 1963. Trascripción en *AHQP*, microf. AHQP/OHI-3.

En el invierno de 1931-1932, Ehrenfest dio incluso una serie de cinco conferencias sobre mecánica cuántica en un prestigioso club de La Haya, las "Diligentia lectures", que Hendrik Casimir menciona en su libro autobiográfico con grato recuerdo[105]. Ehrenfest encargó precisamente a Casimir que recogiera en una sinopsis lo expuesto en dichas charlas, lo que vino a convertirse en un librillo titulado *Golf-Mechanika*, esto es, *Mecánica ondulatoria*[106]. En él, se relacionan de manera muy resumida los resultados de la "vieja teoría cuántica" [*sic*] con los nuevos postulados, formulados desde una perspectiva más afín a la mecánica de Schrödinger.

Sin embargo, el que Ehrenfest mostrara interés e incluso llegara a descender a las profundidades de la mecánica cuántica, no está claro que signifique que ésta fuera de su agrado, incluso habiendo asumido que hubiera que sustituir la antigua teoría de Bohr-Sommerfeld por ésta. Leo en una carta enviada a Einstein en verano de 1926, y escrita a la vuelta de un viaje de Ehrenfest que incluyó visitas tanto a Gotinga como a Cambridge, las siguientes palabras[107]:

> First I was in Göttingen, then in Oxford (British Association [Meeting]) and Cambridge. Now I am suffering from indigestion caused by the endless Heisenberg-Born-Dirac-Schrödinger sausage-machine-physics-mill.

Y esto le explica a Bohr en una carta firmada en julio de 1927, en las vísperas del quinto congreso Solvay[108]:

> I need so terribly much to hear your voice in the midst of the witches's Sabbath of the new quantum theory. In the last few months I have concentrated all my powers above all on taking in TO SOME EXTENT this infernal calculating machinery. But now that I can to some extent, I see that I am completely unable to see through the thing ‹‹physically››, whatever that word may still mean. Heisenberg's ‹‹intuitive›› interpretation also did not help me at just the essential points. Naturally it is the asymptotic connection of quantum mechanics to classical mechanics which I should especially like to understand from as many points of view and as clearly as possible. The addendum to Heisenberg's paper let me hope that you can throw some more light on this...

---

[105] CASIMIR (1983), 67-68 y 127.

[106] EHRENFEST (1932b). En 1923 Gerhard Dieke, estudiante de física de Leiden, había editado un libro análogo —a partir de unas conferencias impartidas por Ehrenfest en el mismo club—, titulado *Theorie der Quanta en Atombouw*.

[107] Carta de Ehrenfest a Einstein, 26 de agosto, 1926. Versión inglesa en MEHRA & RECHENBERG (1982), vol. 4, 278. El texto entre corchetes no es mío.

[108] Carta de Ehrenfest a Bohr, julio de 1927. Citada en el manuscrito de Klein sobre Bohr y Ehrenfest referenciado en la nota 15 de este capítulo.

Para acabar esta breve reseña, he aquí algunas de las publicaciones de Ehrenfest sobre mecánica cuántica[109]:

- "Ilustración gráfica de las ondas de fase de de Broglie en el universo 5-dimensional de O. Klein" (con G. E. Uhlenbeck), 1926.
- "La interpretación mecánico-ondulatoria de la estadística de Boltzmann comparada con la de las nuevas estadísticas" (con G. E. Uhlenbeck), 1927.
- "Relación entre la impenetrabilidad recíproca de la materia y el principio de exclusión de Pauli", 1927.
- "Observaciones sobre la teoría cuántica de la difracción" (con P.S. Epstein), 1927.
- "Observación sobre la validez aproximada de la mecánica clásica dentro de la mecánica cuántica", 1927.

Un vistazo al índice de las obras completas de Ehrenfest basta para advertir que tras el quinto congreso Solvay de 1927 —precisamente, según Heisenberg, el momento de su conversión— sí dejó de publicar sobre cuestiones cuánticas. Será en 1932 cuando retome la cuestión, pero para formular, al más puro estilo dialéctico que caracterizó muchos de sus mejores escritos, algunas preguntas sobre lo que para él eran puntos oscuros de la mecánica cuántica, aspectos que se resistían al entendimiento[110]. Al año siguiente, y en la misma revista, *Zeitschrift für Physik*, se publicó la detallada contestación de Pauli a todas y cada una de las cuestiones planteadas[111].

Fue en ese mismo año 1933, entrado ya el mes de setiembre, cuando Ehrenfest, de un disparo, se quitó la vida.

[109] EHRENFEST & UHLENBECK (1926 y 1927), EHREFEST & EPSTEIN (1927) y EHRENFEST (1927a y 1927b).
[110] EHRENFEST (1932a).
[111] PAULI (1933b).

Conclusiones

Aunque a lo largo de la tesis he ido exponiendo las conclusiones que se iban desprendiendo del análisis de las fuentes, no está de más hacer una última recapitulación, libre —eso sí— de las ataduras que imponen las referencias precisas y exhaustivas, que quien eche en falta ya buscará y hallará en los capítulos correspondientes. Tampoco se me escapa que habrá quien venga primero a este capítulo postrero —el fin es lo que importa— sin haber pasado antes por las páginas que lo preceden. No me queda más que advertir que la justificación de todo lo que aquí voy a decir se encuentra en ellas.

§1. *Capítulo 1.* Si algo caracteriza las primeras intervenciones de Ehrenfest en el campo de la teoría cuántica es su condición crítica respecto a la teoría de Planck del cuerpo negro. Dos de sus primeros artículos están íntegramente dedicados a desenmascarar la futilidad de la adaptación que del teorema *H* de Boltzmann al sistema de la cavidad radiante pretendía haber presentado el catedrático de Berlín. En estas publicaciones —e incluidas las de la polémica que mantuvo con Jeans— poco he encontrado que tenga relación con la hipótesis adiabática. Sin embargo, en el artículo de 1906 en que se refiere al recentísimo libro de Planck *Vorlesungen über die Theorie der Wärmestrahlung* plantea una generalización de los métodos de Boltzmann más fiel a los trabajos de su maestro que la que aparecía en esa monografía, y he puesto de manifiesto que el posterior curso que tomaron sus cavilaciones tiene su origen en este análisis de la teoría de Planck; y hay que decir análisis estadístico, pues los argumentos que emplea son propios del ámbito de la teoría cinética.

En definitiva, creo haber dejado claro que fue una rigurosa adaptación de la interpretación estadística del segundo principio al sistema de la cavidad radiante, surgida de su crítica de la teoría de Planck, lo que condujo a Ehrenfest a emplear los modos propios, y a buscar con ahínco una nueva deducción de la ley del desplazamiento de Wien. Y es que esta última era ni más ni menos que una epifanía del segundo principio en el ámbito de la radiación. He destacado que varios borradores que se conservan entre sus manuscritos, así como algunas anotaciones de sus cuadernos personales, evidencian que trató de unificar las propiedades específicas del cuerpo negro implícitas en la ley de Stefan-Boltzmann y en la susodicha ley del desplazamiento. Es precisamente en este trance cuando asoman por primera vez en sus apuntes tanto el teorema de Boltzmann-Clausius-Szily como las transformaciones adiabáticas.

Al trasladarse a San Petersburgo, a finales de 1907, Ehrenfest ya es consciente de la suficiencia de la hipótesis cuántica para esquivar la ley de Rayleigh-Jeans y de la incompletitud de la teoría de Planck. Por otro lado, en una de sus primeras publicaciones, también ha desautorizado un argumento dimensional de Jeans destinado a cuestionar la necesidad de introducir una nueva constante universal. En definitiva, un estreno fulgurante, con una severísima crítica a la teoría de Planck, y un contundente cuestionamiento de los argumentos —aunque, en este caso, sólo dimensionales— de sus *oponentes*.

§2. *Capítulo 2*. El proyecto diseñado por Ehrenfest en sus ensayos de juventud vino a dar, en 1911, en una tan brillante como inadvertida publicación, verdadera inauguración de la expedición adiabática. De los años que mediaron he destacado la entrada en escena del físico ucraniano Joffé, afincado en San Petersburgo, cuyos intereses científicos atendían más a cuestiones fenomenológicas que meramente teóricas, y a la sazón uno de los contados entusiastas de la hipótesis de los quanta de Einstein. La influencia fue mutua, y quedó plasmada en sus respectivas publicaciones de 1911, ambas enviadas en verano a la misma revista, *Annalen der Physik*.

El ucraniano avivó el interés de Ehrenfest por la hipótesis de los quanta de Einstein, hasta el punto de que el vienés lo fundió con su antiguo proyecto y presentó en su nueva memoria la comparación más precisa hecha hasta entonces entre la hipótesis cuántica de Planck y la hipótesis de los quanta de Einstein. Aunque la redacción de este apartado —el último del artículo— no fue muy feliz, he recalcado que es en él donde debe situarse la primera aparición de la cuestión en la que, más de trece años después, en invierno de 1924, Ehrenfest haría reparar a Einstein: la nueva estadística del gas ideal cuántico inspirada en el famoso trabajo de Bose privaba de independencia estadística a las partículas libres. Para identificar esta primera señal en el trabajo de 1911, me ha sido crucial tanto la consulta de los cuadernos de Ehrenfest como de posteriores artículos de Krutkow y del mismo Ehrenfest y Kamerlingh-Onnes. En este asunto, la contraposición entre las leyes de radiación de Planck y de Wien fue la principal herramienta de la que Ehrenfest y Krutkow (y posteriormente Einstein) se sirvieron para ejemplificar las distintas propiedades estadísticas de los elementos planckianos y de los quanta einsteinianos. En términos actuales puede decirse que: la ley de Planck implica cuantización e indistinguibilidad, la de Wien, sólo cuantización. Esta caracterización nunca fue explicitada por ninguno de ellos.

En la misma memoria de 1911 Ehrenfest generalizó los métodos de Boltzmann para aplicarlos al sistema de la cavidad radiante, obteniendo unos resultados brillantes, tanto desde una perspectiva cuántica como desde una estadística. En lo que atañe a la primera, demostró nada menos que la imposibilidad de evitar, atendiendo a ciertos comportamientos de la ley de radiación, la utilización de una función peso estadístico discreta, no puramente continua. Incluso en este contexto, Ehrenfest siguió bastante a rajatabla su costumbre de limitarse a analizar y no especular en exceso. Por ello, he querido dejar claro que la demostración de Ehrenfest de 1911 debe referirse a la necesidad de la discontinuidad de la función peso, no a la cuantización de la energía y, ni mucho menos, a la corpuscularidad de la luz. Ehrenfest insistió además en que la mayoría de las propiedades de la ley de radiación en que había apoyado su análisis eran propiedades asintóticas, lo que recomendaba a tomar las conclusiones con cautela.

En el rango de altas frecuencias se muestra especialmente prudente, y he explicado cómo incluso abrigó la esperanza de reducir la discontinuidad a una especie de umbral de excitación de los resonadores, lo que implicaba un comportamiento distinto al de la ley de Planck en esa zona. Barajó la posibilidad de que la que he denominado 'ley de Ehrenfest' se ajustara mejor a las observaciones, pero nunca la publicó como auténtica alternativa. En otoño de 1911, un estudio exhaustivo de los datos experimentales le forzó a desestimar esta su ley de radiación.

En este trabajo de 1911, cómo no, la ley del desplazamiento jugaba un papel determinante. La búsqueda de una demostración mecánica para ella —que necesariamente habría de contener algún complemento, si en verdad llevaba implícita la irreversibilidad inherente al segundo principio— fue lo que llevó a Ehrenfest hasta los invariantes adiabáticos. Tras definir una función entropía, para lo que había introducido una función peso estadístico, impuso que en una compresión adiabática reversible ésta no variara. Este resultado, termodinámicamente incontrovertible, tenía también su correlativo mecánico: podía estudiarse la influencia en un sistema de variaciones infinitamente lentas de ciertos parámetros —no de las propias coordenadas—, imponiendo que todo el trabajo empleado en dicha modificación quedara convertido en energía del propio sistema.

Fue en este punto donde hizo su aparición el invariante de la cavidad mecánicamente justificado por Rayleigh. Según lo que he visto en los cuadernos de Ehrenfest, éste fue a los escritos del físico británico una vez ya supo lo que quería. No cabe duda de que debía tener bastante presentes los trabajos de Rayleigh, pues en el artículo de éste de 1902, que cita en la memoria de 1911, Ehrenfest admite buscar una teoría general de las vibraciones con vistas a justificar el segundo principio de la termodinámica. Pero, insisto, ni en sus cuadernos, ni en su correspondencia, ni en sus publicaciones da muestras de haber profundizado en la obra de Rayleigh.

En todo caso, en 1911 logró dar con lo que aquí he denominado una justificación estadística de la ley del desplazamiento. Ehrenfest había conseguido ir más allá que todos sus predecesores en el estudio del sistema de la cavidad de cuerpo negro, Planck incluido.

¿Y cómo se las arregló para argumentar en favor de la compatibilidad de los invariantes adiabáticos y la teoría cuántica? Sencillamente no lo argumentó. Admitido el uso de los modos propios, extendió sin más esa admisión a las magnitudes invariantes ante transformaciones lentas. En cierta manera, era una consecuencia necesaria. Esa aparente razonabilidad del procedimiento es lo que probablemente hizo que Ehrenfest, en 1911, tampoco destacara su utilización de los invariantes adiabáticos.

Pero el resultado al que llegó fue que precisamente era al invariante de la cavidad al que se le habían de restringir los posibles valores. Dado que a ello llegó imponiendo propiedades por una lado ineludibles —como la finitud de la energía— y por otro contrastadas experimentalmente —como el comportamiento de la ley de radiación a bajas frecuencias— no es extraño que pensara luego en extender este resultado a otro tipo de sistemas y aún en proponerlo como fundamento y guía de la naciente teoría cuántica. Y de ahí que Einstein, en 1914, tildara esta idea de 'hipótesis', palabra que suele denotar plausibilidad, cierta dosis de sensatez, desestimando la de 'teorema', que requiere una demostración, o 'principio', en la que resuena demasiado —creo— la acepción de verdad fundamental. Cuando Bohr la incorporó a su teoría y se multiplicó el número de físicos que la citaron y usaron, muchos no vacilaron en llamarla 'principio adiabático'. Buena muestra de la metamorfosis que sufrió en manos del danés.

He destacado el casi nulo impacto de esta publicación de Ehrenfest. En este sentido, la comparación con la homóloga de Poincaré, que tan distinta suerte corrió —rápidamente se convirtió en cita obligada en aquellos escritos que exhortaban a ponerse manos a la obra para levantar una nueva física—, me lleva a pensar que fue el dispar prestigio de que gozaban sus autores y la diferente manera en que presentaron sus conclusiones lo que provocó una desproporción tan grande en sus respectivas acogidas. De hecho, hemos visto que el trabajo de Poincaré contiene menos resultados que el de Ehrenfest, y que, por ejemplo, el físico francés no sometió a su análisis leyes que desde hacía algunos años venían siendo objeto de debate. Las revistas en que aparecieron —*Journal de Physique* y *Annalen der Physik*— eran ambas de gran difusión, y los dos artículos son de difícil lectura; el de Poincaré, eso sí, era matemáticamente más completo. Éste, además, presentó su trabajo como la demostración de la necesidad de introducir discontinuidades del estilo de las introducidas por Planck. Ehrenfest, por el contrario, presentó su artículo como un análisis de la hipótesis de los quanta de Einstein —que tan mala prensa tenía por aquel entonces— a la luz de la teoría de la radiación negra. La posterior peregrinación de Ehrenfest por diversas ciudades europeas pareció confirmar que, sin más, su artículo no había sido leído (ni el propio Poincaré lo conocía), o al menos no con atención. Que Lorentz lo eligiera como su sucesor en Leiden parece responder tanto al gran éxito de la monografía que los Ehrenfest habían escrito acerca de los fundamentos de la mecánica estadística, como a la escuela extraoficial de física teórica que éstos habían logrado establecer con pocos medios en San Petersburgo.

§3. *Capítulo 3*. La inercia de estas investigaciones de Ehrenfest sobre radiación térmica se mantuvo hasta bastante después de enviado el manuscrito de la memoria, en junio de 1911. En sus cuadernos de notas las muestras de actividad apenas disminuyen, y de hecho fueron estas reflexiones las que acabaron dando, en las navidades de 1912, en una versión primitiva de la hipótesis adiabática.

Así, he mostrado cómo Ehrenfest siguió la estela de dos de sus ocurrencias más sugerentes. La primera, el empleo de los invariantes adiabáticos. Buscó y encontró una generalización del invariante de la cavidad, gracias a un viejo teorema mecánico de triple autoría: Boltzmann, Clausius y Szily. Con la mirada puesta en los espléndidos resultados obtenidos en 1911, pensó en aplicar la cuantización al invariante que en estas páginas he designado como 'invariante cinético', común a todos los sistemas periódicos. Del mismo modo que nada parecía impedir que pudiera comprimirse adiabáticamente la cavidad pasando sólo por estados de equilibrio, todo llevaba a pensar —razonó Ehrenfest, aunque no con estas palabras— que a partir de un movimiento cuánticamente permitido, y tras una transformación adiabática, se habría de llegar a otro movimiento cuánticamente permitido. Los invariantes, cuantizados en el sistema de origen, estarían también cuantizados en el sistema de destino. Parecía la única conclusión admisible por argumentos de *continuidad*: es lo que ha de pasar para que el sistema no emita ni absorba radiación constantemente. Así lo argumentaron también, años después, Krutkow y Brillouin, entre otros.

Cabe señalar aquí que esta trasposición de los métodos estadísticos a la radiación no fue en absoluto forzada gracias a la función peso que Ehrenfest había introducido en sus consideraciones. Y es que el planteamiento que hallamos en la memoria de 1911 contiene ya la posibilidad de extender la hipótesis cuántica a cualquier otro sistema mecánico.

El análisis de esta primera versión de la hipótesis adiabática, no publicada, y formulada sólo en sus cuadernos de notas y en sendas cartas a Lorentz y Joffé, parece indicar que todo encajaba a la perfección, porque la imposición del principio de Boltzmann se había traducido justamente en que la función peso tenía que depender de un invariante adiabático —el invariante cinético—. Así, éste, además de permitir conectar movimientos cuánticamente permitidos con movimientos cuánticamente permitidos, también aseguraba la validez de los métodos de Boltzmann más allá de la utilización de una función peso uniforme. La generalización de la hipótesis cuántica y la generalización de la interpretación estadística del segundo principio iban de la mano.

Pero Ehrenfest no hizo público este resultado hasta noviembre, casi un año después de dar con él. No parece que esta dilación tuviera que ver con dudas o resquemores. Instalado en Leiden desde el otoño de 1912, Ehrenfest llevaba una actividad frenética, organizando su nueva vida académica y la de los estudiantes de la pequeña ciudad holandesa. Además, en sus cuadernos y en su correspondencia de aquellos meses, desde que dio con el teorema mencionado en las navidades de 1912 hasta que lo presentó en noviembre de 1913, apenas he encontrado mención alguna. Así que más que preguntarnos por qué no lo publicó antes, creo que debemos preguntarnos cuál fue el impulso definitivo que le llevó a escribir sus dos artículos sobre teoría cuántica de 1913.

En mayo publicó un breve trabajo —que fue muy citado— sobre los calores específicos de los gases diatómicos, en el que empleaba —sin justificarla— la hipótesis adiabática. He dado argumentos para pensar que Esta *precipitación* seguramente fue debida a la aparición de un artículo de Einstein y Stern, cuyo éxito —concomitante con el de la hipótesis de Planck del punto cero de energía— Ehrenfest pudo certificar en el congreso Wolfskehl, celebrado en Gotinga aquella primavera, a la vuelta del cual lo redactó. La curva que representa el calor específico rotacional del hidrógeno en función de la temperatura absoluta que presentó no era mejor que la de Einstein y Stern, y ello abunda en la tesis de que este trabajo de Ehrenfest fue más una reacción que una acción premeditada. La auténtica aportación de Ehrenfest en este trabajo consistió en llevar a cabo un tratamiento estadístico completo, pues el empleado por Einstein y Stern era muy simple, y además —aunque Ehrenfest lo desconociera— el danés Bjerrum ya había aplicado la cuantización a la energía cinética de rotación de las moléculas diatómicas. No hay que descartar tampoco que la intervención de Ehrenfest viniera provocada por la sugerencia de Einstein y Stern de eliminar la discontinuidad echando mano del punto cero de energía. He señalado cómo en sus cuadernos personales había profundizado en anteriores contribuciones de Einstein directamente relacionadas con esta nueva aportación. Por otra parte, nada parecía hacerle cuestionar la necesidad de la discontinuidad que él mismo había demostrado en 1911. Así, este artículo de 1913 creo que puede entenderse razonablemente como una desautorización velada del argumento de Einstein y Stern en contra de la discontinuidad.

Más difícil es dar con un motivo que le llevara en noviembre de 1913 a publicar el segundo artículo. La baja calidad de la exposición no invita a pensar en una demora provocada por unos concienzudos preparativos. Además, este artículo sólo lo publicó en la revista de la Academia de Amsterdam. Tampoco he hallado entre sus papeles anotaciones que indiquen cierta evolución en las ideas de Ehrenfest al respecto a lo largo del verano. Quizá Einstein, que por un lado le planteó serias objeciones, pudo al mismo tiempo animarle a considerar su hipótesis como una vía de avance con garantías en la incierta empresa cuántica. O, como parece más probable, el propio Ehrenfest, a pesar de no disponer de tiempo suficiente para confeccionar un trabajo lo bastante cuidado, pensó que era mejor publicar lo que tenía.

Entre esta primera versión publicada y la primera versión, digamos, epistolar, media un año, y destaca una diferencia por omisión: el principio de Boltzmann. En el artículo, Ehrenfest elimina prácticamente toda referencia a la fundamentación estadística del segundo principio, quedando el protagonismo que antaño había tenido la ley del desplazamiento sensiblemente aminorado y reduciéndose su papel a contrarrestar, a modo de aval, las más que esperables críticas a semejante híbrido de leyes cuánticas y leyes clásicas presentado. También aparece un comentario nuevo —la 'objeción de Einstein', formulada por su amigo seguramente de viva voz durante una estancia de los Ehrenfest en Zurich—, y que está íntimamente relacionado con el hecho de que reconsiderara su planteamiento original: la dependencia de la función peso en invariantes adiabáticos, por sí sola, no aseguraba la validez del principio de Boltzmann.

Salvo alguna cita en trabajos dedicados a mejorar la susodicha curva del calor específico, no he dado con reacciones a estas contribuciones de Ehrenfest de 1913. La segunda debió ser poco o nada leída. Pero, además, Planck y Sommerfeld, dos de los principales interesados potenciales en los trabajos de Ehrenfest, habiendo sabido de la existencia del segundo artículo de 1913 gracias a la intervención directa de su autor, no mostraron interés en el teorema de Boltzmann-Clausius-Szily. Por el contrario, Bohr, en 1916, hizo un primer ensayo, que más adelante se convertiría en la famosa obra *OQTLS*, en el que sí echaba mano de esta ocurrencia de Ehrenfest. Lejos sin embargo de querer establecer un nexo entre los sistemas cuánticos y la mecánica clásica, el danés buscaba un criterio de estabilidad de los estados estacionarios, de cuyo origen ajeno a la mecánica no dudaba. Aprovechó el teorema de Boltzmann-Clausius-Szily también para trazar las líneas maestras de la cuestión estadística en su nueva teoría. Pero recordemos que la aparición de los nuevos trabajos de Sommerfeld de 1916 llevaron a Bohr a retirar su trabajo de la imprenta, lo que demoró en dos años la publicidad de esta original utilización de la invariancia adiabática.

§4. *Capítulo 4*. El replanteamiento que Ehrenfest se había visto obligado a hacer de sus ideas cristalizó en un estudio rigurosísimo del alcance de la demostración del llamado principio de Boltzmann. He señalado cómo unos intercambios epistolares con el joven Fokker, a principios de 1914, fueron los que desataron nuevamente su interés por este asunto. No hay duda de que la preocupación previa de sus colegas por esta cuestión no era muy grande, ya que no dejaban de usar la relación de Boltzmann sin preguntarse, en general, por su aplicabilidad. Ehrenfest dio con una condición nada fácil de interpretar, pero que legitimaba su uso en todas las aplicaciones conocidas de la hipótesis cuántica. Reparemos en la relevancia de este resultado: con él, Ehrenfest demostró que la teoría de Planck y sus secuelas eran perfectamente compatibles con la interpretación estadística del segundo principio propuesta por Boltzmann.

Inicialmente esta investigación no estaba inspirada en los invariantes adiabáticos. Tanto es así que en la publicación correspondiente, de 1914, la palabra 'adiabático' no aparece ni una sola vez. Será en 1916 cuando Ehrenfest esté en posición de decir algo sobre la relación de su hipótesis con la vigencia del teorema de Boltzmann. En 1914 aún no hay nada de eso, salvo alguna esporádica anotación en sus cuadernos. Así que fue su genuino interés por la propia validez del principio de Boltzmann para sistemas no ergódicos lo que le llevó a la 'condición δG'. La posterior confluencia de ambos resultados, además de no ser especialmente armoniosa, no parece que formara parte de las ideas iniciales con las que Ehrenfest emprendió esta tarea en 1914.

He indicado también que simultáneamente a la preparación de este artículo tuvo lugar un debate privado entre Ehrenfest y Einstein en el que este último quedó en evidencia ante su amigo, pues demostró con creces no haber entendido sus descubrimientos, y no ser consciente de ello. Este debate se tradujo, por un lado, en un intento de Ehrenfest de mejorar la exposición de su inminente publicación, tomando nota así del ejemplo de Einstein y, por otro, en el artículo en que este último bautizó la hipótesis adiabática, dando, por cierto, nuevas muestras de no haberla acabado de entender. Que yo sepa, nunca más volvió a utilizarla.

§5. *Capítulo 5*. En un largo artículo de Ehrenfest de 1916, publicado en tres revistas distintas y convertido con los años en un clásico de la física cuántica, la hipótesis adiabática entró definitivamente en escena. Cierto es que Einstein la había bautizado en 1914, pero, además del escaso eco de la publicación en que lo hizo, el uso con que la presentó en sociedad fue desafortunado, como Ehrenfest le advertiría posteriormente y el propio Einstein también reconocería. Por lo demás, no conozco ningún trabajo que cite la aportación de Ehrenfest que induzca a sospechar que fue la contribución de Einstein la que le llevó a ella.

En la publicación de 1916, central en nuestra historia, apenas hay novedades respecto a lo dicho por Ehrenfest en anteriores ocasiones, pero no hay duda alguna de que constituye un gran avance en cuanto a claridad y precisión. De hecho, allí se formula explícitamente la hipótesis por primera vez, se detallan los puntos oscuros que amenazan su aplicabilidad (los movimientos singulares y su posible relación con los movimientos aperiódicos), se la vincula con las hipótesis cuánticas de Planck, Sommerfeld, Debye y demás, y se establece un nexo entre ella y la interpretación estadística del segundo principio (al menos para sistemas unidimensionales). En definitiva, un artículo completo, como merecía la ocasión (contiene incluso un demostración original del teorema de Boltzmann-Clausius-Szily).

¿Qué llevó a Ehrenfest a escribirlo? Pues, por lo visto, no un ansia de publicar nuevos progresos en sus investigaciones. Todo parece indicar que fue la publicación de las reglas de cuantización de Sommerfeld y el manifiesto y manifestado desconocimiento del catedrático de Munich de la hipótesis de Ehrenfest lo que le decidió definitivamente a publicar un largo artículo donde ofrecer a la comunidad los preciosos frutos recogidos en sus incursiones adiabáticas. También en sendos intercambios epistolares con Planck y Einstein, Ehrenfest se había dado cuenta de que su presentación del teorema de Boltzmann-Clausius-Szily no había producido efecto alguno en sus colegas. Del uso inédito que había hecho Bohr a principios de 1916, no tuvo noticia hasta dos años después.

Planck, Sommerfeld y Bohr citarán, con intenciones y alcance distintos, esta contribución de Ehrenfest en los años siguientes, 1917 y 1918. Aparte de estos *grandes*, también me he referido a la intervención de tres jóvenes físicos que trataron de dar continuidad al proceso abierto por Ehrenfest: Krutkow, Smekal y Burgers. El primero, discípulo –oficioso– de Ehrenfest en San Petersburgo, trabajó con ahínco para dar consistencia formal a la hipótesis adiabática, buscando un método general de determinación de los invariantes de un sistema. El segundo, Smekal, trató de estrechar la relación entre los invariantes adiabáticos y los requisitos de validez del principio de Boltzmann; Ehrenfest nunca mostró ningún interés por las publicaciones de este físico vienés, autor años después de una de las recensiones más completas del asunto, publicada en la famosa *Encykoplädie*. El último de la terna, Burgers, primer doctorando de Ehrenfest en Leiden, se las vio con lo que fue la primera prueba de fuego de la hipótesis adiabática: su compatibilidad con la corrección que de las reglas de Sommerfeld habían confeccionado, independientemente, Epstein y Schwarzschild. Burgers finalizó esta tarea en pocos meses. Su demostración recibiría años después algunas mejoras en puntos —nada banales— que él mismo había denunciado en la última de sus entregas. Algunos de los autores que la enmendaron fueron Dirac y von Laue, ambos en 1925.

Aparte de estas menciones, no he encontrado más reacciones de esos años inmediatamente posteriores a la publicación del artículo de 1916. Sommerfeld y Planck usaron la hipótesis de Ehrenfest en lo que podríamos llamar aplicaciones menores, y nunca mostraron por ella un gran apego. Así, antes de la eclosión del nuevo paquete de ideas de Bohr, en 1918, la influencia de la hipótesis adiabática en el desarrollo de la teoría cuántica fue de una sutilidad rayana en la inexistencia (siempre que excluyamos, claro está, su callado influjo en las investigaciones del danés). Por si fuera poco, Einstein, que forzosamente había ahondado en ella, y había sido su padrino, ni tan siquiera la mencionó en su ensayo de 1917 sobre unas nuevas reglas de cuantización.

Así que, a pesar de la claridad con la que Ehrenfest había señalado la compatibilidad de la hipótesis adiabática con las reglas de cuantización —idea en la que posteriormente Burgers abundó—, Planck y Sommerfeld, dos de los autores de las reglas más aplaudidas, ni estuvieron inspirados por ella, ni —una vez advertida esta conexión— le otorgaron demasiada importancia.

He insistido en que Bohr fue de los poquísimos que había reparado, como muy tarde en el invierno de 1915-1916, en las posibilidades que ofrecía el teorema de Boltzmann-Clausius-Szily. En 1918 presentó su 'principio de transformabilidad mecánica', epifanía de la hipótesis adiabática. Sin embargo, entre la hipótesis de Ehrenfest y el principio de Bohr, había no pocas sustanciosas diferencias, como me he preocupado de detallar.

El principio de transformabilidad mecánica extendía la validez de las leyes de la mecánica más allá de los estados estacionarios, postulando su vigencia durante las transformaciones infinitamente lentas —también llamadas en *OQTLS* 'transformaciones continuas'—. Bohr se encargó de dejar claro que de ningún modo ello debía entenderse como un intento de mantener un vínculo con la mecánica clásica. En Bohr, las transformaciones son más 'pequeñas' que 'lentas', y el principio de transformabilidad mecánica principalmente es el garante de la estabilidad de los sistemas atómicos: sólo se emite cuando hay transiciones entre estados estacionarios, no en pequeñas modificaciones, continuas, de estos estados. De hecho, el cambio de denominación ya indicaba que la raíz estadística del encadenamiento de ideas que había llevado a Ehrenfest hasta su hipótesis, no le interesaba lo más mínimo. Sin embargo, hemos visto que Bohr también echó mano de la 'condición-δG' de Ehrenfest, adaptándola y simplificándola, para sentar las bases estadísticas de su teoría.

Bohr —puede que en buena medida bien aconsejado por Kramers, su nuevo ayudante en Copenhague y de quien he rescatado unos manuscritos inéditos en los que trataba de llevar más allá la demostración de Burgers— no sólo solventó sino que incluso sacó provecho de algunos de los obstáculos con que se había topado el inventor del asunto, como los 'sistemas degenerados' (íntimamente relacionados con los 'movimientos singulares' de la presentación de Ehrenfest). Ofreció también una demostración del teorema de Boltzmann-Clausius-Szily en la que daba las indicaciones necesarias para que fuera generalizado a sistemas relativistas.

§6. *Capítulo 6 y Epílogo*. Espero haber dejado suficientemente claro que es en esta celebradísima memoria de Bohr donde hay que situar el origen de la fama de que gozó y goza la hipótesis adiabática. A partir de 1918 las referencias a ella se multiplican; en muchas ocasiones, Ehrenfest ni tan sólo aparece citado. Su uso más extendido fue la de validar los modelos que por aquellos años se ideaban de las moléculas más sencillas, como el hidrógeno diatómico, el helio o el ión de la molécula de hidrógeno. En líneas generales, sólo se consideraban admisibles diseños que pudieran conectarse adiabáticamente con otros ya dados por bien establecidos, como el del átomo de hidrógeno. Pero, entre el creciente número de físicos dedicados a la teoría cuántica, también surgieron intentos de, por ejemplo, convertir la hipótesis de Ehrenfest-Bohr en postulado fundamental o de utilizarla para extender la teoría a sistemas no periódicos. He comprobado que en muchas de las principales monografías sobre teoría cuántica que se publicaron alrededor de los años veinte, se menciona la hipótesis adiabática.

Tras recibir del propio Bohr un ejemplar de la primera parte de *OQTLS*, la repulsa que inicialmente Ehrenfest había experimentado hacia la nueva física de los átomos que proponía su colega pronto se trocó en devoción, con una doble consecuencia. Por un lado, orientó sus esfuerzos a mejorar y aclarar las teorías de su ya por entonces íntimo amigo. Por el otro, renunció definitivamente a seguir su propia vía de tanteo de los misterios cuánticos. Así, he señalado que la participación de Ehrenfest en la historia de la hipótesis adiabática acabó prácticamente en el momento en que la formuló, esto es, en 1916. En 1923 aún publicará otro artículo dedicado a ella, de tipo histórico, en el que la única novedad que encontramos es una breve recensión de las aportaciones de Bohr en este sentido. No en vano el artículo estaba incluido en el número de *Naturwissenschaften* de homenaje al danés, editado para celebrar el décimo aniversario de su modelo atómico, de 1913.

Entre las últimas contribuciones de Ehrenfest a la teoría cuántica de Bohr-Sommerfeld destaca la reaparición de sus pesquisas en torno a la naturaleza estadística de los quanta de Einstein. Las investigaciones que había hecho sobre esta cuestión en su etapa rusa, y la posterior intervención de Krutkow (y Kamerlingh-Onnes) le dejaron en una inmejorable situación para advertir a Einstein, a finales de 1924, que en su teoría cuántica del gas ideal se había llevado por delante la independencia estadística de las partículas. Einstein tomó buena nota y se lo agradeció públicamente en la segunda entrega de su trabajo, a la vez que puso de manifiesto la superioridad del nuevo método, luego conocido como 'estadística de Bose-Einstein'.

También he destacado cómo, antes de vaciarse de contenido, con la aparición de la mecánica cuántica, el principio de transformabilidad mecánica, rebautizado como 'principio adiabático' por el propio Bohr al reformular nuevamente su teoría a principios de los años veinte, sufrió algunos reveses.

El experimento de Stern-Gerlach —y más especialmente la discusión crítica publicada por Einstein y el propio Ehrenfest— y el sistema de los campos cruzados, fueron los dos fenómenos que dejaron al descubierto la falibilidad del método adiabático. He razonado cómo del empleo que había hecho Bohr podían distinguirse dos tipos de aplicaciones bien diferenciadas: uno apelaba a la consabida validez de las leyes de la mecánica en las transformaciones infinitamente lentas; el otro, a la conservación del peso estadístico de los estados estacionarios en ese tipo de procesos. Este último, pudo sobrevivir a los embates que, alentados por nuevas medidas y nuevos cálculos, desmoronaron la suposición de que en los estados estacionarios regían las leyes hoy denominadas clásicas. No así el primero. Antes de la aparición de los artículos de Heisenberg, en otoño de 1925, de la hipótesis adiabática sólo quedaba un 'principio de existencia y permanencia de los números cuánticos' que nada tenía que ver ya con la mecánica y poco con la hipótesis original de Ehrenfest. Había nacido en los jardines de la estadística y, antes de sucumbir, ya algo decrépita, volvió a ellos.

La hipótesis adiabática había pasado a ser un principio y, en 1926, Born, ya en el nuevo escenario de la nueva mecánica, formuló el 'teorema adiabático'. Ehrenfest tampoco participó en este nuevo cambio, en cuyo resultado, aparte del nombre, poco más quedaba de su contribución.

Por lo demás, creo haber evidenciado que, al menos a primera vista, Ehrenfest estuvo al día de los deslumbrantes descubrimientos que tuvieron lugar a partir de 1925, y no parece que viera la mecánica cuántica como algo totalmente ajeno. Sus cuadernos de notas indican que profundizó en las formulaciones de Dirac, Heisenberg-Born-Jordan y Schrödinger, llegando incluso a publicar, en 1932, un librillo en holandés titulado *Golf-Mechanika* (*Mecánica ondulatoria*). Eso no significa que la nueva mecánica fuera santo de su devoción, pero al menos queda claro que Ehrenfest no sólo no se quedó totalmente al margen del nuevo rumbo que tomaron los acontecimientos, sino que incluso se mostró vivamente interesado en las nuevas teorías, amén de —no lo olvidemos— publicar varios artículos.

Apéndice I

TRADUCCIONES

Adjunto en este primer apéndice cuatro traducciones de cuatro artículos de Ehrenfest que he situado entre las siete publicaciones clave del proceso que tuvo su punto culminante en la formulación de la hipótesis adiabática, en 1916. Los siete artículos —todos ellos incluidos en *Collected scientific papers* de Ehrenfest, editados por Klein— corresponden a las referencias: EHRENFEST (1911, 1913a, 1913b, 1914, 1916a —de éste último también las versiones 1916b y 1917— y 1923b) y EHRENFEST & KAMERLINGH-ONNES (1914).

De la tríada 1916a-1916b-1917 —las tres versiones del trabajo en el que Ehrenfest enunció la hipótesis adiabática— dos artículos están en inglés. Aunque no son idénticas, prácticamente la totalidad de lo que contiene la versión alemana puede encontrarse en las otras dos, y en el texto me he referido a éstas siempre que ha sido posible.

El segundo artículo de 1913, dedicado a un teorema mecánico de Boltzmann, se publicó traducido al inglés en las actas de la Academia de Amsterdam. Lo mismo ocurre con el que Ehrenfest firmó junto a Kamerlingh-Onnes.

De los cuatro restantes, que fueron escritos y publicados originalmente en alemán, no conozco traducción alguna. La necesidad de analizar su contenido a un nivel de detalle muy superior al de otros artículos me obligó a confeccionar traducciones íntegras, para tratar de entender su contenido *desde dentro* del propio texto. Ya hecha la tarea, he pensado que para el lector de este trabajo puede ser de utilidad disponer de estas traducciones. Vaya por delante —y a ello quería dedicar principalmente este delantal— que no pretendo ser un experto en la técnica de la traducción, y mucho menos en la del alemán. Pero ni que decir tiene que para escribir esta tesis he tenido que vérmelas con textos que me han forzado a superar mis limitaciones iniciales en este sentido.

Si no presento traducción de otros artículos de Ehrenfest de los que sólo conozco su versión original alemana y que también están comentados en esta tesis (aunque no tan profusamente como los siete antes citados), es porque yo mismo me he conformado con trabajar sólo con su versión original, sin creer necesario traducirlos de cabo a rabo. Tampoco creo que su papel en los argumentos principales de las tesis que he ido desplegando sea tan relevante como para querer cotejar, al menos en una primera lectura, lo dicho por mí con lo dicho por el propio Ehrenfest.

Nada añadiré a lo ya dicho sobre los cuatro artículos que presento en lengua castellana. Su contenido se halla resumido y ampliamente comentado en los capítulos 2, 3, 4 y en el *Epílogo*, respectivamente.

De igual manera que en los fragmentos que he ido reproduciendo a lo largo de los siete capítulos, en estas traducciones he tendido en general a primar la inteligibilidad frente a la fidelidad. Mi dominio del alemán no me permite además presentar estos textos como fieles traducciones al castellano.

Cuando una palabra me ha suscitado dudas excesivamente apremiantes como para presentar mi intepretación sin más, he escrito el vocablo alemán entre corchetes y con cursiva tras la *correspondiente* palabra castellana. Si he añadido alguna palabra o sintagma, sin correlativo en el original, por mor de la fluidez en la lectura y/o del buen entendimiento, también la he escrito entre corchetes, esta vez sin cursiva.

Las referencias que aparecen en los artículos las he dejado tal cual: las relevantes para nuestro tema ya están debidamente especificadas —y glosadas— en los capítulos pertinentes. Óbviamente he corregido las erratas que he detectado en los originales, y en la totalidad de los casos ni tan siquiera me he preocupado de señalarlas, por ser debidas claramente a errores de impresión u otros descuidos.

La notación utilizada es estrictamente fiel a la de las publicaciones. Verá el lector que el estilo editorial de los artículos difiere de uno a otro, y de la tesis que los precede. En este sentido, he conservado, a grandes rasgos, las características de los originales, que corresponden a cuatro revistas distintas: *Annalen der Physik*, *Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft*, *Physikalische Zeitschrift* y *Die Naturwissenschaften*. Semejante arbitrariedad no está fundada en ningún motivo pragmático.

Traducciones

Welche Züge der Lichtquantenhypothese spielen in der Theorie der Wärmestrahlung eine wesentliche Rolle?

Paul Ehrenfest

Annalen der Physik , **36 (1911)**, 91–118.

Recibido el 8 de julio de 1911.

(Reimpreso en KLEIN (1959a), 185-212)

¿Qué características de la hipótesis de los quanta de luz tienen un papel esencial en la teoría de la radiación térmica?
de Paul Ehrenfest.

En los últimos tiempos, la hipótesis de los quanta de luz ha sido aplicada a un conjunto rápidamente creciente de problemas, algunos de los cuales en parte están relacionados sólo ligeramente con el problema de la radiación térmica. El destino de esta hipótesis ya se decidirá seguramente con los resultados experimentales en los nuevos campos de aplicación. De momento, esta vía no ha aportado ninguna determinación clara al respecto. Por ello, podrá admitirse que enuncie una serie de reflexiones que a mi parecer conducen a lo siguiente: *evidencian que algunas características de la hipótesis de los quanta de luz, a tenor de las propiedades de la radiación negra, ya pueden darse por bien establecidas.* Del mismo modo arrojan alguna luz sobre la cuestión de hasta qué punto deberían considerarse todavía como modificables, desde la perspectiva de la radiación térmica, otras características distintivas de la hipótesis de los quanta de luz.

En el apartado §14 se presenta una compilación de los resultados obtenidos, así como una formulación de los interrogantes que de ellos se desprenden.

§1. Relación de aquellas propiedades de la radiación térmica a que se referirá nuestro estudio.

I. La radiación (desordenada) contenida en una superficie perfectamente reflectante no varía su entropía en una compresión reversible adiabática, independientemente de si la radiación es o no negra.

II. *La ley del desplazamiento.* La distribución espectral ha de tener la forma siguiente:

$$(1) \qquad \rho(\nu,T)\,\mathrm{d}\nu = \alpha\nu^3 \cdot f\left(\beta\frac{\nu}{T}\right)d\nu \quad .$$

La ley del desplazamiento no restringe la forma de *f*.

III. *Verificación de la igualdad de Rayleigh-Jeans para longitudes de onda suficientemente largas*. La expresión

$$(2) \qquad \rho(\nu,T)\,d\nu = \frac{8\pi\kappa}{c^3}\cdot\nu^2 T d\nu$$

se verifica para longitudes de onda suficientemente largas —valores pequeños de ν/T—, así que exigiremos que $f(\beta\cdot\nu/T)$ se comporte como $(\beta\cdot\nu/T)^{-1}$ cuando su argumento decrezca, es decir, que debe cumplir

$$(3) \qquad \lim_{\sigma=0}\{\sigma\cdot f(\sigma)\} = 1 \quad .$$

Esta condición podría denominarse "*condición roja*". La fórmula de radiación de W.Wien no la satisface; para ella este límite sería igual a cero.

IV. *Evitación de la catástrofe de Rayleigh-Jeans en el ultravioleta*. Como es sabido, la fórmula de Rayleigh-Jeans (2) falla para longitudes de onda cortas: en ella $\rho(\nu,T)$ crece ilimitadamente con ν, cuando —para que la energía total sea finita— debería decaer a cero más rápidamente que ν^{-1}: la función $f(\beta\cdot\nu/T)$ de la igualdad (1) —para una T fijada— debe decaer a cero más rápidamente que ν^{-4}; ha de ser:

$$(4) \qquad \lim_{\sigma=\infty}\left\{\sigma^4\cdot f(\sigma)\right\} = 0 \quad .$$

Esta condición se denominará "*condición violeta*".

V. *La condición violeta fuerte*. Apelando al hecho de que para valores grandes de ν/T las medidas de la distribución de radiación pueden representarse de forma satisfactoria mediante la fórmula de W. Wien

$$(5) \qquad \rho(\nu,T) = \alpha\nu^3 \mathrm{e}^{-\beta\frac{\nu}{T}} \quad ,$$

se puede exigir más que en la igualdad (4), y admitir sólo aquellas fórmulas de radiación para las que $f(\sigma)$ va a cero para σ creciendo ilimitadamente más rápido que cualquier potencia negativa de σ; o sea, que debe cumplirse

$$(6) \qquad \lim_{\sigma=\infty}\left\{\sigma^{n}\cdot f\left(\sigma\right)\right\}=0 \qquad \text{(para } n \text{ arbitrariamente grande).}$$

La condición (4) ha de considerarse como evidente; por el contrario, la condición (6) —denominada "*condición violeta fuerte*"— se introduce como un postulado que va bastante más allá de los conocimientos experimentales. Por consiguiente, las consecuencias que se desprendan de (6) son mucho menos contundentes que las que puedan inferirse de (4) (cfr. §8, 9).

VI. *Condición violeta de Wien-Planck*. Como es sabido, la fórmula de radiación de Planck

$$(5a) \qquad \rho\left(\nu,T\right)=\alpha\nu^{3}\frac{1}{e^{\beta\frac{\nu}{T}}-1}$$

se comporta para valores de ν/T grandes como la fórmula de Wien (5). En otras palabras: la $f(\sigma)$ de la fórmula de Planck satisface la condición de que existe una magnitud L finita y diferente de cero tal que

$$(7) \qquad \lim_{\sigma=\infty}\left\{\frac{f\left(\sigma\right)}{e^{-L\sigma}}\right\}=M \qquad \{\text{constante finita y diferente de cero}\}.$$

Resulta metodológicamente interesante para los fundamentos teóricos de estas dos fórmulas explicitar aquellas características comunes que hacen que ambas $f(\sigma)$ satisfagan la ecuación (7) —la "*condición violeta de Wien-Planck*"—, que es muchísimo más específica que la igualdad (6). Por eso, analizaremos en §12 el tipo de fórmulas de radiación que cumplen la igualdad (7). Naturalmente, sería erróneo concluir del buen acuerdo que hay, en la región de grandes ν/T, entre las medidas y la igualdad (5) (respectivamente, 5a) que efectivamente se han de rechazar todas aquellas $f(\sigma)$ que no satisfagan la igualdad (7)[1].

---

[1] Cfr. los comentarios del final de §12.

§2. El formalismo electromagnético.

Utilizaremos el método de los *modos propios* como lo introdujeron por primera vez Rayleigh y Jeans en la teoría de la cavidad radiante. En cualquier momento, sin embargo, se podría pasar sin ningún tipo de dificultad a la *terminología de los resonadores*, de la que Planck se sirve en sus trabajos. Acerca del tratamiento genérico de los modos propios de vibración electromagnéticos de una cavidad, remítase el lector al §165 del libro de Planck. Allí se encuentra la demostración del siguiente enunciado:

I. El número de modos propios electromagnéticos *independientes entre sí* que hay en una cavidad cúbica reflectante de arista l, cuya frecuencia está entre ν y $\nu + d\nu$, viene dado por la expresión:

$$N(\nu)\,d\nu = \frac{8\pi l^3 \nu^2}{c^3}\,d\nu \quad . \tag{8}$$

Sin ninguna dificultad se puede demostrar la siguiente ley[1]:

II. Si comprimimos las paredes reflectantes del cubo mediante su aproximación infinitamente lenta, la energía parcial de los modos propios de vibración crece (a costa del trabajo efectuado contra la presión de radiación por la compresión) en la misma proporción que su frecuencia ν, y por lo tanto de forma inversamente proporcional a la longitud de la arista l del cubo:

$$\frac{E'_{\nu'}}{\nu'} = \frac{E_\nu}{\nu} \quad , \tag{9}$$

$$\nu' l' = \nu l \quad . \tag{10}$$

[1]Lord Rayleigh, Phil. Mag. 1902. p. 339. Lord Rayleigh muestra cómo se puede deducir la ley de Stefan-Boltzmann con ayuda de las ecuaciones que él mismo da; pero las ecuaciones (9) y (10) proporcionan también la deducción más simple de la *ley del desplazamiento de Wien*.

§3. El formalismo teórico-probabilístico.

Puede caracterizarse de la manera siguiente: para una energía total dada se determinará la distribución "más probable" de modos propios sobre todos los posibles dominios de excitación, con el mismo procedimiento con el que Boltzmann determinó —para una energía total dada— la distribución "más probable" de moléculas de una mezcla gaseosa formada de diferentes tipos de moléculas sobre todos los intervalos de velocidad posibles. Los modos propios y sus correspondientes intervalos de frecuencia $d\nu$, en el primer caso, juegan por lo tanto el papel de las moléculas y su correspondiente sustancia en el segundo.

Generalizaremos el método de Boltzmann solamente en *un* aspecto esencial: introduciendo una "*función peso*" que en principio será arbitraria. Si se pregunta acerca de la probabilidad relativa de que las coordenadas $q_1 \dots q_n$ o momentos $p_1, \dots p_n$ de una molécula *individual* se encuentren en una u otra región-(q,p), Boltzmann establece que esta probabilidad siempre es proporcional al cociente del "volumen-(q,p)". Un análisis más detallado de esta afirmación, que reserva a cada molécula individual todo el espacio-(q,p) con un peso independiente de (q,p), muestra, como es sabido, que debe considerarse la suposición *más simple* en muchos aspectos, pero *de ningún modo la única posible*[1].

El estado de excitación de un modo propio puede caracterizarse mediante su energía y su fase. Para un modo propio individual, todas las fases se consideran igualmente probables. Así que la función peso será independiente de la fase. Por consiguiente, para la probabilidad de que un modo propio *individual* de frecuencia ν posea una cantidad de energía entre E y $E+dE$ llegamos a la hipótesis

---

[1]Desgraciadamente, es común decir que la elección de pesos de Boltzmann es la *única posible* en el caso en que el sistema tratado obedezca el principio de Hamilton y, por tanto, el teorema de Liouville. Esto —que a corto plazo es seguramente un aserto inextricable— carece totalmente de fundamento. Ésta [elección] sería la única posible solamente si además de eso se añadiera la hipótesis de que el sistema, abandonado a sí mismo, pasara finalmente "por" (!) todos los estados compatibles con la energía total dada (hipótesis ergódica). Cfr. Math. Enc. **IV**. 32. Formalmente, dicho sea de paso, se puede evitar la introducción de una función peso no constante, si en su lugar se introducen las correspondientes condiciones de contorno al buscar el mínimo de *H*. Cfr. P. Ehrenfest, Physik. Zeitsch. 7, p. 528, 1906.

$$(11) \qquad \gamma(\nu, E) \cdot dE \quad .$$

Para ello, la probabilidad de que de los $N(\nu)d\nu$ modos propios de frecuencia ν, *cualesquiera* $a_1, a_2, \ldots$ modos se encuentren en los intervalos energéticos $dE_1, dE_2, \ldots$[1] se calcula mediante el método de Boltzmann como sigue:

$$(12) \qquad \left[\gamma(\nu, E_1) \cdot dE_1\right]^{a_1} \cdot \left[\gamma(\nu, E_2) \cdot dE_2\right]^{a_2} \cdots \frac{\left[N(\nu)d\nu\right]!}{a_1!\, a_2!\, \cdots} \quad .$$

De la manera conocida se pasa a la expresión del logaritmo de esta probabilidad, con ayuda de una integral sobre funciones continuas y de la fórmula de Stirling. Así, se obtiene:

$$(13) \qquad \begin{cases} \log W = const. + \int_0^\infty d\nu \cdot N(\nu)\left[\log N(\nu) - 1\right] + \\ \qquad + \int_0^\infty d\nu \int_0^\infty dE \cdot a(\nu, E)\left[\log \gamma(\nu, E)\right] - \\ \qquad - \int_0^\infty d\nu \int_0^\infty dE \cdot a(\nu, E)\left[\log a(\nu, E) - 1\right]. \end{cases}$$

Para cualquier elección dada de la función peso $\gamma(\nu, E)$ se llega a la distribución "*más probable*" para una energía total dada $\mathfrak{E}$ si se busca aquella distribución $a(\nu, E)$ que *haga máximo* el log W con las condiciones de contorno

$$(14) \qquad \int_0^\infty dE \cdot a(\nu, E) = N(\nu)$$

y

---

[1]Aquí se trata sólo de buscar la distribución "más probable", así que podemos tomar desde un principio la distribución sobre las fases como uniforme, dependiendo las $a_1, a_2, a_3, \ldots$ sólo de *E*. Para analizar las fluctuaciones de la distribución más probable esto no sería aceptable.

(15) $$\int_0^\infty d\nu \int_0^E dE \cdot E a(\nu, E) = \mathfrak{E} \quad .$$

Se obtiene

(16) $$a(\nu, E) = \mathrm{e}^{\lambda(\nu)} \gamma(\nu, E) \mathrm{e}^{-\mu E} \quad .$$

Aquí, $\lambda(\nu)$ y $(-\mu)$ son los multiplicadores de Lagrange de las condiciones de contorno (14) y (15).

El multiplicador $\lambda(\nu)$ se puede eliminar con la ayuda de (14): sustituyendo (16) en (14). Esto da:

(17) $$\mathrm{e}^{\lambda(\nu)} \cdot \int_0^\infty dE \cdot \gamma(\nu, E) \cdot \mathrm{e}^{-\mu E} = N(\nu) \quad .$$

De (17) y (16) se obtiene:

(18) $$a(\nu, E) = N(\nu) \cdot \frac{\gamma(\nu, E) \cdot \mathrm{e}^{-\mu E}}{\int_0^\infty dE \cdot \gamma(\nu, E) \mathrm{e}^{-\mu E}} \quad .$$

Aquí, el multiplicador μ todavía podría eliminarse con ayuda de la ligadura (15). Naturalmente, esto sólo sería posible eligiendo una función $\gamma(\nu, E)$ concreta y efectuando todas las integraciones tras sustituir (18) en (15). Como se mostrará en §6, no es necesario para nuestros objetivos expresar μ en función de $\mathfrak{E}$. Para las aplicaciones posteriores, he aquí las siguientes observaciones:

I. En una determinada elección de $\gamma(\nu, E)$, μ depende sólo de $\mathfrak{E}$, y no de ν ni de E, al ser el multiplicador de la ligadura (15)[1].

II. Dos funciones peso diferentes $\gamma_1(\nu, E)$ y $\gamma_2(\nu, E)$ que sólo difieren en un factor dependiente únicamente de ν

[1]Que al contrario que μ, el multiplicador λ deba depender de ν, es debido a que "la" condición de contorno (14) representa realmente tantas ligaduras como diferentes ν hay. La hipótesis $\lambda(\nu)$ otorga a cada una de ellas su multiplicador específico.

$$(19) \qquad \gamma_2(\nu, E) = Q(\nu) \cdot \gamma_1(\nu, E)$$

conducen a la misma distribución "más probable": $Q(\nu)$ se simplifica en (18).

III. Hasta aquí se ha supuesto tácitamente que $\gamma(\nu, E)$ es finita en todas partes y que por tanto sólo a los intervalos de energía finitos les corresponden pesos totales finitos, y no pesos energéticos singulares. Más adelante (§7, 8, 9) deberemos admitir también que a ciertos *valores singulares de la energía* les corresponderán semejantes pesos, generalmente atribuibles sólo a un intervalo finito. Las consideraciones se trasladarán sin más a estos casos más generales. Sólo entonces se añadirá a las integrales sobre el continuo de todos los valores de E la *suma sobre todos los valores singulares de* E.

§4. Relación de la distribución "más probable" con la radiación "negra" y del log W con la entropía de la radiación definida termodinámicamente.

Estableceremos estas relaciones sólo implícitamente y de forma parcial, formulando *—a título de requisitos restrictivos para la elección de la función peso* $\gamma(\nu, E)$— las siguientes condiciones:

I. La "distribución más probable" de los modos propios sobre los dominios de excitación ha de implicar una distribución energética espectral que presente las propiedades de la radiación negra compiladas en §1[1].

II. En una compresión infinitamente lenta del cubo reflectante, el log$W$ permanece constante, independientemente de qué distribución inicial $a(\nu, E)$ provenga.

[1]Con ello, la igualdad (1) relacionará —véase la igualdad (36)— el parámetro μ de la fórmula (18) con T.

§5. La función peso tiene, a parte de un factor irrelevante, la forma: $\gamma(\nu,E) = G(E/\nu)$.

La demostración se basa en la relación de la condición II de §4 con el enunciado II de §2:

Sea inicialmente una distribución de estados $a(\nu,E)$. Comprimimos el cubo reflectante de forma infinitamente lenta partiendo de una arista l hasta una [arista] l'. Escribimos

(20) $$\frac{l}{l'}=m \quad .$$

Consideramos al mismo tiempo cada uno de los modos propios, y por las igualdades (9) y (10) tenemos que

(21) $$\nu'=m\nu \quad ,$$

(22) $$E'=mE \quad .$$

Los modos propios cuya frecuencia y energía se encontraban entre ν y $\nu+d\nu$, y E y $E+dE$, ahora se encuentran entre

(23) $$m\nu \;\text{ y }\; m\nu+m\cdot d\nu \quad , \quad mE \;\text{ y }\; mE+m\cdot dE \quad .$$

Con lo que

(24) $$a'(\nu',E')\cdot m d\nu\cdot m dE=a(\nu,E)\cdot d\nu\cdot dE \quad .$$

Por tanto

(25) $$a'(\nu',E')=\frac{1}{m^2}a(\nu,E) \quad ,$$

(26) $$N(\nu')=\frac{1}{m}N(\nu) \quad .$$

Ahora ha de poderse aplicar (II §4) para todas las $a(\nu,E)$ iniciales *posibles* y para cualquier valor de m:

(27) $$\log W' - \log W = 0 \quad .$$

Según (13) y de (20) a (26), tras un cálculo sencillo se puede afirmar que para todas las $a(\nu,E)$ iniciales *posibles* y todas las m debe cumplirse:

(28) $$\int_0^\infty d\nu \int_0^\infty dE \cdot a(\nu,E) \cdot \log \frac{\gamma(m\nu, mE)}{\gamma(\nu,E)} + \int_0^\infty d\nu \cdot N(\nu) \cdot \log m = 0$$

o, lo que a tenor de (14), es equivalente:

(29) $$\int_0^\infty d\nu \int_0^\infty dE \cdot a(\nu,E) \cdot \log \left\{ \frac{m \cdot \gamma(m\nu, mE)}{\gamma(\nu,E)} \right\} = 0 \quad .$$

Si en esta igualdad se supusiera una $a(\nu,E)$ *arbitraria*, se deduciría inmediatamente que la expresión que está dentro del logaritmo debería ser igual a 1 para cualquier valor de m. Pero en este caso $a(\nu,E)$ está restringida por la condición (14). Para conseguir una afirmación acerca de la expresión de dentro del logaritmo —y en consecuencia acerca de la forma de $\gamma(\nu,E)$—, hay que prestar atención al hecho de que el término de la izquierda de (29) tiene que hacerse siempre cero para todas las variaciones de $a(\nu,E)$ compatibles con (14). Se soluciona este *problema variacional* y se obtiene —cfr. apéndice A— que $\gamma(\nu,E)$ ha de tener la forma:

(30) $$\gamma(\nu, E) = Q(\nu) \cdot G\left(\frac{E}{\nu}\right) \quad .$$

Pero, por (§3, II), el factor $Q(\nu)$ no tiene ninguna influencia sobre la distribución de radiación, así que el enunciado del título del apartado queda demostrado.

§6. Construcción de la función $f\left(\boldsymbol{\beta}\dfrac{\boldsymbol{\nu}}{\boldsymbol{T}}\right)$ de la ley del desplazamiento con ayuda de la función peso $\boldsymbol{G}\left(\dfrac{\boldsymbol{E}}{\boldsymbol{\nu}}\right)$.

La distribución espectral "*más probable*" de energía de radiación contenida en 1 cm^3 se calcula con ayuda de la igualdad (18):

$$(31)\qquad \frac{N(\nu)}{l^3}\cdot\frac{\int_0^\infty dE\cdot E\cdot \mathrm{e}^{-\mu E}\gamma(\nu,E)}{\int_0^\infty dE\cdot \mathrm{e}^{-\mu E}\gamma(\nu,E)}\quad .$$

Mediante (8) y (30) esta expresión se convierte en:

$$(32)\qquad \frac{8\pi\nu^3}{c^3}\cdot\frac{\frac{1}{\nu}\int_0^\infty dE\cdot E\cdot \mathrm{e}^{-\mu E}\cdot G\left(\frac{E}{\nu}\right)}{\int_0^\infty dE\cdot \mathrm{e}^{-\mu E}\cdot G\left(\frac{E}{\nu}\right)}\quad .$$

Se escribe

$$(33)\qquad \frac{E}{\nu}=q$$

y (32) pasa a ser

$$(34)\qquad \frac{8\pi}{c^3}\nu^3\cdot\frac{\int_0^\infty dq\cdot q\mathrm{e}^{-\mu\nu q}G(q)}{\int_0^\infty dq\cdot \mathrm{e}^{-\mu\nu q}G(q)}=\frac{8\pi}{c^3}\nu^3 f(\nu\mu)\quad .$$

Así que ahora —conforme a la condición I §4—, para que esta expresión tenga la forma

$$\alpha\nu^3 f\left(\beta\frac{\nu}{T}\right) \quad , \tag{35}$$

es suficiente y necesario que el parámetro μ dependa de T de la siguiente forma[1]:

$$\mu=\beta/T \quad . \tag{36}$$

Con las abreviaciones

$$\nu\mu = \beta\cdot\nu/T = \sigma \quad , \tag{37}$$

$$\frac{\alpha c^3}{8\pi}=C \quad , \tag{38}$$

$$Z(\sigma)=\int_0^\infty dq\cdot q\cdot \mathrm{e}^{-\sigma q}G(q) \quad , \tag{39}$$

$$N(\sigma)=\int_0^\infty dq\cdot \mathrm{e}^{-\sigma q}G(q) \quad , \tag{40}$$

la expresión (34) toma la forma

$$C\cdot f(\sigma)=\frac{Z(\sigma)}{N(\sigma)} \quad . \tag{41}$$

[1]El parámetro μ ya era (I, §3) una función de la energía total $\mathfrak{E}$ para una elección concreta de la función peso. Así que la estipulación (36) nos permite hacer depender la energía total $\mathfrak{E}$ de T de una forma más apropiada para la elección concreta de $G(E/\nu)$. La determinación de las constantes α y β se efectuará principalmente a través de la comparación de la distribución espectral calculada con la observada.

§7. Introducción del recorrido discreto además del recorrido continuo $G(E/\nu)$.

En este punto nos resultará sencillo liberarnos de la restricción a que ya aludíamos en §3, III: además del *espectro continuo* $G(q)$, que asigna el peso infinitesimal $G(q)dq$ al elemento dq, se puede establecer, para los puntos q_o, $q_1, q_2, \ldots$, el espectro discreto de pesos singulares finitos $G_o, G_1, G_2, \ldots$ Se modifican las conclusiones de §§3-6 de forma conveniente, y se obtiene, en lugar de la igualdad (41):

$$C \cdot f(\sigma) = \frac{P(\sigma)}{Q(\sigma)} \quad , \tag{42}$$

donde se ha escrito para abreviar:

$$\sum_{r=0}^{\infty} q_r e^{-\sigma q_r} G_r + \int_0^{\infty} dq \cdot q e^{-\sigma q} \cdot G(q) = P(\sigma) \quad , \tag{43}$$

$$\sum_{r=0}^{\infty} e^{-\sigma q_r} G_r + \int_0^{\infty} dq e^{-\sigma q} \cdot G(q) = Q(\sigma) \quad . \tag{44}$$

Siempre se puede recuperar (41) y el espectro puramente continuo poniendo todas las $G_r = 0$.

Observación: en todos los casos en los que en la diferenciación de $Q(\sigma)$ respecto a σ es intercambiable el orden de diferenciación respecto a σ e integración respecto a q (respectivamente, suma), es obvio que:

$$Z(\sigma) = -\frac{d}{d\sigma} N(\sigma) \quad , \tag{44a}$$

$$P(\sigma) = -\frac{d}{d\sigma} Q(\sigma) \quad , \tag{44b}$$

$$C \cdot f(\sigma) = -\frac{d}{d\sigma} \{\log Q(\sigma)\} \quad . \tag{44c}$$

§8. La condición violeta es incompatible con un espectro puramente continuo.

Supongamos que $G_o=G_1=\ldots=0$, y que por tanto $f(\sigma)$ viene determinada por la ecuación (41). La forma de (41) muestra inmediatamente que *el comportamiento de* $f(\sigma)$ *para* $\sigma=\infty$ (en el "ultravioleta") depende de cómo se comporta $G(q)$ *para* $q=0$. En efecto, cuando σ tiene un valor suficientemente grande, el factor $e^{-\sigma q}$ sólo deja contribuir a la integral a los valores de q más pequeños.

También puede demostrarse que $f(\sigma)$ tiende a cero, para valores de σ creciendo ilimitadamente, tan fuertemente como los valores de $G(q)$ aumentan en las proximidades de $q=0$. Ello se sigue de la tabla que hay a continuación (demostración en el apéndice B). En la primera columna encontramos el comportamiento de $G(q)$ cerca de $q=0$; en las siguientes encontramos el comportamiento de $Z(\sigma)$, $N(\sigma)$ y $f(\sigma)$ para σ crecientes.

$G(q)$	$Z(\sigma)$ como:	$N(\sigma)$ como:	$Cf(\sigma)$ como:
Desde $q>R$ hasta $q=\infty$ como $(q-R)^N$; $G(q)=0$ desde R hasta 0	$\frac{e^{-R\sigma}}{\sigma^{N+1}}R\Gamma(N+1)$	$\frac{e^{-R\sigma}}{\sigma^{N+1}}\Gamma(N+1)$	R
$G(q)\cong q^N$	$\sigma^{-N-2}\Gamma(N+2)$	$\sigma^{-N-1}\Gamma(N+1)$	$\frac{N+1}{\sigma}$
$G(q)$ arbitraria infinitamente integrable	–	–	$\geq\frac{1}{\sigma^{2+\varepsilon}}$ [8)]

$Z(\sigma)$ tiende a cero siempre más fuertemente que $N(\sigma)$, debido al factor q que multiplica a $G(q)$; la influencia de este factor es tanto más

[8]Para las $G(q)$ infinitamente integrables que se comportan como $q^{-1+\varepsilon}$ la fila precedente ya suministra una estimación de $f(\sigma)$ más precisa: $\varepsilon\sigma^{-1}$. Es de suponer que la estimación genérica de la última fila puede afinarse, y efectuarse de una manera menos sintética que la ejecutada en el apéndice B. Naturalmente, para nuestro objetivo, dicha estimación es suficiente.

importante cuanto más rápidamente $G(q)$ crezca para $q=0$. Sin embargo, si $G(q)$ crece de la forma más rápida posible —que para que esté permitida, la integral del denominador $N(\sigma)$ debe seguir teniendo sentido (o sea, que debe seguir siendo infinitamente integrable)— la disminución de $N(\sigma)$ contrarresta todavía tan fuertemente la disminución de $Z(\sigma)$, que $f(\sigma)$ decae demasiado lentamente para satisfacer la "condición violeta": incluso en el último caso, $\sigma^4 f(\sigma)$ crece aún con σ hacia ∞ contradiciendo la condición violeta (4).

§9. Para satisfacer la condición violeta, el valor de la energía $E=0$ ha de tener un peso singular G_o, y además $G(q)$ ha de tender a cero para $q=0$ con un orden superior a dos, y con orden infinitamente superior si ha de satisfacer la condición violeta fuerte.

El punto $q=0$ ha de estar aún más fuertemente resaltado —mediante un peso singular— de lo que lo estaba mediante un incremento infinitamente integrable del espectro continuo $G(q)$. *Proceso de la demostración*:

1. Si el punto $q=0$ no tuviera ningún peso especial, aunque quizá sí [lo tuvieran] otros puntos, la condición violeta todavía se violará (apéndice C).

2. Tenga el punto $q_o=0$ el peso especial G_o, de forma que

$$\lim_{\sigma=\infty} Q(\sigma) = G_o \quad . \tag{45}$$

Mientras que en la ecuación (41) el denominador $N(\sigma)$ siempre iba a cero, frenando así la disminución de $f(\sigma)$, no es el caso del denominador $Q(\sigma)$ de la igualdad (42): *ahora* $f(\sigma)$ *tenderá tan rápidamente a cero como lo haga el numerador* $P(\sigma)$.

3. Por lo que a la disminución de $P(\sigma)$ se refiere, hay que observar:
a) A causa del factor $q_o=0$, G_o no contribuye en $P(\sigma)$.
b) En caso de que, cerca de $q=0$, $G(q)$ vaya a cero con orden finito ($N^{ésimo}$), $P(\sigma)$ disminuye para σ suficientemente grandes como $Z(\sigma)$, de forma que en (43) domina la integral, que decrece más lentamente que la suma, cuyos miembros van a cero con un orden *infinitamente* grande.

Sin embargo, $Z(\sigma)$ decae como $\sigma^{-(N+2)}$ cuando $G(q)$ tiende a cero como q^N (cfr. el comportamiento de $Z(\sigma)$ en la tabla de §8).

4. De estas observaciones se deducen de forma inmediata las dos últimas afirmaciones del título del párrafo.

§10. El cumplimiento de la condición roja sólo peligra si el peso tiende a cero demasiado rápido para E crecientes.

En atención al sentido teórico-probabilístico de la función peso, se pueden considerar a priori sólo aquellos pesos puntuales o extensos que disminuyan para E (y por tanto q) creciendo ilimitadamente, o que a lo sumo se hagan constantes.

$Q(\sigma)$, en las cercanías de $\sigma=0$, puede ser inferior a un límite finito (positivo) o puede hacerse infinita (la integral puede divergir para $\sigma=0$, y eventualmente también la suma de $Q(\sigma)$); pero en ningún caso $Q(\sigma)$ tenderá a cero. Entonces —según la igualdad de la condición roja (3)—, para que sea posible que $f(\sigma)$ se haga infinita como σ^{-1} para $\sigma=0$, es necesario que $P(\sigma)$ se haga infinito con un orden superior a $Q(\sigma)$.

Así que la condición roja se violará en caso de que el peso disminuya, para q grandes, de tal forma que

$$P(0) = \sum_{1}^{\infty} q_r \cdot G_r + \int_{0}^{\infty} dq \cdot qG(q) \tag{46}$$

sea finito. Nos encontraremos con este caso al analizar la función peso correspondiente a la fórmula de radiación de W. Wien (§13, II). Véase también §11, núm.4.

§11. Ilustración de los resultados obtenidos con un ejemplo.

Dótese sólo al punto $q=0$ de un peso singular $G_0=A$, y a ningún otro punto a parte de él. Sea el peso continuo $G(q)$ cero desde $q=0$ hasta $q=R$ e igual a B para todo $q>R$. Entonces

$$Q(\sigma) = A + Be^{-R\sigma}\cdot\sigma^{-1} \quad , \tag{47}$$

(48) $$P(\sigma) = -\frac{dQ}{d\sigma} = B\mathrm{e}^{-R\sigma}(R\sigma^{-1} + \sigma^{-2}) \quad ,$$

(49) $$Cf(\sigma) = \frac{B\mathrm{e}^{-R\sigma}}{\sigma} \cdot \frac{R\sigma + 1}{A\sigma + B\mathrm{e}^{-R\sigma}} \quad .$$

Observaciones:

1. Genérese ahora un peso singular en $q=0$ de forma que se concentren en $q=0$ todos los pesos continuos de las q —de valor constante B— que se encuentren entre $q=0$ y $q=R$ —o sea, que se pone $A=RB$— y $f(\sigma)$ se puede escribir de la forma[9]:

(50) $$Cf(\sigma) = \frac{1+\sigma^{-1}}{1+\sigma\,\mathrm{e}^{\sigma}} \quad .$$

Esta $f(\sigma)$ satisface la condición roja y la violeta (fuerte)[10].

2. La condición violeta se viola en los casos en que en (49) se pone $A=0$ (se priva al punto $q=0$ de su peso particular) o $R=0$ (de forma que la función peso $G(q)$ permanece constante en lugar de tender a cero a σ pequeñas —cfr. §9— con un orden superior a 2). Se tiene, respectivamente,

(51) $$Cf(\sigma) = R + \frac{1}{\sigma} \quad ,$$

---

[9]Ponemos $R=1$, que correspondería a una elección de unidades conveniente para E y ν.

[10]La $f(\sigma)$ calculada se comporta para valores muy grandes y muy pequeños de σ de la misma forma:

$$f(\sigma) = \frac{\mathrm{e}^{-\sigma}}{\sigma} \quad ,$$

que corresponde a la fórmula de radiación:

$$\rho(\nu, T) = \alpha\nu^2 T\mathrm{e}^{-\beta\frac{\nu}{T}} \quad .$$

Esta fórmula la había presentado Rayleigh (Phil. Mag. 1900) con un planteamiento empírico: para ν pequeñas se comporta como la fórmula de Rayleigh-Jeans (2), difiriendo por el contrario de ella para ν grandes, al ir a cero con un orden infinitamente grande.

(52) $$Cf(\sigma) = \frac{1}{\frac{A}{B}\sigma^2 + \sigma} \quad .$$

3. Póngase $A = R = 0$, esto es, *todas las q son dotadas con el mismo peso*, de modo que

(53) $$Cf(\sigma) = \frac{1}{\sigma} \quad ,$$

que conduce a la fórmula de radiación de Rayleigh-Jeans (2).

4. En todos estos casos se satisface la condición roja (igualdad (3)). También se satisfaría si para $q > R$ tuviéramos $G(q) = q^N$ con $N > -2$. Por el contrario, para $N < -2$, se violaría.

5. La suposición de que $G(q)$ sea cero en un intervalo contiguo a $q = 0$ es suficiente para el cumplimiento de la condición violeta "fuerte", pero de ningún modo necesaria[11].

§12. Particularidad de la condición violeta de Wien-Planck: para que $f(\sigma)$ no disminuya más lentamente que $M\mathrm{e}^{-L\sigma}$ para σ creciendo ilimitadamente, se ha de cumplir que $G(q) = 0$ para $q = 0$, al menos hasta $q = L$; para que $f(\sigma)$ disminuya exactamente igual que $M\mathrm{e}^{-L\sigma}$, hace falta, además, que el punto $q_1 = L$ posea un peso singular.

Para que, como dictamina el primer requerimiento

(54) $$\lim_{\sigma=\infty}\left\{\frac{f(\sigma)}{\mathrm{e}^{-L\sigma}}\right\}$$

no sea infinito, a causa de la igualdad (45) tampoco debe serlo

(55) $$\lim_{\sigma=\infty}\left\{\frac{P(\sigma)}{\mathrm{e}^{-L\sigma}}\right\} = \lim_{\sigma=\infty}\left\{\sum_{r=1}^{\infty} q_r G_r \mathrm{e}^{(L-q_r)\sigma} + \int_0^{\infty} dq \cdot qG(q)\mathrm{e}^{(L-q)\sigma}\right\} \quad .$$

---

[11] Así ocurre, por ejemplo, con

$$G(q) = \mathrm{e}^{1/q}\, q^{-5/2} \quad , \text{con} \quad f(\sigma) = \mathrm{e}^{-2\sqrt{\sigma}} \quad .$$

Pero para toda q y q_r más pequeñas que L,

$$e^{(L-q_r)} \qquad y \qquad e^{(L-q)}$$

crecen ilimitadamente para σ creciente.

Así, para que el límite de (54) *no se haga infinito*, debe cumplirse que:

A) $G(q)$ sea cero al menos desde $q=0$ hasta $q=L$.

B) El primer punto q_1 diferente de q_o que posee un peso singular debe, en caso de que finalmente exista, satisfacer la condición $q_1 \geq L$.

Para que —como dictamina el segundo requerimiento— el límite (54) *tampoco sea, al mismo tiempo, cero*, se ha de cumplir que[12]:

C) a parte de $q_o=0$ exista efectivamente al menos *otro* punto q_1 con un peso singular, y que

D) q_1 sea igual a L.

Mientras que la necesidad de un peso específico para $q_o=0$ *se sigue de la inmediatamente evidente igualdad (4), sólo obtenemos la necesidad de un peso particular para un segundo punto* $q_1 \neq 0$ si sometemos $f(\sigma)$ a la igualdad (7), que en esencia va más allá de cualquier control experimental. Se hará mal uso del enunciado que de ella se deriva si se desestiman, guiándose sólo por la buena coincidencia de (5) con las medidas para ν/T altas, todas las $G(q)$ que no cumplan la condición C.

Como es sabido, la distribución de pesos en la que está fundamentada la fórmula de radiación de Planck, presenta de hecho las propiedades mencionadas. Veremos en los párrafos siguientes de qué modo ocurre esto también para la distribución de pesos en que se fundamenta la fórmula de W. Wien.

---

[12]Si no hubiera ningún segundo punto con peso singular, en (55) sólo la integral se responsabilizaría del cumplimiento de la condición. Pero si $G(q)$ va a cero en las proximidades de $q=L$ (por $q<L$), permanece finita (véase el ejemplo de §11) o, de igual forma, se hace infinitamente (integrable), el límite de la integral siempre es igual a *cero*. En cuanto $q_1=L$ posea un peso singular, el desarrollo del espectro continuo $G(q)$ para $q \geq L$ ya no ejercerá ninguna influencia en el cumplimiento de la condición violeta, pero sí en la evolución de $f(\sigma)$ y en el cumplimiento de la condición roja.

§13. Ejemplo para §12.

Ejemplo I. Los fundamentos de la fórmula de radiación de W. Wien. En este caso hay que escribir[13]:

$$G(q)=0 \quad , \qquad q_r=r \quad , \qquad G_r=\frac{1}{r!} \quad . \tag{56}$$

Y entonces se obtiene:

$$Cf(\sigma)=\frac{\sum_{r=0}^{\infty} r\frac{1}{r!}\mathrm{e}^{-r\sigma}}{\sum_{r=0}^{\infty}\frac{1}{r!}\mathrm{e}^{-r\sigma}}=\mathrm{e}^{-\sigma} \quad . \tag{57}$$

a) La condición violeta se satisface en la forma de la igualdad (7); la función peso satisface las condiciones dadas en §12.
b) La condición roja se viola. Motivo: la función peso decae con q crecientes tan rápido que la serie infinita del numerador de $f(\sigma)$ converge para $\sigma=0$.

Ejemplo II. Los fundamentos de la fórmula de radiación de Planck[14]:

$$G(q)=0 \quad , \qquad q_r=r \quad , \qquad G_r=A \quad , \tag{58}$$

$$Cf(\sigma)=\frac{\sum_{r=0}^{\infty} r\cdot\mathrm{e}^{-r\sigma}}{\sum_{r=0}^{\infty}\mathrm{e}^{-r\sigma}}=\frac{1}{\mathrm{e}^{\sigma}-1} \tag{59}$$

a) Cumplimiento de la condición violeta, como en el ejemplo I.
b) Se satisface la condición roja, como se puede ver al desarrollar e^{σ} en potencias.

---

[13]Cfr. §14, III.
[14]M. Planck, “Vorlesungen” §150.

Ejemplo III. Dótese a $q_o = 0$ y a $q_1 = 1$ con el peso $G_o = G_1 = A$ y tómese el peso $G(q) = 0$ para $0 \leq q \leq 1$ y un valor arbitrario tal que

$$\lim_{q=\infty} G(q) = A$$

más adelante, de forma que se tenga siempre una $f(\sigma)$ que evolucione como la de Planck para $\sigma \cong 0$ y $\sigma \cong \infty$.

§14. Recapitulación de los resultados considerando la hipótesis de los quanta de luz y formulación de las cuestiones que de ellos se desprenden.

I. A partir de las propiedades generales de la radiación negra compiladas en §1, y en especial de la necesidad de que la curva de radiación decrezca lo suficientemente rápido para ν creciendo ilimitadamente, hemos logrado obtener ciertos enunciados referentes al comportamiento de la función $\gamma(\nu, E)$, donde

$$\gamma(\nu, E_1) dE_1 : \gamma(\nu, E_2) dE_2$$

mide el cociente de las probabilidades de que la energía de un modo propio *individual* de la radiación que llena la cavidad —de frecuencia ν— se encuentre entre

$$E_1 \text{ y } E_1 + dE_1 \qquad \text{resp.} \qquad E_2 \text{ y } E_2 + dE_2 \quad .$$

A la vista de la hipótesis de los quanta de luz destacan los siguientes resultados:

A) $\gamma(\nu, E)$ tiene —a parte de un factor físicamente irrelevante— la forma $G(E/\nu)$ (§5).

B) El valor *singular* de la energía $E = 0$ posee una probabilidad del mismo orden de magnitud que el que tiene un intervalo finito entero para los demás valores energéticos (§§8,9).

C) El rango de energía contiguo al valor $E = 0$ posee una probabilidad minúscula —para una explicación precisa véase §9, 12—. En esta "celda", los valores de $G(E/\nu)$ han de desvanecerse de forma tan acusada como la curva de radiación negra ha de ir a cero para ν creciendo ilimitadamente. En particular, para todo

$$0<E<h\nu$$

debería cumplirse (§12)

$$G(E/\nu)=0 \quad ,$$

si se quiere exigir que la curva de energía para ν/T creciendo ilimitadamente *no* se vaya a cero *más lentamente* que

$$\alpha\nu^3 e^{-\frac{h\nu}{\kappa T}} \quad .$$

D) La extensión de la celda de los valores energéticos de probabilidad minúscula [antes referidos] es, debido a (*A*), para los diferentes modos propios de vibración, proporcional a su número de vibración ν.

E) Si abandonamos la terminología de Rayleigh-Jeans de los "*modos propios de vibración*" en beneficio de la de los "*resonadores*" de Planck, los resultados *A-D* se podrían formular, en menoscabo de la precisión, de una forma más o menos así: *sólo se consigue un decrecimiento suficiente de la curva de radiación para* ν *creciendo ilimitadamente si los resonadores presentan una especie de "umbral de excitación"*[15]*, cuya magnitud es, por lo demás, proporcional a la frecuencia del resonador.*

F) El planteamiento *más simple* para $G(E/\nu)$ compatible con un umbral de excitación finito (cfr. §11) lo constituiría la curva espectral

$$\rho(\nu,T)=\alpha\nu^3\frac{1+\sigma^{-1}}{1+\sigma\cdot e^{\sigma}} \qquad \left(\sigma=\frac{h\nu}{\kappa T}\right) \quad ,$$

que para $\nu \cong 0$ y $\nu \cong \infty$ se comporta como

[15]Esta expresión la usa el Sr. Planck en su trabajo "Eine neue Strahlungshypothese", Verh. d. Deutsch. Physik. Ges. **13**. p. 142. 1911; no obstante, en ese lugar esta expresión tiene un significado más preciso del que yo propongo aquí.

$$A\nu^2 T \qquad \text{resp.} \qquad A\nu^2 T e^{-\frac{h\nu}{\kappa T}} \quad .$$

II. Reunamos, por otro lado, las características peculiares que presenta la hipótesis de los quanta de luz en la forma en que Einstein los utiliza. Incluye las siguientes suposiciones:

A) Un resonador de frecuencia ν sólo puede presentar valores discretos de la energía: $0, h\nu, 2h\nu, \ldots$

B) Estos valores de la energía se hacen efectivos mediante el almacenamiento conjunto de cantidades elementales independientes entre sí, de cuantía energética $h\nu$.

C) Estos quanta de luz no se comportan como átomos sólo en los fenómenos de emisión y absorción, sino que poseen también una existencia singular en el espacio libre de materia[1].

III. Ante todo, sorprende que la suposición A) de II haya sido confirmada por los resultados de I (A-D), en algunos aspectos muy peculiares: la particularización del valor cero de la energía, la probabilidad minúscula de los valores de la energía colindantes, y la proporcionalidad de la extensión de la celda a ν. Por el contrario, queda por ver la singularidad del valor de la energía $h\nu$, así como el ulterior comportamiento de $G(E/\nu)$ —a parte de los enunciados generales que se desprenden para E grandes de la "condición roja" (§10)—. Naturalmente, hay que recordar que nuestras conclusiones están basadas en manifestaciones del comportamiento *asintótico* de $\rho(\nu, T)$ yendo a 0 e ∞.

Se llegaría, por el contrario, a un veredicto definitivo sobre el enunciado A si en

$$\rho(\nu, T) = \alpha\nu^3 f\left(\frac{h\nu}{\kappa T}\right)$$

se presupusiera la forma de la función *f totalmente* conocida[2]. En este caso la determinación de $G(E/\nu)$ —esto se obtiene de la ec. (42), y hasta la (44c)— nos llevaría a la resolución de la siguiente *ecuación funcional*[1]:

---

[1]Cfr. Einstein, Ann. d. Phys. **17**. p.132 (§6) 1905; **20**. p. 199. 1906; Physik. Zeitschr. **10**. p. 185. 1909.

[2]Este problema ya lo formulé en 1906 (Physik. Zeitschr. **7**. p. 528.), pero entonces todavía

(60) $$\sum_{r=0}^{\infty} G_r e^{-q_r\sigma} + \int_0^{\infty} dq \cdot G(q) e^{-q\sigma} = Q(\sigma) \quad ,$$

donde $Q(\sigma)$ viene determinada por $f(\sigma)$ de la siguiente forma (cfr. igualdad (44c)):

(61) $$Q(\sigma) = e^{-\int f(\sigma)d\sigma} \quad .$$

Como ilustración del manejo de este método me gustaría aplicarlo sólo a la determinación de las $G(E/\nu)$ correspondientes a las $f(\sigma)$ de las fórmulas de radiación de Planck y de W. Wien:

(62) $$f(\sigma) = \frac{1}{e^{\sigma} - 1} \qquad \text{resp.} \qquad f(\sigma) = e^{-\sigma} \quad ,$$

ayudándome de las observaciones que me ha hecho un colega cercano: ambas $Q(\sigma)$ tienen como atributo común un periodo puramente imaginario $2\pi i$, de forma que $G(q)$ es cero en todas partes y los pesos singulares se sitúan en los puntos equidistantes $0, 1, 2, \ldots$[2]

En nuestros casos se escribe

(63) $$Q(\sigma) = F(e^{-\sigma}) \quad ,$$

y se observa que según el planteamiento mencionado, la ecuación funcional adopta la forma especial

(64) $$\sum_{r=0}^{\infty} G_r \left(e^{-\sigma}\right)^r = F\left(e^{-\sigma}\right) \quad ,$$

---

no había reparado en que $\gamma(\nu, E)$ siempre ha de tener la forma $G(E/\nu)$.

[1]La susodicha ecuación funcional —sin el término de la suma— ya la encontró Riemann en el trabajo "Über die Anzahl der Primzahlen ..." (gesamm. Abh.) y es solucionada por éste con ayuda de la integración compleja.

[2]Según la terminología introducida por Hilbert (Lineare Integralgleichungen IV. Mitt. Göttinger Nachr. 1906): la solución de la ecuación funcional posee un "*recorrido puntual*" puro, y carece de "*recorrido continuo*".

así que se ve cómo la determinación de los pesos puntuales G_r se deduce del desarrollo de las potencias crecientes del argumento de $F(e^{-\sigma})$.

IV. Acordemos que la suposición (A) de II esté validada de alguna forma; ¿Qué pasa entonces con las suposiciones (B) y (C) de II? Si no me equivoco, en referencia a éstas, la siguiente opinión está generalizada: la hipótesis de los quanta de luz de Einstein va más allá que la teoría de Planck esencialmente sólo en la suposición (C)[1]. Por el contrario, la suposición (B) ya se encuentra en los fundamentos de la teoría de Planck y es totalmente equivalente a la suposición (A).

Esta opinión está apoyada en las dos deducciones diferentes que da el Sr. Planck para su fórmula de radiación: la determinación de la distribución más probable

a) de los *resonadores sobre* diferentes dominios de la *energía*.

b) de la *energía sobre* diferentes *resonadores*.

(§150 y §148, respectivamente, del libro de Planck), que se fundamentan a su vez en:

α) Cada resonador individual de frecuencia ν sólo puede tomar los valores de energía $0, h\nu, 2h\nu, \ldots$, y éstos, con igual probabilidad.

β) La energía de la radiación de frecuencia ν se distribuye en quanta elementales finitos de magnitud $h\nu$ sobre los resonadores de frecuencia ν. Cada quantum elemental individual tiene igual probabilidad de ir a cualquier resonador y debe considerarse que cada uno de los quanta elementales se transmite independientemente de los demás.

Sin embargo, una argumentación como la que sigue sería errónea: el método b) de deducción de la ecuación de radiación de Planck es en efecto completamente idéntico al método a); su aparato combinatorio difiere del método a) sólo en que se trata de otra forma de contar los conjuntos de complexiones. Sería también erróneo creer que el método a) se apoya en β), o que puede apoyarse [en β)].

Se puede probar que: *la suposición β) no conduce a la fórmula de radiación de Planck, sino a un grupo casi infinito de fórmulas de radiación, donde para privilegiar*

[1]Tal y cómo recientemente se posicionó el Sr. Planck respecto a la hipótesis de los quanta de luz en su ensayo "Zur Theorie der Wärmestrahlung" Ann. d. Phys. **31**, p.758, 1910, donde hacía hincapié en el hecho de que su teoría es ajena a la suposición (C).

una fórmula concreta ha de haber alguna condición adicional.

Así que la hipótesis de los quanta de luz de Einstein no se aparta de los fundamentos de la teoría de Planck sólo en la suposición de la existencia de los quanta de radiación individuales, independientes entre sí en el espacio *libre de materia*, sino también allí donde se hace esta suposición [—independencia de los quanta—] en referencia al *contenido energético de los resonadores*[1].

Apéndice.
A.

(Sobre §5; ecuación (30)).— Se aplican en (29) y (14) las siguientes sustituciones:

$$E/\nu = q \quad , \qquad a(\nu, E) = b(\nu, q) \quad , \qquad \gamma(\nu, E) = K(\nu, q) \quad ,$$

y se observa que

$$\gamma(m\nu, mE) = K(m\nu, q) \quad .$$

Las igualdades (29) y (14) toman la forma

(29') $$\int_0^\infty d\nu \cdot \nu \int_0^\infty dq \cdot b(\nu, q) \log \frac{mK(m\nu, q)}{K(\nu, q)} = 0$$

(14') $$\nu \int_0^\infty dq \cdot b(\nu, q) = N(\nu) \quad .$$

Para solucionar el problema variacional del texto se ha de introducir la ligadura (14') con un multiplicador A, donde hay que advertir que A puede depender de ν y de *m pero no de q*. Se obtiene la siguiente condición para la forma de K

[1]Sobre esta cuestión, acerca de la cual me pronuncié en la Sociedad Física de San Petersburgo en abril de 1911, volveré en otro lugar.

$$\log \frac{mK(m\nu,q)}{K(\nu,q)} = A(m,\nu) \quad .$$

Damos ahora a la magnitud ν el valor 1, y a la magnitud q una vez el valor 1 y luego un valor arbitrario, de tal forma que se deduce la relación:

$$\frac{K(m,q)}{K(1,q)} = \frac{K(m,1)}{K(1,1)} \quad .$$

$K(1,1)$ es una constante, $K(m,1)$ una función sólo de m, $K(1,q)$ una función sólo de q. Así que la función K deberá depender de sus dos argumentos —los podemos designar de nuevo con ν y q— de la siguiente forma:

$$K(\nu,\ q) = Q(\nu) \cdot G(q) \quad .$$

Por consiguiente, se ha demostrado que $\gamma(\nu,E)$ tiene la forma:

$$\gamma(\nu,E) = Q(\nu) \cdot G\left(\frac{E}{\nu}\right) \qquad \text{q.e.d.}$$

B.

(Sobre la tabla de §8). Mediante la sustitución

$$\sigma q = \xi$$

se obtiene, de (39) y (40):

(39') $$Z(\sigma) = \sigma^{-2} \int_0^\infty d\xi \cdot \xi e^{-\xi} G\left(\frac{\xi}{\sigma}\right)$$

(40') $$N(\sigma) = \sigma^{-1} \int_0^\infty d\xi \cdot e^{-\xi} G\left(\frac{\xi}{\sigma}\right) \quad .$$

Primero demostraremos la última fila de la tabla de §8. La desigualdad a demostrar

(a) $$\frac{Z(\sigma)}{N(\sigma)} \geq \sigma^{-(2+\varepsilon)} \qquad \text{(para } \sigma \text{ suficientemente grandes)}$$

se puede escribir de una forma equivalente mediante (39') y (40')

(b) $$\int_0^\infty d\xi \cdot \mathrm{e}^{-\xi}\left(\xi - \sigma^{-1-\varepsilon}\right) G\left(\frac{\xi}{\sigma}\right) \geq 0 \qquad \text{(para } \sigma \text{ suficientemente grandes).}$$

Descomponemos la integral en su parte negativa y su parte positiva:

$$\int_0^{\sigma^{-1-\varepsilon}} = I(\sigma) \quad , \qquad \int_{\sigma^{-1-\varepsilon}}^\infty = II(\sigma) \quad .$$

Es obvio que estará perfectamente demostrado que la desigualdad (b), y por tanto (a), se satisfacen, si podemos mostrar que

(c) $$\lim_{\sigma=\infty} II(\sigma) \neq 0$$

(d) $$\lim_{\sigma=\infty} I(\sigma) = 0 \quad ;$$

pues para valores de σ suficientemente grandes, la parte negativa, $I(\sigma)$, seguro que finalmente no estará en condiciones de superar a la parte siempre positiva que no decae a cero, $II(\sigma)$.

Prueba de (*c*): $II(\sigma)$ seguro que es mayor que la integral que se extiende de $\sigma^{-1-\varepsilon}$ a 1; para ésta, es válida la desigualdad

$$\int_{\sigma^{-1-\varepsilon}}^1 d\xi \cdot \mathrm{e}^{-\xi}\left(\xi - \sigma^{-1-\varepsilon}\right) G\left(\frac{\xi}{\sigma}\right) \geq \mathrm{e}^{-1} \int_{\sigma^{-1-\varepsilon}}^1 d\xi \cdot \left(\xi - \sigma^{-1-\varepsilon}\right) \cdot G\left(\frac{\xi}{\sigma}\right) \quad .$$

Como $G(q)$ para $q=0$ será infinitamente integrable, seguro que el límite de esta última integral será una cantidad positiva *diferente de cero.*

Prueba de (*d*): el valor absoluto de $I(\sigma)$ es más pequeño o igual que el valor de la integral

$$s(\sigma) = \int_0^{\sigma^{-1-\varepsilon}} d\xi \cdot \left(\sigma^{-1-\varepsilon} - \xi\right) \cdot G\left(\frac{\xi}{\sigma}\right)$$
$$= \sigma^{-\varepsilon} \int_0^{\sigma^{-2-\varepsilon}} dq \cdot G(q) - \sigma^2 \int_0^{\sigma^{-2-\varepsilon}} dq \cdot q \cdot G(q) \quad .$$

Se convierte la segunda integral de la derecha integrando por partes[1], escribiendo

$$\int_0^q dq \cdot G(q) = H(q) \quad ,$$

y se obtiene, tras un breve cálculo intermedio:

$$s(\sigma) = \sigma^2 \int_0^{\sigma^{-2-\varepsilon}} dq \cdot H(q) \quad .$$

En realidad, $H(q)$ puede tender a cero de forma más lenta que cualquier potencia positiva de q; aún así, va a cero de forma monótona, de manera que seguro que para q suficientemente pequeña $H(q)$ finalmente tenderá a un valor inferior a una cierta magnitud M finita; de ahí se sigue que para σ suficientemente grandes

$$s(\sigma) < \sigma^2 \cdot M \sigma^{-2-\varepsilon} \quad ,$$

y por tanto (d) está demostrado.

Prueba de la fila central de la tabla de §8. Si $G(q)$ fuera directamente igual a q^N, mediante la sustitución de $\sigma q = \xi$ se obtendría de forma inmediata

$$N(\sigma) = \frac{1}{\sigma^{N+1}} \int_0^\infty d\xi \cdot \mathrm{e}^{-\xi} \cdot \xi^N = \frac{1}{\sigma^{N+1}} \Gamma(N+1) \quad ,$$

[1]Las condiciones que permiten hacer esta transformación se satisfacen.

y la expresión análoga para $Z(\sigma)$. Sin embargo, si se tiene

$$G(q) = Aq^N \cdot (1+\varepsilon(q)) \quad ,$$

donde $\varepsilon(q)$ tiende a cero con q, para obtener la estimación se descomponen en dos tramos las integrales sobre q que representan $N(\sigma)$ y $Z(\sigma)$: de $q=0$ a $q=\sigma^{-1/2}$ y de ahí hasta ∞.

Prueba de la primera fila de la tabla. Las integrales que representan $Z(\sigma)$ y $N(\sigma)$ van aquí de $q=R$ a $q=\infty$. Se saca fuera el factor $e^{-R\sigma}$ de la integral y se hace la sustitución

$$q-R=p \quad ,$$

de forma que se obtienen integrales que tienen la misma forma que la $N(\sigma)$ de la segunda fila de la tabla.

C.

(Sobre §9, 1). *Proceso de la demostración*: sea el primer punto con peso especial el punto q_1. Hay que diferenciar entonces dos tipos de $G(q)$: I. El caso en que $G(q)$ es diferente de cero para valores de $q<q_1$. II. El caso en que el espectro continuo $G(q)$ es cero desde $q=0$ hasta $q=q_1$. Con ayuda de un método que se ilustra al comienzo de §12, puede estimarse en ambos casos el ritmo asintótico de variación para σ suficientemente grandes: $q_1 e^{-q_1\sigma}$ y $Z(\sigma)$, respectivamente, $e^{-q_1\sigma}$ y $N(\sigma)$, van a cero. Se muestra que: en el caso I, $q_1 e^{-q_1\sigma}$ desaparece finalmente frente a $Z(\sigma)$, $e^{-q_1\sigma}$ frente a $N(\sigma)$, y el desarrollo de $f(\sigma)$ es de nuevo el presentado en la tabla §8. En el caso II, por el contrario, desaparecen $Z(\sigma)$ y $N(\sigma)$ frente a $q_1 e^{-q_1\sigma}$ y $e^{-q_1\sigma}$, y eso ocurre igualmente cuando $G(q)$ es *infinitamente*(-integrable) al acercarse $q=q_1$ por $q>q_1$. Por consiguiente, en este caso se cumple que $\lim\limits_{\sigma=\infty} f(\sigma)=q_1$. En ambos casos se viola la condición violeta.

(Recibido el 8 de julio de 1911)

Bemerkung betreffs der spezifischen Wärme zweiatomiger gase

Paul Ehrenfest

Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellsachft,
12 (1913), 451–457.

Recibido el 27 de mayo de 1913.

(Reimpreso en KLEIN (1959a), 333-339)

Observación
respecto al calor específico de los gases diatómicos;
por P. Ehrenfest.

(Recibido el 27 de mayo de 1913)

---

§1. El Sr. EUCKEN ha observado la disminución del calor específico del hidrógeno a bajas temperaturas[1]. Por debajo de $T=60°$ el hidrógeno ya se comporta prácticamente como un gas monoatómico. Los señores EINSTEIN y STERN[2] han discutido la cuestión de cómo podría interpretarse esta disminución encontrada por EUCKEN desde el punto de vista de la teoría cuántica. Tratan la molécula rotatoria como un resonador de PLANCK con frecuencia variable ν: la velocidad angular $2\pi\nu$ de la molécula (dipolo) debe ser mayor cuanto más energía (cinética) posea

$$\varepsilon = \frac{L}{2}(2\pi\nu)^2 \quad . \tag{1}$$

[Las fórmulas]

$$P_I = \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{\kappa T}} - 1} \tag{2}$$

y

$$P_{II} = \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{\kappa T}} - 1} + \frac{h\nu}{2} \tag{3}$$

expresan la energía total que, según la antigua o la nueva teoría de PLANCK, respectivamente, tiene un oscilador de frecuencia ν a temperatura *T*, de forma que EINSTEIN y STERN plantean

$$\varepsilon = \frac{L}{2}(2\pi\nu)^2 = P(\nu, T) \quad . \tag{4}$$

---

[1]Sitzber. preuβ. Akad., pág. 141, 1912.
[2]Ann. d. Phys. **40**, 551, 1913.

Así, a cada T se le asocia una ν completamente determinada. Se introduce ahora esta $\nu\,(T)$ en 4), y se obtiene:

$$\varepsilon = \frac{L}{2}\left[2\pi\nu(T)\right]^2 \quad . \tag{5)}$$

La diferenciación respecto a T proporciona entonces la contribución c_R de la rotación de la molécula alrededor de *un* eje al calor específico del hidrógeno.

Tómese como base para este procedimiento la $P_I(\nu,T)$ PLANCKiana más antigua, y se obtendrá un comportamiento de c_R que para bajas temperaturas contradice llamativamente los resultados de las medidas de EUCKEN: la curva c_R muestra en este caso una tangente vertical para $T=0$ en lugar de tender de forma extraordinariamente pronunciada al eje horizontal como exigen los experimentos.

Pero un acercamiento semejante, es decir, de orden infinitamente grande, se consiguió automáticamente al tomar como base para el cálculo la nueva $P_{II}(\nu,T)$ de PLANCK; o sea, al asignar un "punto cero de energía" al movimiento de rotación de la molécula. El comportamiento de c_R así calculado también mostraba entonces un acuerdo bastante aceptable con los números dados por EUCKEN para altas temperaturas (196º, 300º), siempre y cuando se escogiera la única constante aún disponible (el momento de inercia L de la molécula) de tal forma que el acuerdo entre la curva y las medidas a bajas temperaturas fuera el mejor posible.

EINSTEIN y STERN ven este resultado como un argumento esencial en favor de la hipótesis del punto cero de energía. Los autores llaman la atención sobre el hecho de que su método de cálculo, en el que cada T posee una ν asociada completamente determinada, aún debería ser corregido en lo que a la estadística se refiere: consideración de la dispersión del valor de ν en torno al valor más frecuente.

§2. En este estado de cosas, no parece superflua la pregunta de –dicho en pocas palabras– a qué comportamiento de c_R nos conduce un procedimiento de cálculo distinto, realizado de forma consecuente hasta el final en lo que a la estadística respecta. Es, en todo caso, digno de atención, que sin la introducción de un punto cero de energía se obtiene un acercamiento de orden infinitamente grande al eje horizontal (para $T=0$). De los dos movimientos de rotación de las moléculas de H_2, consideraremos de momento sólo uno. Queremos además hacer los cálculos con las siguientes hipótesis:

A. Sólo son posibles aquellas velocidades de rotación $2\pi\nu$ para las que la energía cinética es un múltiplo entero de $\frac{h\nu}{2}$ [1]:

$$\frac{L}{2}(2\pi\nu)^2 = n\frac{h\nu}{2} \quad . \tag{6)}$$

Se designa el ángulo de rotación de la molécula mediante *q*, el correspondiente momento $L\dot{q} = 2\pi\nu L$ mediante *p*, y se consideran las tiras de la superficie fásica *p-q* comprendidas entre $q = \mp\pi$, de forma que las regiones fásicas permitidas vienen dadas por el punto:

$$q = p = 0 \tag{7)}$$

y las parejas de segmentos

$$p = \pm\frac{h}{2\pi}, \pm 2\frac{h}{2\pi}, \pm 3\frac{h}{2\pi}, \ldots \tag{8)}$$

B. El punto $q = p = 0$ y cada una de las parejas de segmentos de 8) deben ser tratados como regiones fásicas "igualmente posibles" en las consideraciones estadísticas[2].

Nos preguntamos por la distribución "más probable" de *N* moléculas sobre estas distintas regiones fásicas, suponiendo que la suma de sus energías de rotación esté

---

[1]El Sr. LORENTZ enunció sucintamente en un debate del congreso Solvay de 1911 (Rapports, p. 447) la hipótesis: la energía cinética de rotación sólo puede valer múltiplos enteros de $h\nu$. Que aquí la hipótesis cuántica deba operar con múltiplos enteros de $h\nu/2$ en lugar de $h\nu$, puede demostrarse desde un punto de vista mucho más general. En el presente caso de aplicación, la elección entre las dos hipótesis sólo influye en el valor numérico que se calcula del momento de inercia molecular *L* a partir de la dependencia del calor específico con la temperatura.

[2]Supóngase por un momento que se aplica un campo orientador sobre la molécula (dipolo). Para valores muy pequeños de la energía cinética, la molécula oscilará de forma sinusoidal. Las correspondientes curvas fásicas en el plano *q-p* serían elipses alrededor del punto *q*=*p*=0, como ocurre para los resonadores de PLANCK; con ello, se consideran entonces "igualmente posibles" las elipses entre ellas y con el punto *q*=*p*=0. Para energías cinéticas superiores, la molécula dará una vuelta completa y girará en uno u otro sentido: la elipse se habrá disuelto en un par de fragmentos de curva ondulados entre $q = \mp\pi$. Para energías cinéticas superiores, estos fragmentos de curva degeneran en las parejas de segmentos 8). Mediante una disminución infinitamente lenta del campo orientador se pueden transformar "adiabáticamente" todas las moléculas oscilantes en uniformemente rotatorias: las elipses en torno a *q*=*p*=0 en parejas de segmentos 8).

fijada. Se calcula de la forma habitual, en particular introduciendo también la temperatura absoluta igual que en el procedimiento de PLANCK, como el recíproco del llamado cociente diferencial de la entropía respecto a la energía. De este modo, se obtiene, como siempre:

$$a_n = N \frac{e^{-\frac{\varepsilon_n}{\kappa T}}}{\sum_0^\infty e^{-\frac{\varepsilon_n}{\kappa T}}} \tag{9}$$

para el número de moléculas que caen en la región fásica de energía ε_n.

$$E_R = \sum a_n \varepsilon_n = N \frac{\sum_0^\infty \varepsilon_n e^{-\frac{\varepsilon_n}{\kappa T}}}{\sum_0^\infty e^{-\frac{\varepsilon_n}{\kappa T}}} \tag{10}$$

es entonces la energía de rotación que tienen las N moléculas en conjunto. Las características peculiares de nuestro problema aparecen sólo en el momento en que sustituimos para las ε_n los valores de la energía (cinética) de las regiones fásicas 7) y 8):

$$\varepsilon_n = n^2 \frac{h^2}{8\pi^2 L} \quad . \tag{11}$$

Se ve entonces que en 10), los exponentes crecen proporcionalmente a n^2 y no a n, como por ejemplo ocurre en el caso de la fórmula análoga para los resonadores de PLANCK (con su ν constante)[1]. Se sustituye 11) en 10) y se deriva respecto a T, para deducir así c_R de E_R, de manera que se obtiene una fórmula final que fácilmente puede escribirse de la siguiente forma:

$$c_R = N\kappa\sigma^2 \frac{d^2 \log Q(\sigma)}{d\sigma^2} \quad . \tag{12}$$

Donde se verifica que

[1](Nota a las pruebas de imprenta.) De una nota del trabajo recién aparecido de K. F. HERZFELD sobre la teoría electrónica de los metales, Ann. d. Phys. **41**, 27, 1913 –cfr. allí la nota al pie de la pág. 33– se infiere que el Sr. STERN ya ha llegado también a esta ecuación para la cantidad de energía en una investigación aún no publicada.

$$\sigma = \frac{h^2}{8\pi^2 L\kappa T} \qquad 13)$$

$$Q(\sigma) = 1 + e^{-\sigma} + e^{-4\sigma} + e^{-9\sigma} + \ldots e^{-n^2\sigma} + \ldots \qquad 14)$$

Puesto que hasta ahora sólo hemos considerado la rotación alrededor de un eje, todavía debemos multiplicar el valor de 12) por 2 para obtener la contribución total c_{2R} al calor específico que proporcionan los dos movimientos de rotación de las moléculas:

$$c_{2R} = 2N\kappa \cdot \sigma^2 \frac{d^2}{d\sigma^2}\left[\log Q(\sigma)\right] \quad . \qquad 15)$$

Para σ *grandes* (o sea, T pequeñas) la estimación numérica es muy cómoda con la ayuda de la serie 14). Para σ *pequeñas* se recurre a una serie transformada. Esto es, $Q(\sigma)$ queda en la siguiente relación simple con las funciones theta de JACOBI:

$$Q(\sigma) = \frac{1}{2}\left[1 + \vartheta_3\left(0, \frac{i\sigma}{\pi}\right)\right] \quad , \qquad 16)$$

donde la $\vartheta_3(0,\tau)$ de la serie designa

$$\vartheta_3(0,\tau) = 1 + 2\sum_1^{\infty} e^{n^2\pi i\tau} \quad . \qquad 17)$$

.

Pero ahora rige la siguiente fórmula de transformación[1]:

$$\vartheta_3(0,\tau) = \sqrt{\frac{i}{\tau}}\,\vartheta_3\left(0, -\frac{1}{\tau}\right) \quad , \qquad 18)$$

de donde retrospectivamente se sigue la transformación de $Q(\sigma)$

$$Q(\sigma) = \frac{1}{2} + \sqrt{\frac{\pi}{\sigma}}\left[-\frac{1}{2} + Q\left(\frac{\pi^2}{\sigma}\right)\right] \quad . \qquad 19)$$

Para σ pequeñas el argumento de $Q(\pi^2/\sigma)$ crece rápidamente.

[1] Veáse WEIERSTRASS-SCHWARTZ: Formeln und Lehrsätze der elliptischen Funktionen, pág. 46, fórmula 3.

La curva continua de la figura muestra el comportamiento de c_{2R} calculado con 15).

O b s e r v a c i o n e s.

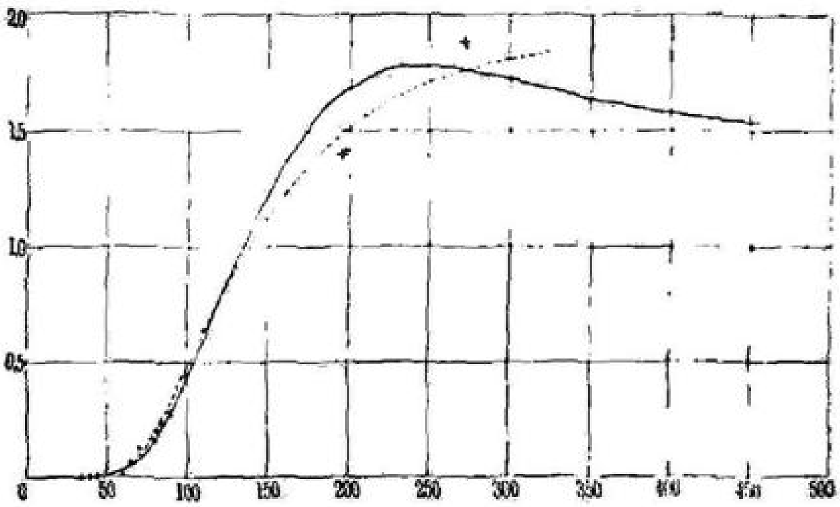
1. Para calcular la curva c_{2R} que se ajusta lo mejor posible a los números de EUCKEN para bajas temperaturas, se fija la única constante disponible

$$\sigma T = \frac{h^2}{8\pi^2 L\kappa} = 570 \quad .$$

Esto proporciona para el momento de inercia molecular L el valor

$$L = 0{,}69 \cdot 10^{-40} \quad .$$

2. Cerca de $T=0$ la curva c_{2R} se comporta como $AT^{-2}e^{-\frac{B}{T}}$. Así que sin introducir un punto cero de energía tiende al eje horizontal con un orden infinitamente grande.



3. Para $T=\infty$, c_{2R} se aproxima por debajo a la asíntota del valor de equipartición $N\kappa$, como ocurre también en el caso del calor específico de los resonadores de PLANCK. Pero contrariamente al comportamiento monótonamente creciente del valor c_v para los resonadores de PLANCK, aquí se ve como c_{2R} tiene un máximo inicial aproximadamente

en los 250º abs. (altura=0,89 $N\kappa$) para disminuir luego hasta un mínimo alrededor de los 550º abs. (altura = 0,76 $N\kappa$). Sólo entonces c_{2R} sube definitivamente hacia $N\kappa$[1]. Los valores del calor específico aún mayores que se han calculado a partir de las mediciones en el intervalo de temperaturas que va desde 1700 hasta 2700 abs.[2], naturalmente ya deberían ser interpretadas a partir de la puesta en marcha de grados de libertad adicionales (vibraciones de los átomos uno contra otro, rotación alrededor del eje de simetría).

4. La curva discontinua de la figura es la que han presentado EINSTEIN y STERN para el comportamiento de c_{2R} basándose en la suposición de un "punto cero de energía".

---

[1]Un "retraso" semejante en el establecimiento del valor de equipartición seguramente puede presentarse también en otros casos con ν variable; por ejemplo, en la aplicación de la hipótesis cuántica aquí discutida a los movimientos quasi-periódicos que las moléculas de un gas ideal efectúan debido a que colisionan entre sí.

[2]BJERRUM, ZS. f. Elektrochem. **17**, 731, 1911; **18**, 104, 1912.

Zum Boltzmannschen Entropie-Wahrscheinlichkeits-Theorem. I.

Paul Ehrenfest

Pysikalische Zeitschrift, **15 (1914)**, 657–663.

Recibido el 18 de mayo de 1914.

(Reimpreso en KLEIN (1959a), 347-352)

Physikalische Zeitschrift. Año 15º. 1914. Págs. 657–663.

Sobre el teorema de Boltzmann de la entropía y la probabilidad[1]. I.

De P. Ehrenfest

El planteamiento[2]. Las investigaciones de Boltzmann sobre el fundamento mecánico estadístico del segundo principio, y en particular su deducción de la fórmula

$$\frac{\delta E + A_1 \delta a_1 + A_2 \delta a_2 + \ldots}{T} = \kappa \delta \log W \quad , \qquad (1)$$

se apoyan en una estipulación determinada de qué regiones del "espacio fásico molecular" ("espacio-μ"[3]) deben considerarse "equiprobables a priori": regiones que corresponden a volúmenes

$$\int dq_1 \ldots dp_r$$

de igual magnitud en el espacio-μ. En otras palabras: Boltzmann dota a todas las regiones del espacio-(q,p) con el mismo "peso"[4]:

$$G(q,p) = const. \qquad (2)$$

Es sabido que Planck fue el primero en optar en su teoría de la radiación por una elección de $G(q,p)$ más general, para evitar el de otra forma ineludible teorema de equipartición. La subsiguiente "teoría cuántica" introduce esta elección más libre de $G(q,p)$ en los más variados campos de la física estadística[5]. En particular, Debye ha presentado recientemente una generalización muy prometedora de la hipótesis de Planck[6].

Junto con la suposición de Boltzmann (2), en primer lugar cae también la demostración de la relación (1). Pero –invirtiendo el razonamiento de Boltzmann– esta relación se ha establecido (según el procedimiento de Planck y Einstein) como postulado: como "principio de Boltzmann". Al considerar a priori en todos los casos

$$S = \kappa \log W \qquad (3)$$

como la entropía, o

$$F = E - \kappa T \log W \qquad (4)$$

como la energía libre, se llega directamente a determinadas expresiones p.e. para el calor específico o, en particular, también para la fuerza que el sistema ejerce "en la dirección de los parámetros a_1, a_2, …"

$$A_1 = -\frac{\partial F(T,a)}{\partial a_1} \quad . \qquad (5)$$

[1] En breve aparecerá una exposición más detallada en los Versl. d. Ak. v. Wetensch. Amsterd. Allí también se darán las demostraciones completas aquí sólo esbozadas (véase especialmente §3 y §4).

[2] Esta cuestión ya la hemos formulado en Math. Enc. IV.29 (Statistische Mechanik), nota al pie 237a. (La publicación rusa allí mencionada no se ha publicado)

[3] El espacio fásico molecular $2r$-dimensional se denomina espacio-μ, en oposición al espacio $2Nr$-dimensional del gas (espacio-γ). Cfr. Math. Enc. IV.29 §9b y 12a.

[4] Una formulación algo distinta de nuestro planteamiento, en la que se evita el concepto de "función peso $G(q,p,a)$", véase en §8.

[5] Cfr. §6.

[6] Cfr. §6.

Este método sumamente elegante y fecundo[1] lleva a una cuestión, que hasta dónde yo sé todavía no ha sido tratada[2]: tan pronto como hemos aventurado una estipulación concreta sobre la función peso en el espacio fásico molecular, la correspondiente distribución "más probable" de las moléculas del cuerpo considerado queda totalmente determinada en función de su energía total E y de los parámetros $a_1, a_2, \ldots$; y con ello también la suma de las fuerzas que ejercen las moléculas en la dirección, por ejemplo, del parámetro a_1 (véase la ecuación (11)). Esto proporciona entonces una determinación "dinámica" de la fuerza A_1. Nuestra pregunta reza así:

¿Para qué clase de funciones peso el valor de A_1, A_2, ..., calculado de la forma "dinámica" directa mediante (3) y (4), coincide con el valor (5) calculado "quasi-termodinámicamente"?

He adaptado aquí la formulación de mi pregunta a la manera de expresar las cosas ya usual, en que se considera de entrada la ecuación (1) como postulado. Sin embargo, su auténtica esencia resalta más en la siguiente formulación, que corresponde a la manera de expresar las cosas original de Boltzmann[3]:

¿Para qué funciones peso $G(q,p;a_1,a_2)$ del espacio fásico molecular, la expresión

$$\delta E + A_1 \delta a_1 + A_2 \delta a_2 + \ldots \ , \qquad (6)$$

calculada con la distribución de estados "más probable", posee:

(a) factores integrantes en todos los casos,

(b) de entre éstos, uno tal que en el "acoplamiento" de dos sistemas se comporte como T^{-1}?

La búsqueda de la $G(q,p,a)$ más general de este tipo presenta unas dificultades que yo no soy capaz de superar; sobre todo debido a la propiedad exigida (b).

No obstante, desarrollo en lo que sigue:

1. Para las $G(q,p,a)$ de este tipo una relación suficiente y necesaria: la "condición δG" (final de §3) que, a mi parecer, debe ser obligatoria en todas las generalizaciones futuras de la hipótesis de Planck de los grados de energía, y debe incluso servir de directriz.

2. Presento, de la mano de esta "condición δG", una clase muy extensa de [funciones] $G(q,p,a)$ que satisfacen las condiciones (a) y (b), que recoge como caso especial la elección de pesos de Debye y, por tanto, la de Planck.

En la presente nota me restrinjo a aquellas distribuciones estacionarias de estados que mediante la introducción de una $G(q,p,a)$ conveniente pueden caracterizarse como distribuciones "más probables". En una nota posterior mostraré cómo ciertas distribuciones estacionarias de estados con las que actualmente se trabaja no pueden caracterizarse como tales distribuciones "más probables", y discutiré su relación con el principio de Boltzmann por un lado y con la 2ª ley [de la termodinámica] por el otro.

[1] El esquema de este método se encuentra, por ejemplo, en M.Planck, Vorles. über Wärmestrahl., II. edic., §129 hasta 132, 1913. En una forma algo diferente en P.Debye, Zustandsgl. u. Quantenhypothese (Wolfskehlvorträge 1913), §2.

[2] Yo la he tratado en un caso particular en el siguiente trabajo: P.Ehrenfest, Welche Züge der Lichtquantenhypothese…, Ann. d. Phys. **36**, 91, §5, 1911.

[3] Esencialmente esta es también la formulación en la que ya planteamos la pregunta en la nota al pie 237a de Math. Enc. IV. 29.

§1. Suposiciones y estipulaciones. Cálculo dinámico del "calor suministrado" δQ. N moléculas iguales de r grados de libertad. Distribución de estados: distribución de los N puntos fásicos moleculares sobre el espacio-μ $2r$-dimensional $(q_1,\dots q_r;p_1,\dots,p_r)$. Sea la energía del "gas" igual a la suma de las energías de las moléculas individuales[1]. La energía potencial de una molécula también depende, además de $q_1,\dots q_r$, de dos "parámetros a_1, a_2 que varían lentamente":

$$\chi\left(q_1 \ \dots \ q_r;a_1,a_2\right) \ , \tag{7}$$

y de este modo, también la energía total de una molécula

$$\varepsilon\left(q_1 \dots q_r;p_1 \dots p_r;a_1,a_2\right) \ . \tag{8}$$

Fuerza de una molécula en la dirección a_1:

$$-\frac{\partial \chi}{\partial a_1}=-\frac{\partial \varepsilon}{\partial a_1} \ . \tag{9}$$

Suposición (A): Para valores dados de a_1, a_2 existe, para cada valor dado de la energía total E del gas, una y sólo una distribución estacionaria de estados del gas:

$$f\left(q_1 .. p_r,a_1,a_2,E\right) . \tag{10}$$

Según (9) y a causa de la estacionariedad de (10), la fuerza total A_1 del gas en la dirección a_1 es igual a:

$$A_1\left(E,a_1,a_2\right)=-\int d\tau \cdot f\left(q,p;E,a\right)\frac{\partial \varepsilon}{\partial a_1} \ , \tag{11}$$

donde

$$d\tau = dq_1 \dots dp_r \ , \tag{12}$$

y la integración [se extiende] sobre el infinito espacio-μ. Proceso infinitamente lento

$$a_1,a_2,E \ \rightarrow \ a_1+\delta a_1, \ a_2+\delta a_2, \ E+\delta E \ , \tag{13}$$

cantidad de trabajo suministrado al exterior por el gas:

$$A_1\delta a_1 + A_2\delta a_2 = -\int d\tau f \delta\varepsilon \ , \tag{14}$$

donde

$$\delta\varepsilon\left(q,p,a\right)=\frac{\partial \varepsilon}{\partial a_1}\delta a_1+\frac{\partial \varepsilon}{\partial a_2}\delta a_2 \ . \tag{15}$$

Definición de "calor suministrado" [al gas]:

$$\delta Q = \delta E - \int d\tau f \delta\varepsilon \ . \tag{16}$$

Dado que

$$E=\int d\tau f \varepsilon \ , \tag{17}$$

$$\delta E=\int d\tau \, \varepsilon \, \delta f + \int d\tau f \, \delta\varepsilon \ , \tag{18}$$

donde

$$\delta f\left(q,p,E,a\right)=\frac{\partial f}{\partial E}\delta E+\frac{\partial f}{\delta a_1}\delta a_1+\frac{\partial f}{\partial a_2}\delta a_2 . \tag{19}$$

Sustituimos ahora (18) en (16):

$$\delta Q=\int d\tau \, \varepsilon \, \delta f \ . \tag{20}$$

§2. Modificación de [la expresión de] δQ para el caso en el que la distribución estacionaria de estados $f(q,p;E,a_1,a_2)$ pueda caracterizarse como distribución "más probable", correspondiente a una determinada función peso $G(q,p,a_1,a_2)$ para E,a_1,a_2

---

[1] Esta engorrosa restricción –cfr. Math. Enc. IV.29, §12c y nota al pie 38– no puede esquivarse sin entrar en consideraciones muy extensas.

dadas. La "condición δG". La cuestión de para qué $f(q,p;E,a_1,a_2)$ la magnitud δQ posee factores integrantes en todos los casos puede tratarse hasta cierto punto aún con mayor generalidad. Pero la condición subsiguiente –que de entre ellos, haya uno que en el acoplamiento de dos sistemas se comporte como T^{-1}– sólo toma una forma tratable si de uno u otro modo se restringe la $f(q,p;E,a_1,a_2)$ considerada.

Sea –como generalización[41] de la suposición de Boltzmann–

$$G\left(q_1 \ldots p_r ; a_1, a_2\right) dq_1 \ldots dp_r \tag{21}$$

la "probabilidad a priori" de que, de nuestras N moléculas, una de ellas se encuentre en el elemento $dq_1 \ldots dp_r$ del espacio-μ, donde la "función peso" satisface la condición

$$\int d\tau\, G = 1 \ , \qquad (22)^{42}$$

extendiéndose la integral sobre el espacio-μ infinito. La probabilidad de una distribución arbitraria

$$\varphi\left(q_1 \ldots p_r\right) d\tau \tag{23}$$

es entonces

$$W = \Pi\left(G d\tau\right)^{\varphi \cdot d\tau} \frac{N!}{\Pi\left(\varphi\, d\tau\right)!} , \tag{24}$$

y con la aproximación usual:

$$\log W = C + \int d\tau\, \varphi \left[\log \frac{G}{\varphi} + 1 \right] , \tag{25}$$

donde C es independiente de a_1, a_2 y de la elección de $\varphi(q,p)$. La distribución "más probable", con las ligaduras

$$\int d\tau \varphi = N \tag{26}$$

$$\int d\tau\, \varepsilon\, \varphi = E \tag{27}$$

es entonces:

$$f = N \frac{\mathrm{e}^{-\mu\varepsilon} G}{\int d\tau\, \mathrm{e}^{-\mu\varepsilon} G} \ . \tag{28}$$

El parámetro μ remanente en (28) –introducido como multiplicador de Lagrange de la ligadura (27)– se determinará mediante esta ligadura, esto es, mediante

$$N \frac{\int d\tau\, \mathrm{e}^{-\mu\varepsilon} G \varepsilon}{\int d\tau\, \mathrm{e}^{-\mu\varepsilon} G} = E \ , \tag{29}$$

como cierta función de E, a_1, a_2,

$$\mu = \mu\left(E, a_1, a_2\right) . \tag{30}$$

Suposición (B). Sea además la distribución estacionaria $f(q,p,E,a)$, a la que se refiere la suposición (A), caracterizable como "la más probable" en el sentido arriba mencionado, siendo por tanto de la forma (28).

En este caso la igualdad (20) puede adoptar, tras un poco de cálculo intermedio, la forma

$$\mu \delta Q = \delta\left(\mu E + N \log Z\right) - \frac{N}{Z} \int d\tau\, \mathrm{e}^{-\mu\varepsilon} \delta G \ , \tag{31}$$

donde

$$Z\left(a_1, a_2, E\right) = \int d\tau\, \mathrm{e}^{-\mu\varepsilon} G \tag{32}$$

y

[41] La hipótesis de Planck de los grados de energía ya introduce una función peso que depende del parámetro a: p.e., de la rigidez de los resonadores o de los modos propios de un cuerpo elástico. Cfr. §8 y 6.

[42] Cfr., a este respecto, §5.

$$\delta G(q,p,a)=\frac{\partial G}{\partial a_1}\delta a_1+\frac{\partial G}{\partial a_2}\delta a_1 \ . \qquad (33)$$

Por otro lado, si se sustituye la distribución (28) en (25), el $\log W$ se convierte en la siguiente función de E, a_1, a_2:

$$\log W=\mu E+N\log Z+C' \ , \qquad (34)$$

donde C' es independiente de a_1, a_2, E. Por tanto resulta:

$$\delta\log W=\delta(\mu E+N\log Z) \ . \qquad (35)$$

De esta manera, la comparación de (31) y (35) muestra que:

$$\underline{\mu\delta Q-\delta\log W=-\frac{N}{Z}\int d\tau\, e^{-\mu\varepsilon}\delta G} \ . \qquad (35a)$$

Puede mostrarse con ejemplos que el miembro de la derecha no siempre es igual a cero[43].

La condición necesaria y suficiente[44] para que, en el sentido del teorema de Boltzmann, el miembro de la derecha de (35a) sea igual a cero para valores de μ y a arbitrarios es: que la integral de δG extendida sobre la cáscara del espacio-μ situada entre dos superficies arbitrarias de energía [constante] se anule; o sea

$$\int_{\varepsilon(q,p,a)=B}^{\varepsilon(q,p,a)=A} d\tau\delta G=0 \quad \text{(“condición } \delta G\text{”)}$$

§3. Un teorema geométrico auxiliar. Sea $\Phi(x_1\ldots x_n;a_1,a_2)$ una función en principio arbitraria de las magnitudes $x_1\ldots x_n$, a_1, a_2. Para valores dados de a_1, a_2, la igualdad

$$\Phi(x_1\ldots x_n;a_1,a_2)=\Phi(x_{1o}\ldots x_{no};a_1,a_2) \qquad (36)$$

determina, en el espacio n-dimensional $x_1\ldots x_n$, una “superficie-Φ” (n–1)-dimensional que pasa por el punto elegido arbitrariamente ($x_{1o}\ldots x_{no}$). Esté ahora $\Phi(x,a)$ constituida de tal manera que cada superficie-Φ correspondiente a cada conjunto de valores finitos $x_{1o}\ldots x_{no},a_1,a_2$ siempre tenga una extensión finita y abarque un volumen cerrado n-dimensional $i(x_{1o}\ldots x_{no};\ a_1,a_2)$. Para valores dados de a_1, a_2, a cada punto $x_1 \ldots x_n$ del espacio se le asociará un número

$$i(x_1\ldots x_n,a_1,a_2) \qquad (37)$$

que indica el volumen limitado por la superficie-Φ que pasa por el punto $(x_1\ldots x_n)$. Esta “cantidad de volumen de $x_1\ldots x_n$” experimenta una variación

$$\delta i=\frac{\partial i}{\partial a_1}\delta a_1+\frac{\partial i}{\partial a_2}\delta a_2 \ , \qquad (38)$$

cuando, manteniendo fijos $x_1\ldots x_n$, los parámetros a_1, a_2 –¡y por tanto la forma de las superficies Φ!– cambian. Sea ahora Γ una “función pura de i”, esto es, una función tal de $x_1\ldots x_n,a_1,a_2$ que contenga exclusivamente

---

[43] Cfr. §7, nota al pie.

[44] Se ve inmediatamente que la condición δG es suficiente. Para demostrar su necesidad hay que acudir al siguiente teorema auxiliar: si

$$\int_0^\infty dx\cdot e^{-\mu x}\Phi(x,a)=0$$

ha de satisfacerse para todo valor de μ y a, entonces debe cumplirse:

$$\Phi(x,a)=0 \ .$$

estas magnitudes en la relación $i(x_1 \dots x_n, a_1, a_2)$

$$\Gamma = \Gamma\left[i\left(x_1 \dots x_n, a_1, a_2\right)\right] \ , \tag{39}$$

y sea por tanto

$$\delta\Gamma = \frac{d\Gamma}{di}\delta i \tag{40}$$

la variación que experimenta Γ en un punto determinado $x_1 \dots x_n$ a causa de la variación de los parámetros a_1, a_2. Entonces, puede demostrarse:

Teorema: $$\int\limits_{\Phi=A}^{\Phi=B} \cdots \int dx_1 \dots dx_n \delta\Gamma = 0 \ , \tag{41}$$

donde la integración se extiende sobre la "cáscara espacial" que está entre dos superficies-Φ arbitrarias escogidas:

$$\Phi(x,a) = A \quad , \quad \Phi(x,a) = B. \tag{42}$$

§4. Una clase de funciones peso $G(q,p,a) = \Gamma(i)$ para cuya correspondiente distribución "más probable" es válida la relación $\mu\delta Q = \delta \log W$. La analogía entre μ y T^{-1}. Para valores dados de a_1, a_2 designemos mediante

$$i\left(q_1 \dots p_r; a_1, a_2\right) \tag{43}$$

el volumen $2r$-dimensional encerrado por la hipersuperficie

$$\varepsilon\left(q_1 \dots p_r; a_1, a_2\right) = const. \ , \tag{44}$$

que pasa por el punto $q_1 \ \dots \ p_r$ en el espacio-μ[45]. Ahora consideraremos en particular en la generalización de las hipótesis de Planck[46] y de Debye[47], un tipo especial de aquellas funciones peso $G(q_1 \dots p_r, a_1, a_2)$ que contienen las magnitudes $q_1 \dots p_r, a_1, a_2$ exclusivamente en la relación $i(q_1 \dots p_r, a_1, a_2)$:

Suposición (C): $$G(q,p,a) = \Gamma(i) \ . \tag{45}$$

En este caso, la integral que aparece en el miembro de la derecha de (35a) se anulará –lo que puede deducirse del teorema (41)–:

$$\int d\tau \, e^{-\mu\varepsilon} \delta G = 0 \ , \tag{46}$$

y así, efectivamente,

$$\mu\delta Q = \delta \log W \ . \tag{47}$$

$\mu(E,a)$ posee las siguientes analogías con el recíproco de la temperatura absoluta $T(E, a_1, a_2)$ de un cuerpo caliente:

(I.) $\mu(E,a)$ es –véase la igualdad (47)– uno de los (infinitos) factores integrantes de:

$$\delta Q = \delta E + A_1 \delta a_1 + A_2 \delta a_2 \ . \tag{48}$$

---

[45] También se puede definir la magnitud análoga en el espacio $2Nr$-dimensional del gas (espacio-γ): el volumen $2Nr$-dimensional encerrado en el espacio-γ por la hipersuperficie de energía total E constante que pasa por un punto-γ dado. De esta función $V(q_1, \dots, p_{rN}, a)$ han hecho uso Gibbs, Statist. Mechanik, Cap. VIII; A.Einstein, Ann.d.Phys. **9**, 417, 1902; **11**, 170, 1903; **14**, 359, 1904; P.Hertz, Ann. d. Phys. **33**, 225 y 834, 1910; Math. Ann. **74**, 153, 1913; L.S.Ornstein, Arch. Néerland. 1911, pág. 159. La función $i(q_1 \dots p_r, a_1, a_2)$ en el espacio-μ juega un papel en Planck, Theorie d. Wärmestrahl., I. edic. (1906), §150 final, y en P.Debye, Wolfskehlvortrag, §3.

[46] loc. cit.

[47] loc. cit.

(II.) Considérense dos cuerpos K' y K'':

$$\left.\begin{array}{l} K' \rightarrow N' \text{ moléculas ; } \quad q'_1 \ldots p'_r, a'_1, a'_2 ; \\ \qquad \varepsilon'(q', p', a') \text{ ; } G'(q', p', a') \ , \\ K'' \rightarrow N'' \text{ moléculas;} q''_1 \ldots p''_r, a''_1, a''_2 ; \\ \qquad \varepsilon''(q'', p'', a''); \quad G''(q'', p'', a'') \end{array}\right\} \qquad (49)$$

y búsquense ahora las que son "más probables" de entre las distribuciones de estados de ambos cuerpos, compatibles con un valor dado de la suma de las energías de ambos cuerpos

$$\int d\tau' \varphi' \varepsilon' + \int d\tau'' \varphi'' \varepsilon'' = E \ , \qquad (50)$$

y el parámetro μ de la distribución de estados tiene el mismo valor para ambos cuerpos:

$$\mu'(E', a') = \mu''(E'', a'') \qquad (51)$$

(a saber, igual al multiplicador de la ligadura para la energía (50)).

§5. La estipulación

$$\int d\tau \cdot G = 1 \ ,$$

en el caso particular $G(q,p,a) = \Gamma(i)$[48]. $G d\tau$ ha de significar una "probabilidad", y por lo tanto se debe imponer la estipulación

$$\int d\tau G = 1 \ . \qquad (52)$$

No se puede ignorar sin más esta estipulación, especialmente si se quiere demostrar la relación

$$S = \kappa \log W \qquad (53)$$

mediante consideraciones muy generales a partir de la aditividad de la entropía por un lado, y de la magnitud $\log W$ por el otro. También frente a la condición (52), las funciones peso $G(q,p,a) = \Gamma(i)$ tienen ahora una posición privilegiada remarcable. Mientras que para cualquier función $g(q,p,a)$ el valor de la integral

$$\int d\tau \cdot g(q, p, a) = I(a_1, a_2) \ , \qquad (54)$$

extendida sobre el espacio-μ infinito, cambia en general con a_1 y a_2, en el caso especial en que $g(q,p,a)$ contiene las magnitudes q,p,a exclusivamente en la relación $i(q,p,a)$,

$$\int d\tau \gamma(i) = \int_0^\infty di \, \gamma(i) = I_0 \qquad (55)$$

es un número independiente de a_1 y a_2. Y ahora se puede satisfacer siempre la condición (52) de forma natural mediante la elección del peso

$$G(q, p, a) = g(q, p, a) \cdot \left[I(a_1, a_2) \right]^{-1} \ , \qquad (56)$$

$$\Gamma(i) = \gamma(i) \cdot [I_0]^{-1} \ ; \qquad (57)$$

además, se ve inmediatamente que en el caso (54), (56), la omisión, respectivamente, introducción, del factor variable $[I(a_1, \ a_2)]^{-1}$ puede ser de una significación determinante para el cumplimiento de la igualdad $\mu \delta Q = \delta \log W$, mientras que en (55), (57), la omisión o introducción del factor constante $[I_0]^{-1}$ es irrelevante para el cumplimiento de esa igualdad. Hay que tener en cuenta lo siguiente: la multiplicación de la magnitud $G(q,p,a)$ por un factor $\lambda(a_1, a_2)$ deja, según las igualdades (28), (29) y (20), los valores de f y μ, y por ende de $\mu \delta Q$, totalmente inalterados; por el

[48] Cfr. §8 cómo se puede eludir esta estipulación.

contrario, la magitud $\delta\log W$ contiene entonces según (24) y (25) el término adicional

$$N\delta\log\lambda(a_1,a_2)\ ,$$

que ahora sólo será igual a cero cuando λ no varíe efectivamente con a_1, a_2.

Observación. En este párrafo se ha supuesto implícitamente que las integrales (54), respectivamente, (55), conducen a un valor finito, a pesar de que se extiendan sobre el espacio-μ infinito. Cfr. no obstante el final de §6.

§6. Las hipótesis de pesos tratados en la literatura son casos especiales del tipo $G(q,p,a)=\Gamma(i)$.

1. La elección de pesos de Boltzmann: igualdad (2). Particularidad: $\Gamma(i)$ también es independiente de *i*.

2. La hipótesis de Planck para resonadores con un grado de libertad. Particularidades:

a) $r=1$,

b) $\varepsilon(q,p,a)=\frac{1}{2}\left(\alpha^2q^2+\beta^2p^2\right)$,

c) $\Gamma(i)=$ [1]

$$=\begin{cases}1 & \text{para}\quad i(q,p,a)=0,h,2h,3h\ \ldots\\ 0 & \text{para el resto de valores de } i(q,p,a)\end{cases}$$

3. Una generalización de la hipótesis de Planck hecha por mí[2]. Particularidades:

a) $r=1$,

b) $\varepsilon(q,p,a)=\frac{1}{2}\left(\alpha^2q^2+\beta^2p^2\right)$

c) $\Gamma(i)$ = función arbitraria

$$\gamma\left(\frac{\varepsilon}{\nu}\right),\quad \text{donde}\quad \nu=\frac{\alpha\beta}{2\pi}$$

4. La generalización de Debye de la hipótesis de Planck[3]. Particularidades:

a) $r=1$,

b) $\varepsilon(q,p,a)=\frac{1}{2}\left(\chi(q,a)+\beta^2p^2\right)$

c) $\Gamma(i)$ como en Planck.

5. La adaptación de la hipótesis cuántica al dipolo en rotación propuesta por Lorentz[4].

Observación: en todos los casos, dicho sea de paso, la integral $\int_0^\infty di\cdot\Gamma(i)$ diverge.

§7. ¿Es también $G(q,p,a)=\Gamma(i)$ la clase de funciones peso más general para la que se mantiene la relación $\mu\delta Q=\delta\log W$? Lo es en todos los casos en los que $G(q,p,a)$ contiene a (q,p) sólo en la relación $\varepsilon(q,p)$. Para demostrar esta última afirmación, hay que observar, ante todo, que $i(q,p,a)$ es constante sobre las superficies-ε, con lo que cada G que se mantiene constante sobre dichas superficies puede escribirse en la forma $K(i,a)$. Entonces, para que la integral de la derecha de (35a) se anule, $K(i,a)$ debe satisfacer la condición

$$\int d\tau\, e^{-\mu\varepsilon(i,a)}\left(\frac{\partial K}{\partial i}\delta i+\frac{\partial K}{\partial a_1}\delta a_1+\frac{\partial K}{\partial a_2}\delta a_2\right)=0 \quad (58)$$

[1] Planck, loc. cit. La hipótesis $i=\frac{h}{2},3\frac{h}{2},5\frac{h}{2},\ldots$ conduce al "punto cero de energía" $\frac{h\nu}{2}$.

[2] P.Ehrenfest, Ann. d. Phys. **36**, 98, 1911.

[3] P.Debye, loc. cit.

[4] H.A.Lorentz, congreso Solvay 1911, Rapports, pág. 447. Véase también P.Ehrenfest, Spez. Wärme zweiatomiger Gase, Verh. phys. Ges. **15**, 451, 1913, Über ein Theorem von Boltzmann und seine Bezieh. zur Quantentheorie, Versl. Akad. v. Wetensch. Amsterdam **22**, 586, 1913.

para todos los valores de μ, a_1, a_2, δa_1, δa_2. Recurriendo al teorema de §3 se puede demostrar que se ha de cumplir $\frac{\partial K}{\partial a_1}=\frac{\partial K}{\partial a_2}=0$, y por tanto $K(i,a)$ tiene la forma $\Gamma(i)$.

Observación: para "moléculas" con un sólo grado de libertad se admite sin más la suposición de que $G(q,p,a)$ contiene (q,p) sólo en la relación $\varepsilon(q,p)$[1]. Por el contrario, para más de un grado de libertad, conduce, ya en el caso de los resonadores, a dificultades, que H.A.Lorentz ha destacado[2]. Espero volver de nuevo sobre este punto.

§8. Formulación de nuestra cuestión sin recurrir a la idea de una función peso $G(q,p,a)$. La prueba que Boltzmann dio de la igualdad (1) se apoya en una determinada estipulación

a) respecto a qué regiones del espacio fásico del gas ("espacio-γ") deben asignarse a un estado macroscópico dado del cuerpo caliente;

b) respecto a que en cada una de estas regiones todos los elementos de igual volumen $\int dq_1 \ldots dp_N$ han de ser igualmente tratados en los cálculos estadísticos;

c) que la "probabilidad" relativa de dos estados macroscópicos se mide mediante el cociente de los volúmenes de ambas regiones-γ que corresponden a los dos estados macroscópicos según a).

La novedad introducida por Planck puede entonces formularse como sigue: en esas regiones-γ, que Boltzmann asigna a un estado macroscópico dado, Planck resalta, mediante su hipótesis de los grados de energía, ciertas regiones infinitesimales como "permitidas", mientras que "prohíbe" el resto. Y estas regiones permitidas cambian –lo que para nosotros resulta especialmente importante– su forma y situación en el espacio fásico, tan pronto como se cambia la rigidez o inercia del sistema mediante la variación de ciertos parámetros "externos" a_1, a_2,…[3] Si nos fijamos ahora, a la luz de esta observación, en la demostración dada por Boltzmann de la igualdad (1), o también en la versión modificada de Gibbs, Einstein y otros, inmediatamente se ve que alguna de las transformaciones utilizadas en la demostración ahora no pueden aplicarse sin más: las regiones de integración allí empleadas poseen nuevas restricciones dependientes de a_1, a_2, … Pero no sólo la deducción de la igualdad (1) topa con dificultades; la igualdad misma se muestra de

---

[1] Así, dótese por ejemplo a la superficie-(q,p) de los resonadores de Planck con el peso

$$G(q,p,a)=\frac{e^{-\varepsilon(q,p,a)}}{\int\limits_{-\infty}^{+\infty}\int dq\,dp\,e^{-\varepsilon(q,p,a)}} \quad ,$$

donde $\varepsilon(q,p,a)=\frac{1}{2}\left(\alpha^2 q^2+\beta^2 p^2\right)$ (esta $G(q,p,a)$ satisface la ec. (52), contiene (q,p) sólo en la combinación $\varepsilon(q,p)$, pero no es de la forma $\Gamma(i)$, donde

$$\left. i=\frac{2\pi}{\alpha\beta}\varepsilon \right) \quad ,$$

así que para esta $G(q,p,a)$ el miembro de la derecha de la igualdad (35a) difiere de cero.

[2] H.A.Lorentz, Over de theorie der energie-elementen. Versl. Akad. v. Wetensch. Amsterdam. Febr. 1912.

[3] Ejemplo: si se varía la frecuencia de los modos propios de un cubo reflectante o de una red cúbica de moléculas de Born-Debye mediante la disminución del volumen, se deforman las elipses de Planck en la correspondiente superficie-(q,p). De igual manera se deforman las regiones "permitidas" en el espacio fásico $2N$-dimensional, cuyos puntos representan el estado total de tales N modos propios.

una validez más restringida: la igualdad (1) no mantiene su vigencia para cualquier tipo de caracterización de las regiones "permitidas", sino sólo para aquellas caracterizaciones que cumplan ciertas condiciones. (Éstas son satisfechas por Planck y Debye). La relación con nuestro tratamiento anterior quedará establecido mediante las siguientes observaciones:

1. La "función peso" $G(q,p,a)\,d\tau$ calibra las partes permitidas del elemento fásico $d\tau$ en el espacio-μ.

2. Por consiguiente, la magnitud (24) calibra la región "permitida" de la "estrella-celda-γ" perteneciente a la distribución de estados φ (véase Math. Enc. IV, 29, §12b).

3. Entre todas las distribuciones de estados φ compatibles con una energía total dada E, la "más probable" (28) conduce a un valor de (24) exageradamente grande, de forma que –con una aproximación hasta ahora siempre aceptada– puede afirmarse: la región "permitida" del volumen-γ de todos los puntos fásicos del gas que son compatibles con una energía total E dada viene calibrada por la magnitud (24) sólo con sustituir en ella φ por la correspondiente distribución "más probable" (28). De esta manera queda justificado el miembro de la derecha de (34) como la medida del logaritmo de la "probabilidad".

Leiden, mayo de 1914.

(recibido el 18 de mayo de 1914)

Adiabatische Transformationen in der Quantentheorie und ihre Behandlung durch Niels Bohr.

Paul Ehrenfest

Naturwissenschaften, **11 (1923)**, 543–550.

(Reimpreso en KLEIN (1959a), 543-550)

Las transformaciones adiabáticas en la teoría cuántica y su tratamiento por Niels Bohr

De P. Ehrenfest, Leiden.

§*1*. Los trabajos de *Bohr*[1] contienen una cantidad inmensa de aplicaciones productivas de su teoría. Absortos en el disfrute de esas riquezas, siempre debemos recordar —de nuevo por medio de *Bohr* mismo— cuál es el *auténtico* problema con el que él lucha: el descubrimiento de los *principios* de la teoría que algún día ha de relevar a la teoría "clásica". En el estadio actual, para formular estos principios han de utilizarse continuamente conceptos que han sido elaborados en mecánica y electrodinámica clásicas. Por ello, da fácilmente la impresión de como si, p.e., el principio de correspondencia o el principio adiabático prepararan una "reconciliación" de la teoría cuántica con la teoría clásica o directamente un regreso a ella. Sin embargo, *Bohr* sabe demostrarnos de manera concluyente que: estos principios, a pesar de su formulación provisionalmente quasi-clásica, deben tenerse por "leyes puramente teórico-cuánticas"[2]; ¡señalan hacia adelante y de ningún modo hacia atrás! Invitado aquí a comentar uno de estos principios, el "principio adiabático", que en manos de *Bohr* se ha convertido en una herramienta tan maravillosamente precisa y dúctil, me hallé en el aprieto de cómo hacerlo; pues a mi parecer, por el momento no es posible ofrecer una discusión del principio adiabático más profunda y al mismo tiempo más exacta de la que da el propio *Bohr*, en la cual también persigue con tan buen tino la relación orgánica[3] entre el principio adiabático y el principio de correspondencia. Sólo vi una posibilidad de acceder a la invitación cursada: en una exposición más genética, podría tratar de mostrar cómo se había llegado poco a poco a la "*hipótesis adiabática*", a delimitar la idea de "*invariantes adiabáticos*", y al teorema de la "*invariancia adiabática de los pesos a priori*" en la estadística cuántica, y remitir finalmente a los puntos de los escritos de *Bohr* en que desataquen con especial brillo qué esclarecimientos y ahondamientos y qué perspectivas totalmente nuevas también aquí debemos agradecer una vez más a la intervención de *Bohr*.

§*2*. Sea enfatizado desde el principio: la ley de radiación de *Boltzmann* y la ley del desplazamiento de *W. Wien* fueron –o más exactamente, el enigma ocultado tras las elegantes deducciones electrodinámico-

[1] Los trabajos de *N. Bohr* que en lo que sigue habremos de citar más frecuentemente, se designarán mediante las siguientes abreviaciones: 1. On the quantum theory of line-spectra. Kopenhagen-Akad. 1918 y 1922 = Über die Quantentheorie der Linienspektra. Vieweg 1923 ("Q. d. L."). 2. Die Grundpostulate d. Quantenth. Zschr. f. Phys. *13* (1923), pág. 117 ("Grundpost."). 3. Die Anwendungen der Quantenth. auf period. Systeme (un trabajo, que tenía que salir en el número de abril de 1916 de Phil. Mag. pero no fue publicado –traducido de las pruebas de imprenta definitivas– hasta 1921: Abh. X en "Abhandl. über Atombau"). Vieweg 1921 ("Abh. X") 4. La introducción al libro citado ("Geleitwort").

[2] *N. Bohr* "Grundpostul." pág. 165; véase también págs. 129, 117, 139, nota al pie pág. 142.

[3] *N. Bohr*, "Geleitwort" pág. XVI abajo y pág. XVII arriba; "Grundpostul." pág. 132 abajo y pág. 146 arriba.

termodinámicas de estas leyes[4]–, las que llevaron a la ruta que condujo al principio adiabático[5]. La ley del desplazamiento de *W.Wien* había sido deducida sobre unas bases puramente *clásicas*. ¿Cómo podía sin embargo mantenerse incólume en medio del mundo de los fenómenos radiativos, donde el carácter *anticlásico* está implacablemente resaltado? El asombro sobre ello no se dejaba sofocar; acaso mediante la alusión a la "validez" asintótica de la mecánica clásica en la zona de los números cuánticos altos. Pero la ley del desplazamiento exige una validez estricta también en la zona de números cuánticos pequeños; es decir, también para T pequeñas y ν grandes. Con ello –considerándolo desde un punto de vista actual– se estaba tras la pista de un tipo *especial* de comportamiento "pseudo-clásico", del que a partir de la deducción de la ley del desplazamiento se debía poder aprender algo de hasta qué punto aún se pueden encontrar resultados correctos en pleno mundo cuántico con ayuda de la *mecánica clásica* (electrodinámica) y de la termodinámica clásica –¡y por tanto también de la *estadística de Boltzmann*!– Por eso era todavía más relevante el hecho[6] de que, ya en 1902, *Lord Rayleigh* hubiera deducido un teorema mecánico que había aplicado a la demostración de la ley de radiación de *Boltzmann*[7], que permite agrupar todos los elementos mecánico-electrodinámicos de la deducción de la ley del desplazamiento de *Wien* de forma extraordinariamente concisa[8]; más concisa que en las exposiciones al uso, en que intervenían por ejemplo rayos de luz y el principio Doppler[9]. Me refiero al siguiente

[4] En el año 1900, *H. A. Lorentz* trató estos enigmas precisamente como enigmas de forma particularmente fascinante en "De theorie der straling en de tweede wet der thermodynamica". Versl. Akad. Amsterd. *9*, 417, 1900 = Proc. Amst. *3*, 436, 1900. El *tratamiento del modelo* ahí desarrollado se presta especialmente a analizar la estructura de la teoría de la radiación de *Planck*; véase *P. Ehrenfest* "Über die physikal. Voraussetzungen der Planckschen Theorie irreversibler Strahlungsvorgänge. Sitzber. Wien. Akad. *114*, 1301, 1905.

[5] Permítaseme designar algunas de mis publicaciones que voy a citar más reiteradamente mediante las siguientes abreviaturas: *A*. Zur Planckschen Strahlungstheorie. Phys. Z. (1906), S. 528 ("A"). *B*. Welche Züge der Lichtquantenhypothese spielen in die Theorie der Wärmestrahlung eine wesentliche Rolle? Ann. d. Phys. *36*, 91, 1911 ("B"). *C*. Bemerkung betreffs der spezif. Wärme zweiatomiger Gase. Verh. Deutsch. phys. Ges. *15*, 451, 1913 ("C"). *D*. Een mechan. theorie der quanta. Versl. Akad. Amsterd. *22*, 586, 1913 = Proc. Amst. *16*, 591, 1913 ("D"). *E*. Zum Boltzmannschen Entropie-Wahrscheinlichkeits-Theorem. Phys. Zschr. 15, 657, 1914 ("E"). *F*. Over adiabatische veranderingen van een stelsel in verband met de theorie der quanta. *25*, 412, 1916 = Proc. Amst. *19*, 576, 1916 = Ann. d. Phys. 51, 327, 1916 ("F").

[6] Véase la referencia a *Rayleigh* en *P. Ehrenfest* (1911 "B") pág. 94.

[7] *Rayleigh*, On the pressure of vibrations. Phil. Mag. *3*, 338, 1902 = Scient. Pap. *V*, Nr. 276. *Rayleigh* remite ahí a dos ejemplos mecánicos instructivos: acortamiento infinitamente lento, 1º, de la longitud del hilo de un péndulo, y 2º, de la longitud de una cuerda, transversalmente, mediante el corrimiento de un tubo ajustado.

[8] Allí *Rayleigh* se había limitado a dar la demostración de la ley de radiación de *Boltzmann*. En el tratado "B" (1911), pág. 94, señalé que el teorema de *Rayleigh* también suministra "la deducción más simple de la ley del desplazamiento de Wien". Este tipo de deducción, muy útil para una clase, se encuentra desarrollada ampliamente en *L. Brillouin*, La théorie des Quanta (Paris, 1922), pág. 177. Véase también *J. Kunz*, Phil. Mag. 45, 300, 1923.

[9] Hasta hace poco tiempo se me había pasado por

teorema: sean excitados los modos propios de una cavidad reflectante por la presencia de una radiación arbitraria, y comprímase ahora la cavidad aproximando las paredes reflectantes de forma infinitamente lenta, y con ello crecerá (a costa del trabajo de compresión realizado contra la presión de radiación) la energía parcial de cada modo propio, y lo hará proporcionalmente a su frecuencia

$$\frac{\varepsilon_s'}{\nu_s'} = \frac{\varepsilon_s}{\nu_s} \quad . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \quad (1$$

ε_s, ε_s' es la cantidad de energía; ν_s, ν_s' la frecuencia del modo propio s'-ésimo antes y después de la compresión "adiabática".

Este teorema de *Rayleigh* contribuyó muy decisivamente a los esfuerzos por aclarar el *hecho* de que *la ley del desplazamiento* encajara tan exactamente *en la teoría de la radiación de Planck*. Permítaseme abordar esto a continuación; y es que en este punto se empezó –por cierto que inicialmente sólo en un único y peculiar caso límite[10]– a desvelar el papel que juegan los invariantes adiabáticos en general en la teoría cuántica, y también en la estadística cuántica en particular.

§*3*. La hipótesis de los grados de energía de *Planck* (ε=0, $h\nu$, $2h\nu$,...) proporcionó (1901) una fórmula de radiación que satisfacía todas las observaciones. Sin embargo, ¿eran *necesarias* una a una todas las características de esta hipótesis? Cuanto más claro se presentaba al conocimiento que en ningún caso sería fácil indicarlo con medios clásicos, más interesante se hacía para el análisis: qué características de esta hipótesis son *necesarias* para conseguir que la fórmula de radiación tenga un comportamiento *en general* aceptable, y qué características determinan sólo *particularidades* cuantitativas de ese comportamiento. Para ello, resultaba algo más cómodo no tratar la distribución de energía sobre resonadores, como *Planck*, sino la distribución de energía sobre las vibraciones propias de una cavidad reflectante, como *Rayleigh*[11]. Aquí, el empleo del teorema de *Boltzmann* de la equipartición de la energía conduce directamente –como *Rayleigh* había subrayado– a un absurdo; a la "catástrofe ultravioleta": la infinita cantidad de vibraciones propias ultravioletas de la cavidad tomaría cada una para sí la cantidad de energía κT, y por tanto en conjunto una cantidad infinita de energía. ¿Qué característica de la hipótesis de los grados de energía es ahora la que sobre todo evita esta catástrofe ultravioleta? La demostración combinatoria de *Boltzmann* de la distribución "más probable" de estados se apoya esencialmente en la estipulación: deben considerarse como "a priori equiprobables" las regiones con un volumen de igual tamaño en el espacio de las fases de las moléculas (espacio-μ); esto es, *Boltzmann* dota al espacio-μ de un "peso" igual por todas partes. El hecho de que *Boltzmann* siempre conduzca a la equipartición de la energía (cinética) está estrechamente relacionado con

---

alto un trabajo metódico especialmente interesante de *H. A. Lorentz* ("De stralings wetten van Boltzmann en Wien" Versl. Akad. Amsterd. *9*, 572, 1901 = Proc. Amst. *3*, 607, 1901) que *Rayleigh* citaba y en el que ya se da una demostración de la ley del desplazamiento que evita operar con rayos de luz y que, en su lugar, se apoya en la descomposición de Fourier del campo electromagnético. Esta demostración tampoco está construida sobre una analogía mecánica, sino realizada de forma puramente electromagnética, y eso con especial rigor.

[10] Cfr. nota al pie (31).

[11] *P. Ehrenfest*, Zur Planckschen Strahlungstheorie, Phys. Z. pág. *7*, pág. 528, 1906; *P. Debye*, Wahrscheinlichkeitsbegriff in der Theorie der Strahlung, Ann. d. Phys. *33*, 1427, 1910.

esto. Por el contrario, la hipótesis de los grados de energía de *Planck* dota a todos los puntos del espacio fásico de un resonador con un peso nulo, y solamente el punto cero ($q=p=0$) y las elipses $\varepsilon=h\nu$, $2h\nu,\ldots$ conservan un peso. Con ello, *Planck* abandona el punto de vista de Boltzmann, justamente liberando de este modo al equilibrio de la radiación de la equipartición. De la parte estadística de la teoría de *Planck* se podía inferir claramente: el crecimiento de los grados de energía con ν crecientes se encarga de la disminución de la fórmula de radiación en el ultravioleta y aleja la catástrofe ultravioleta; las vibraciones propias ultravioletas adquieren para una temperatura dada, por así decirlo, muchas menos oportunidades ("a posteriori") de abandonar el grado de energía nula que un competidor infrarrojo, cuyos requisitos son mucho más modestos[12].

§*4*. Para profundizar más en el análisis habría que fundamentar de una vez el cálculo estadístico de una distribución de pesos general ("probabilidad a priori") que abarcara la de *Boltzmann* y la de *Planck* como casos especiales[13]. Conque se designa mediante:

$$\gamma(\nu,\varepsilon)d\varepsilon \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; (2$$

la "probabilidad a priori" de que una vibración propia de frecuencia ν tenga una cantidad de energía entre ε y $\varepsilon+d\varepsilon$, y sea

$$N(\nu)d\nu=\frac{8\pi\nu^2}{c^3}d\nu \quad . \; . \; . \; . \; (3$$

la cantidad de modos propios con frecuencia entre ν y $\nu+d\nu$ para una cavidad reflectante de 1 cm[3] de volumen. Entonces se obtiene[14] para la distribución "más probable" de estados a temperatura *T*, como cantidad total de energía de esas $N(\nu)d\nu$ vibraciones propias, la siguiente expresión:

$$\rho(\nu,T)d\nu=d\nu\frac{8\pi\nu^2}{c^3}\frac{\int_0^\infty d\varepsilon\gamma(\nu,\varepsilon)e^{-\frac{\varepsilon}{\kappa T}}\varepsilon}{\int_0^\infty d\varepsilon\gamma(\nu,\varepsilon)e^{-\frac{\varepsilon}{\kappa T}}} \quad . \; . \; (4$$

La fórmula de radiación que se obtiene depende de cada elección de $\gamma(\nu,\varepsilon)$[15]. A una determinación significativamente más precisa de la forma de $\gamma(\nu,\varepsilon)$ condujo la siguiente observación[16]: la deducción mecánico-estadística de *Boltzmann* del segundo principio, esto es, su deducción de la igualdad

$$\frac{\delta Q}{T}=\frac{\delta E+\delta A}{T}=\kappa\delta\log W \quad . \; . \; (5$$

descansaba esencialmente sobre la estipulación arriba mencionada de que a todos los puntos del "espacio-μ" (espacio de fases de las moléculas) les corresponde uno y el mismo peso a priori. Pero la hipótesis de *Planck* de los grados de energía y la generalización de la elección del peso $\gamma(\nu,\varepsilon)$ rompieron esta estipulación para el "espacio-μ" (bidimensional) de las vibraciones propias, ¿cuál es la $\gamma(\nu,\varepsilon)$ más general que a pesar de todo permite que la relación de *Boltzmann* siga siendo vigente (5)? Utilizando intencionadamente el teorema de *Rayleigh* (1) se investigó *para qué elección* de $\gamma(\nu,\varepsilon)$ la entropía, esto es, el "*logaritmo de la probabilidad*" de radiación arbitraria negra o no negra permanece *invariante* al realizar una *compresión adiabática* de la cavidad reflectante, y

[12] *P. Ehrenfest* "A" (1906) §5.

[13] *P. Ehrenfest* "B" (1911), §3.

[14] Véase en el mismo sitio la ec. (18).

[15] Y a la inversa, (4) es una ecuación lineal integral para $\gamma(\nu,\varepsilon)$, caso de que $\rho(\nu,T)$ esté dada (cfr. la nota la pie 20).

[16] loc. cit. §§4, 5.

se obtuvo[17]: para que eso se satisfaga es suficiente y necesario que la *función peso* $\gamma(\nu,\varepsilon)$ contenga ε y ν sólo en la *relación* ε/ν, que permanece *invariante* en una *compresión adiabática* de la cavidad reflectante:

$$\gamma(\varepsilon,\nu)\,d\varepsilon = g(i)\,di \quad . \ . \ . \ . \ (6$$

donde se ha puesto

$$\frac{\varepsilon}{\nu} = i \quad . \ . \ . \ . \ . \ . \ (7$$

Y precisamente de esta restricción de $\gamma(\nu,\varepsilon)$ se obtiene como *consecuencia* que las fórmulas de radiación $\rho(\nu,T)$ que se obtienen con la ecuación (4) obedecen la *ley del desplazamiento de Wien*:

$$\rho(\nu,T) = \frac{8\pi\nu^2}{c^3}\frac{\nu\int_0^\infty di\, g(i)\,\mathrm{e}^{-\frac{i\nu}{\kappa T}}\varepsilon}{\int_0^\infty di\, g(i)\,\mathrm{e}^{-\frac{i\nu}{\kappa T}}} = \nu^3 f\left(\frac{\nu}{\kappa T}\right) \quad (8$$

De este modo, desde el punto de vista así tomado en consideración, la hipótesis peculiar de los grados de energía de *Planck* y la estipulación estadística subsiguiente quería decir: sólo están dotados de un peso diferente de cero –¡y permanecen como invariantes adiabáticos!– aquellos estados excitados para los que *en una compresión adiabática las magnitudes invariantes (7)* tengan uno de los valores[18]

$$i = 0, h, 2h, \ldots \quad . \ . \ . \ . \ . \ (9$$

¡Así que esta característica de la invariancia adiabática en la hipótesis de *Planck* de los grados de energía velaba en general por la paz con el segundo principio y en particular por el cumplimiento de la ley del desplazamiento!

Se escribe

$$\alpha)\quad \frac{\nu}{\kappa T} = \sigma \qquad \beta)\quad \int_0^\infty di\, g(i)\,\mathrm{e}^{-\sigma i} = Q(\sigma)$$

$$\gamma)\quad \int_0^\infty di\, g(i)\,\mathrm{e}^{-\sigma i}\, i = P(\sigma)$$

y se observa que

$\delta)$

$$\frac{P(\sigma)}{Q(\sigma)} = -\frac{\frac{d}{d\sigma}\left[P(\sigma)\right]}{Q(\sigma)} = -\frac{d}{d\sigma}\left[\log Q(\sigma)\right] ,$$

de forma que (8) proporciona la siguiente ecuación integral lineal para determinar $g(i)$:

$$\varepsilon)\qquad \int_0^\infty di\, g(i)\,\mathrm{e}^{-\sigma i} = \mathrm{e}^{-\frac{c^3}{8\pi}\int d\sigma\, f(\sigma)} \quad ,$$

en caso de que la fórmula de radiación, y por tanto $f(\sigma)$, sea por ejemplo una fórmula conocida empíricamente. De este modo, a partir de enunciados sobre el comportamiento de $\rho(\nu,T)$ se pueden conseguir enunciados sobre la función peso $g(i)$. Ante todo puede probarse[19]: la evitación de la "catástrofe ultravioleta" y la disminución suficientemente rápida de la curva de radiación para ν crecientes sólo se logra si en la elección de pesos $g(i)$ se dota al valor de energía nulo (por tanto $i=0$) con un "peso puntual", y por otro lado, a los valores de energía pequeños –respectivamente, valores de i– de la zona contigua se les dota con un peso nulo (ver la formulación exacta en loc. cit., §8,9) : sólo se consigue un decrecimiento suficiente de la curva de radiación para ν creciente si los resonadores presentan una especie de "umbral de excitación", cuya magnitud es, por lo demás, proporcional a la frecuencia del resonador. (loc. cit. pág. 110). Ecuaciones integrales del tipo (ε) o generalizaciones mediante "pesos puntuales" g_r:

[17] loc. cit. §5 y "Anhang" pág. 114. La deducción ahí dada es innecesariamente complicada.

[18] loc. cit. §13.

[19] loc. cit. §8, 9.

ξ)[20] $\sum_{r=1}^{\infty} g_r \mathrm{e}^{-\sigma i_r} + \int_0^{\infty} di\, g(i)\mathrm{e}^{-\sigma i}$ = función conocida de σ,

tal vez en el futuro jugarán en la estadística cuántica un papel destacado, si jamás se llegan a cotejar las ideas de *Bohr* sobre "cuantización difusa"[21] con el segundo principio de la teoría del calor.

§*5*. El alcance *universal* de la hipótesis cuántica de *Planck* para regiones totalmente heterogéneas de la física se hizo paulatinamente tan evidente –sobre todo mediante la influyente intervención de *Einstein*[22]–, que los planteamientos que inicialmente eran de talante predominantemente crítico de forma natural se hubieron de perfeccionar [dando en] planteamientos de tipo totalmente distinto: el hondo y maravilloso descubrimiento de *Planck* podía tenerse por confirmado para un grado de libertad que oscilara sinusoidalmente. ¿Cómo iba ahora a generalizarse su regla cuántica a sistemas que ya no oscilan sinusoidalmente y a más grados de libertad? La ponencia de *Sommerfeld* en Karlsruhe (1911)[23], las ponencias y discusiones del primer congreso Solvay (nov. 1911) y la Wolfskehlwoche de Gotinga de abril de 1913 son una buena muestra de los métodos con que se intentó abordar esta cuestión en ese lapso de tiempo.

La directriz más significativa a este respecto la proporcionó una formulación que *Planck* ya había expuesto[24] para su hipótesis en 1906: las elipses $\varepsilon = 0, h\nu, 2h\nu, \ldots$ parcelan el plano fásico del resonador en bandas elípticas cuya área ya no depende de la ν del resonador, sino de una constante universal de la naturaleza, que es el "*quantum de acción*" *h*. Así, las sucesivas elipses vendrían dadas por

$$\iint dq dp = \int p dq = nh \quad . \; . \; . \; (10$$

Debye trasladó por primera vez (1913)[25] esta regla cuántica (10) a movimientos no sinusoidales: a vibraciones para las que la fuerza se desvía un poco de la ley de *Hooke*, y cuyas líneas fásicas ya no son elipses perfectas.

§*6*. Viniendo de las investigaciones esbozadas en §4 era natural que se dejaran reformular desde otro punto de vista —el de las "transformaciones adiabáticas"— que tan exitoso se había probado en el análisis de la ley del desplazamiento. Tampoco habría de valer para sistemas cuánticos generales: para una "influencia adiabática", esto es, para una modificación de las condiciones del movimiento[26] que, comparada con la

[20] loc. cit. ec (60). Esta ecuación integral ya la manejó *B. Riemann* ("Anzahl der Primzahlen..." Ges. Werke pág. 149). Véase también *R. H. Fowler* Proc. of the Roy. Soc. A99 (1921), pág. 462, y E. Bauer Thèse, Paris, 1912 (Gauth. Villars).

[21] Véase la nota al pie (56).

[22] *A. Einstein*, Erzeug. u. Verwandl. des Lichtes. Ann. d. Phys. *17*, 132, 1905; Lichterzeug. u. absorption, Ann. d. Ph. *20*, 627, 1906; Die Plancksche Theorie der Strahlung u. die Theorie d. spezif. Wärme, Ann. d. Ph. *22*, 180, 1907; Zum gegenwärtigen Stand des Strahlungsproblems, Phys. Zschr. *10*, 185, 1909.

[23] Phys. Zschr. *12*, 1057, 1911.

[24] *M. Planck* Vorles. über d. Theorie d. Wärmestrahlung, §150.

[25] En "Vorträge über die kinetische Theorie der Materie" (Teubner 1914), pág. 27.

[26] P.e. de un campo de fuerzas o de condiciones cinemáticas eventuales. La designación "adiabática" para dichas influencias se encuentra en *H. Hertz*, Principen der Mechanik (1894) §560 y *L. Boltzmann*, Prinz. d. Mechanik Bd. *II* (1904). Debe su origen al hecho de que no sólo en las antiguas tentativas de [dar con] una interpretación

evolución de los cambios de estado internos, [tiene lugar] de manera infinitamente lenta, cada movimiento "cuánticamente permitido" ("estacionario", en la terminología de *Bohr*) del sistema *no deformado* se convierte en un movimiento "cuánticamente permitido" del sistema *deformado*. Si esta "*hipótesis adiabática*" era correcta, podía ser de ayuda sobre todo para cuantizar aquellos movimientos generales de un grado de libertad que pueden ser creados a partir de los distintos movimientos cuánticos

$$\frac{\varepsilon}{\nu} \equiv i = nh \quad \text{(cfr. (9)} \quad . \ . \ . \ (11$$

de un resonador sinusoidal mediante la influencia adiabática adecuada. Para deducir de esta manera la regla cuántica para uno de esos movimientos generales a partir de (11) bastaba con encontrar una magnitud I que α) también en esas transformaciones de movimientos sinusoidales en no sinusoidales se mantuviera "adiabáticamente invariante"[27], y que β) para movimientos sinusoidales fuera idéntica a

$$i = \frac{\varepsilon}{\nu}.$$

Para ello, se había reescrito la regla cuántica (11) para los movimientos iniciales *sinusoidales* en la forma

$$I = n\nu \qquad (n = 0, 1, 2, \ldots) \ . \ . \ (12$$

que, según β), era permitida. Y, según α), permanece *en esta forma* también para los movimientos *generales*, creados adiabáticamente a partir de los movimientos sinusoidales cuánticamente permitidos (11) y, por lo tanto, según la hipótesis adiabática, los mismos que son cuánticamente permitidos. En la búsqueda a tientas de estas I de golpe se obtuvo mucho más: un invariante adiabático para sistemas de un número arbitrario de *grados de libertad*, en los casos en que los movimientos son *periódicos* y *permanecen periódicos* durante la transformación adiabática (con periodicidad de frecuencia ν, en general variable). Para ello, sobre la "*integral de acción*" tomada sobre un periodo puede deducirse el enunciado[28]:

$$\oint 2T\,dt = \frac{2\overline{T}}{\nu} \quad . \ . \ . \ . \ . \ (13$$

es un "invariante adiabático". Como para un resonador sinusoidal el promedio temporal de la energía cinética $\overline{T}$ es igual al de la energía potencial, y por tanto $\varepsilon = 2\overline{T}$, entonces

$$\frac{2\overline{T}}{\nu} = \frac{\varepsilon}{\nu},$$

puramente mecánica (¡no estadística!) del II principio (*L. Boltzmann*: Üb. d. mechan. Bedeut. d. II. H.S. Wien. Ak. *53*, 195, 1866; zur Priorität der Auffinf. d. Bezieh. zw. II. H.S. u. Prinz. d. kleinst. Wirk.– Ann. d. Phys: *143*, 211, 1871 – cfr. Abh. Bd. I.– *R. Clausius* Ann. d. Phys. 142, 458, 1870), sino también en las "analogías monocíclicas" del II principio (*H.v. Helmholtz* (1884) Wiss. Abh. III págs. 119-202; *L. Boltzmann* (1884-1885) Wiss. Abh. III págs. 122-181; "Prinz. d. Mechan." Bd. II §51), precisamente semejantes influencias eran empleadas para representar los procesos adiabáticos de la termodinámica.

[27] Análogamente a cómo $i = \varepsilon / \nu$ permanecía invariante en la transformación adiabática *particular* de un movimiento sinusoidal ν en un movimiento sinusoidal ν'.

[28] *P. Ehrenfest* ("D" 1913). La ec. (13) se obtenía como consecuencia directa de un teorema variacional que *Boltzmann* y *Clausius* habían deducido en la generalización del "Principio de la acción variante" y que habían aplicado a la analogía mecánica del II principio. Véase *Boltzmann* Mechanik Bd. II § 48 y el trabajo citado en la nota al pie 26).

así que el invariante adiabático (13) satisface la susodicha condición β). Por consiguiente, (12) toma la forma

$$I \equiv \frac{2\overline{T}}{\nu} = nh \quad (n=0,1,2,\ldots) \quad . \quad . \quad (14$$

o también

$$I \equiv \oint pdq = nh \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (15$$

y para sistemas de un grado de libertad rige:

$$\int 2T\,dt = \int p\dot{q}\,dt = \int pdq \quad .$$

Por lo tanto, de la hipótesis adiabática se sigue que: la regla cuántica de *Planck* (10) para *movimientos sinusoidales* también es la regla cuántica para todos los *movimientos generales de un grado de libertad* que puedan crearse adiabáticamente a partir de los primeros.

La aplicación a casos muy simples ya avanzó, por lo demás, dificultades inherentes[29]. Se trataron, por ejemplo, de determinar las condiciones cuánticas para el movimiento de rotación de una molécula rígida[30] que puede girar *libre de fuerzas* alrededor de un eje fijo. Para empezar, podía considerarse un sistema algo más general: un dipolo rígido que rota alrededor de un eje fijo inmerso en un *campo orientador*. Dependiendo de si se elige el producto de *D*, momento dipolar, por la intensidad del campo, suficientemente grande o suficientemente pequeño, se está cerca de uno de los dos casos límite. Péndulo oscilante sinusoidal (para el que las condiciones cuánticas ya eran conocidas) y el "rotor libre de fuerzas" (para el que las condiciones cuánticas habían de ser deducidas). Se parte de un valor muy grande de *D*, por ejemplo, de la pendulación sinusoidal "cuánticamente permitida" $\varepsilon/\nu = 5h$, y se pasa, mediante una disminución infinitamente lenta de *D*, primero a pendulaciones *no sinusoidales* de amplitud finita, y de hecho ya se trata de una transformación adiabática. Al seguir disminuyendo *D*, la pendulación se acerca al movimiento *asintótico* que representa la frontera entre las pendulaciones y los *movimientos de rotación*. Un proceso *adiabático* a través de este movimiento límite es sin embargo imposible, dado que al acercarse a él, el periodo crece ilimitadamente y por tanto ya no puede cumplirse la condición de que la modificación de *D* ocurra [de manera] "infinitamente lenta, en comparación con los cambios de estado internos del sistema".

§7. La idea de los invariantes adiabáticos prueba su eficacia, por lo demás, no sólo en la *determinación* los movimientos cuánticos, sino también en la cuestión de sus "*pesos*" ("probabilidades a priori"). Es decir, que permite extender el resultado referente a la función peso $\gamma(\nu,\varepsilon)$, que fue deducido mediante el análisis de la ley del desplazamiento sólo para movimientos sinusoidales –véase ecuación (6)–, a movimientos generales[31]. Para que la relación de *Boltzmann*,

[29] *P. Ehrenfest* (1913 "D") y (1916 "F"). Cfr. con lo dicho aquí y con el ejemplo del final de §8 las investigaciones más avanzadas de *Bohr* que están citadas en las notas al pie 46, 49 y 54.

[30] *P. Ehrenfest* (1913 "C" y "D"). La hipótesis a título de ensayo de *H. A. Lorentz* en el Congreso Solvay (1911), pág. 477 y *N. Bjerrum* Nernst-Festschrift (Halle 1912), requieren alguna pequeña variación y una fundamentación más detallada.

[31] *P. Ehrenfest* (1914 "E"). Sea por lo demás señalada una propiedad peculiar de la cavidad radiante que *en general no* poseen los "estados más probables" de otros sistemas: en compresiones adiabáticas siempre se encuentra en estados "más probables" (o sea, permanece "negra"), independientemente de si se posibilita un intercambio de energía entre los diferentes grados de libertad de la cavidad –mediante una "partícula

$$\frac{\delta Q}{T} \equiv \frac{\delta E + \delta A}{T} \kappa = \delta \log W \quad , (16$$

sea válida, es suficiente y necesario[32] que la *asignación de pesos del "espacio-μ" sea adiabáticamente invariante*.

Ejemplo: dese por establecido que para movimientos *sinusoidales* 1) sólo los movimientos (9)=(12) poseen un peso diferente de cero, y eso de forma que 2) todos los grados cuánticos $n=0,1,2,\ldots$ tienen uno y el mismo peso, pues este enunciado se traslada tal cual a todos los movimientos *generales* que pueden crearse adiabáticamente a partir de ellos.

§*8*. En los años 1915 y 1916, *Wm. Wilson*, *Planck*, *Sommerfeld*, *Epstein* y *Schwarzschild* desarrollaron, tras el impulso de la teoría atómica de *Bohr*, las reglas cuánticas para una clase muy general con varios (s) grados de libertad; a saber, para los movimientos de los sistemas "multiperiódicos" de "grado de periodicidad" $u \leq s$[33], esto es, movimientos que se pueden descomponer en series de u términos de oscilaciones armónicas; así que, para éstos, las coordenadas cartesianas de los puntos del sistema son expresables mediante series de Fourier en la forma:

$$\xi = \sum C_{\tau_1 \ldots \tau_u} \cos 2\pi([\tau_1 \omega_1 + \ldots \\ \ldots + \tau_u \omega_u]t + \gamma_{\tau_1 \ldots \tau_u}) \quad . (17$$

Ante cada nueva generalización de las reglas cuánticas naturalmente surge la cuestión: ¿está en contradicción o de acuerdo con la hipótesis adiabática? Para empezar, ahora se puede mostrar[34]: en la regla cuántica que *Sommerfeld* había dado para el momento "radial" y "azimutal" de un *movimiento de fuerza central*:

$$\int_{\leftrightarrow} p_r dr = n_1 h \quad . \; . \; . \; . \; . \; (18a$$

$$\int_0^{2\pi} p_\varphi d\varphi = 2\pi p_\varphi = n_2 h \quad . \; . \; . \; (18b$$

los términos de la izquierda eran de hecho invariantes en transformaciones adiabáticas de la forma $f(r)$ de esta fuerza central. También aquí aparecieron ya de manera acentuada las dificultades con las que en general se tropieza si se intenta pasar adiabáticamente por una "degeneración" del sistema[35].

Ejemplo[36]: a partir de un movimiento *anisótropo de Lissajous* de un punto másico en un campo potencial

$$\Phi = \frac{1}{2}\left(\nu_1^2 x_1^2 + \nu_2^2 x_2^2\right)$$

con las reglas de cuantización conocidas

$$\frac{\varepsilon_1}{\nu_1} = n_1 h \;, \frac{\varepsilon_2}{\nu_2} = n_2 h$$

se llega, mediante un cambio infinitamente lento de los parámetros ν_1, ν_2, a la "degeneración" $\nu_1 = \nu_2 = \nu$ con el campo isótropo *central* de fuerzas elásticas

$$\Phi = \frac{\nu}{2}\left(x_1^2 + x_2^2\right) = \frac{\nu r^2}{2} \quad ,$$

y después, mediante otra deformación infinitamente lenta, a un campo central de fuerzas

de carbón" dentro de ella– o no. Véase *P. Ehrenfest* (1913 "D" §4) y (1916 "F" §8 Obs. B).

[32] En caso de que la molécula posea más grados de libertad, también tendrá más restricciones para la necesidad.

[33] Aquí, la terminología escogida se corresponde con *Bohr* ("Grundpostul.") §§2, 3.

[34] *P. Ehrenfest* (1916 "F") §7.

[35] Compárense para ello las investigaciones de *Bohr* citadas en las notas al pie (54, 55).

[36] *P. Ehrenfest* (1916 "F") §9.

general $\Phi = f(r)$. Pero por esta ruta se llegaría mayormente a movimientos de fuerzas centrales que violan la regla cuántica (18b) para el momento angular. En caso de que ν_1 y ν_2 sean prácticamente iguales, el movimiento tiene lugar en una figura de Lissajous que consiste en un rectángulo de lados x_1 y x_2 densamente cubierto, y en el que el momento angular oscila de forma extraordinariamente lenta entre cero (movimiento casi exactamente a lo largo de una diagonal del rectángulo) y ciertos valores positivos y negativos (movimiento a lo largo de la mayor parte de la superficie de la elipse que está inscrita en el rectángulo). Y esta extraña "suspensión" infinitamente lenta, hace que cuando más cerca está la isotropía $\nu_1 = \nu_2$, más indeterminado sea con qué valor del momento angular se llega a la isotropía. Pero este valor aleatorio ya se obtiene después mediante el paso a una $\Phi = f(r)$ general.

§*9.* La suposición[37] de que también en la regla cuántica de *Epstein*

$$\int p_1 q_1 = n_1 h, \ldots \int p_s dq_s = n_s h \quad . \quad . \quad (19$$

para sistemas con s coordenadas "separables" $q_1, \ldots q_s$, los términos de la izquierda son invariantes adiabáticos ya requería, para su demostración, métodos matemáticos complicados. Esta demostración la consiguió *J. Burgers*[38], que al mismo tiempo mostró: los "momentos conjugados" $I_1, I_2, \ldots, I_u$ de las variables angulares (*Bohr*: "variables uniformizantes" [*uniformisierenden*]):

$$w_r = \omega_r t + \delta_r \quad (r = 1, 2 \ldots, u) \quad . \quad . \quad (20$$

de un sistema "multiperiódico" (ec. 17) siempre pueden elegirse de manera que sean invariantes adiabáticos[39], y esta elección *determina* la estipulación de la regla cuántica de *Schwarzschild*:

$$I_1 = n_1 h, \ldots, \; I_u = n_u h \quad . \quad . \quad . \quad (21$$

y esta estipulación está entonces en armonía con la hipótesis adiabática.

Aquí surgen de forma más general las dificultades que pueden aparecer al intentar llevar a cabo un proceso adiabático a través de una degeneración.

§*10.* La teoría de las transformaciones adiabáticas experimentó un aumento de claridad y adquirió una profundidad absolutamente extraordinaria gracias al extenso trabajo de *Bohr* de 1918[40] y gracias al trabajo que ha publicado recientemente (1922) [*sic*; es de 1923] sobre los postulados fundamentales de la teoría cuántica[41].

Ya en el año 1913 –en la parte III de su memorable trabajo "Sobre la constitución de los átomos y las moléculas", *Bohr* se había servido de una transformación adiabática[42]: imaginó una molécula de hidrógeno como originada por el acercamiento paulatino de dos átomos neutros, y trató este proceso, que debía efectuarse muy lentamente en comparación con la revolución de los electrones, con arreglo a la mecánica clásica (análogamente: H+He, He+He). Y en un trabajo que en 1916 ya estaba en pruebas de imprenta,

---

[37] *P. Ehrenfest* (1916 "F" Schlußbemerkung)

[38] *J. Burgers*. Adiabat. Invarianten bij mechan. Systemen I, II, III Versl. Akad. Amsterd. *25* (1917), S. 849, 918, 1055 = Proc. Amsterd. *20* (1917), 149, 158, 163.= Ann. d. Ph. *52* (1917), 195. *J. Burgers*, Het atoommodel van Rutherford-Bohr (Dissert. Leiden 1918). Hoofdst. VI. – *G. Krutkow*, Bijdrage tot de theorie der adiabat. Invar. Versl. Akad. Amsterd. *27* (1918), 908= Proc. Amst. *21* (1918), 1112.

[39] *J. Burgers* 1c. III. Cfr. con esto *N. Bohr* ("Grundpostul.") §2 "Beding. VII" y notal al pie 2 en la pág. 131.

[40] *N. Bohr*, "Qu. d. L."

[41] *N. Bohr*, "Grundpostul.".

[42] *N. Bohr*, "Abhandl. über Atombau". Vieweg 1921, Abh. III, §4.

pero que no fue publicado hasta 1921[43], *Bohr* utilizó la invariancia adiabática de

$$\frac{2T}{\nu},$$

probada por mí para sistemas periódicos, para el tratamiento de una serie de cuestiones concretas muy interesantes. En particular, quisiera resaltar la valiosa observación sobre la reorganización de los movimientos de los electrones en el caso de las transformaciones radiactivas que liberan rayos γ[44]. También aquí, *Bohr* extiende la prueba de la invariancia adiabática de

$$\frac{2T}{\nu}$$

al caso en que hay un cambio relativista de masa[45] y dilucida un poco la dificultad mentada en §6 sobre el péndulo voltereteado[46].

En primer lugar, *Bohr* prefirió la designación "Principio de transformabilidad mecánica"[47] antes que la más escueta "Principio adiabático". Con ello, ante todo había de prevenir del posible malentendido de que se tratara más bien de un principio termodinámico-estadístico[48]. Además, mediante esta denominación queda resaltado el hecho de que según este principio *los sistemas cuánticos reaccionan quasi-clásicamente bajo ciertas circunstancias*, esto es, *como si* obedecieran la mecánica clásica si se les somete a influencias externas suficientemente suaves, pacientes y cuidadosas, precisamente las "adiabáticas"; pero éstos, por otro lado, *pueden* enseñar sus garras cuánticas y (en general) *deben* enseñarlas, tan pronto como la influencia ya no sea lo suficientemente paciente y cuidadosa. Y *Bohr* nos muestra[49] que este último caso se presenta tan pronto como, mediante un cambio también lento de las condiciones del movimiento –p.e., del campo de fuerzas externo–, se sale de una "degeneración" con un determinado "grado de periodicidad" u y se pasa a una degeneración menor con un mayor grado de periodicidad u': la representación de Fourier (17) del movimiento del sistema que inicialmente se hacía con u variables (ángulo) uniformizantes [*uniformisierende*] $W_1, W_2, \ldots W_u$ (cfr. ec. 20) ahora requiere más variables ángulo $W_{u+1}, \ldots, W_{u'}$ cuyas velocidades de variación, $\omega_{u+1}, \ldots, \omega_{u'}$ son extraordinariamente pequeñas en el entorno cercano a la degeneración. Así que el nuevo grado de periodicidad sobrevenido aparece inicialmente como una vibración infinitamente lenta[50], de forma que es imposible variar el campo externo de fuerzas –en el sentido del principio adiabático– de forma infinitamente lenta comparada con los movimientos internos del sistema. Por consiguiente, *Bohr*[51] exige que en estos casos, en general, el sistema no reaccione quasi-clásicamente sino que se ajuste de manera "*inmecánica*" a las condiciones cuánticas

$$I_{u+1} = n_{u+1}h \ , \ I_{u+2} = n_{u+2}h \ , \ I_{u'} = n_{u'}h$$

que traen consigo las nuevas vibraciones, que surgen lentamente, correspondientes a las nuevas variables ángulo $w_{u+1}, w_{u+2}, \ldots, w_{u'}$.

[43] *N. Bohr*, "Abh. X", §1.

[44] *Ibid.*, pág. 131.

[45] Págs. 131, 132.

[46] Nota al pie 3), pág. 127.

[47] *N. Bohr*, "Qu. d. L.", pág. 9. *N. Bohr*, "Geleitwort", pág. XIII.

[48] *N. Bohr*, "Qu. d. L.", pág. 9, nota al pie. Sin embargo, en su último trabajo, *Bohr* acepta la denominación más breve de "Principio adiabático". Véase *N. Bohr*, "Grundpostul.", pág. 131, nota al pie 1.

[49] *N. Bohr*, "Qu. d. L.", pág. 29.

[50] Cfr. con el "ejemplo" al final de §8.

[51] N. Bohr, "Q. d. L.", pág. 31; además "Geleitwort", págs. XV-XVI, y "Grundpostul.", pág. 132 y pág. 146.

Con esto, *Bohr* dio un paso de cuya trascendencia para el posterior desarrollo de la teoría cuántica sólo nos podremos hacer una idea, en todo su alcance, en el futuro. ¡*Bohr* establece un contacto prometedor entre el principio adiabático y el principio de correspondencia[52]! Y así, *Bohr* se inspira en su principio de correspondencia cuando, con insistencia y saliendo finalmente victorioso contra otras opiniones, defiende la interpretación de que el número de condiciones cuánticas de un sistema no es siempre exactamente igual al número de sus grados de libertad (s), sino siempre igual a su grado de periodicidad (u)[53]. De este modo, al salir de manera infinitamente lenta de una degeneración, aparecen, conforme al espíritu del principio de correspondencia, simultáneamente con las nuevas vibraciones lentas, también los nuevos números cuánticos $n_{u+1}, n_{u+2}, \ldots, n_{u'}$, que designan los cambios en el proceso de transición que precisamente "corresponden" a cada nueva oscilación.

§*11.* Las ideas revolucionarias aquí bosquejadas, *Bohr* las ha desarrollado[54] con toda generalidad con ayuda del cálculo de perturbaciones y las ha aplicado tanto a importantes ejemplos de degeneración[55], como a los problemas de la "*invariancia adiabática del peso*[56] *estadístico*"[57] aludidos arriba en §4 y §7.

Estos tratamientos pertenecen –¡sería una impertinencia distorsionar semejante opinión!– a lo más profundo y al mismo tiempo bello que después de todo poseemos hasta ahora sobre los fundamentos de la teoría cuántica. Y *Bohr* ya nos deja entrever cómo la ruta conducirá en lo que sigue hacia un "*principio de existencia y permanencia de los números cuánticos*" cuya validez ya no tiene que estar supeditada a la limitación de que *todos* los movimientos del sistema considerado sean "multiperiódicos".

[52] N. Bohr, "Geleitwort", pág. XVI arriba; "Grundpostul.", pág. 146 arriba.

[53] *N. Bohr*, "Q. d. L.", pág. 23 nota al pie, 26-27, 88. 105, 119; "Geleitwort.", pág. XVI; "Grundpostul.", pág. 120 ec. (A), 127, 145-146.

[54] Véase especialmente *N. Bohr,* "Q. d. L.", págs. 29-33, 58-88 (!): "Grundpostul.", págs. 123-135.

[55] *N. Bohr*, "Q. d. L.", págs. 101, 110, 119; "Grundpostul.", pág. 149 nota al pie sobre de la "cuantización espacial en el asombroso experimento de *O. Stern* y *W. Gerlach*".

[56] *N. Bohr*, "Q. d. L", págs. 11, 34-37, 107 (¡¡nota al pie!!), 133 (¡¡nota al pie!!); "Grundpostul.", págs. 135-137, 138 (¡!). Merecen especial atención las observaciones de *Bohr* relativas a los pesos en los casos de degeneración y relativas a la imposibilidad esencial de aquellos movimientos estacionarios que pueden transformarse adiabáticamente en aquellos movimientos para los que se ha estipulado que poseen un *peso nulo* —véanse los lugares señalados (!!)—. *Bohr* ha simplificado –véase "Grundpostul.", pág. 136, nota al pie– mi demostración de la "invar. adiab. d. l. pesos" (1914 "E"), restringiéndola desde un principio a estados estacionarios *discretos*. Pero las ideas de *Bohr* sobre la *estipulación no totalmente precisa de los movimientos estacionarios* ("Q. d. L.", págs. 69, 70, 85, 139, 140; "Geleitwort", págs. XVI-XVII (!!); "Grundpostul.", págs. 127, abajo, 134, 151-152) quizá hace necesario un retorno ocasional a mi tratamiento más minucioso de las distribuciones de pesos *continuas*.

[57] Obsérvese el interesante aprovechamiento de *Bohr* de las transformaciones adiabáticas para determinar el concepto de diferencia de energía entre diferentes movimientos estacionarios "Q. d. L.", pág. 10; "Grundpost.", pág. 133.

Apéndice II

CRONOLOGÍA

Se ofrece en este apéndice una relación cronológica sinóptica de los principales hechos, de entre los susceptibles de ser claramente datados, que de uno u otro modo se han mencionado en la tesis. Su función no es otra que la de servir de apoyo al lector para situar rápidamente en el tiempo episodios a los que aludo y, que por no caer en repeticiones farragosas, no siempre he acompañado de su coordenada temporal. No se trata pues de una cronología exhaustiva —si es que tiene sentido plantear tal cosa—, sino más bien de una guía de lectura. Que nadie espere encontrar tampoco todos los hechos citados en la tesis. Por otro lado, he incluido algunos datos antes ni tan siquiera mencionados —especial, pero no únicamente, de la década de los veinte—, pero que quizá puedan ser de utilidad.

En la primera columna —después de la correspondiente a los años— he incluido lo más directamente relacionado con la hipótesis adiabática. O sea, algunos datos de lo que comúnmente se llama 'vida y obra', en este caso, de Ehrenfest, también —en menor medida— de Bohr y, cómo no, algún que otro episodio en el que aparecen Einstein, Burgers o Krutkow. En la segunda columna, la de la derecha, se reseñan hechos de carácter más general, pero que de uno u otro modo tienen algo ver con esta historia. El lector hallará mezclados ahí acontecimientos del campo de la ciencia —entre los que ganan por mayoría abrumadora los atribuibles a investigaciones físicas— y sucesos de otra índole, de los que sólo he citado los más sonados, como la Revolución Rusa o la Primera Guerra Mundial.

Las citas bibliográficas que aparecen son las que han ido saliendo a lo largo de la tesis, sin que haya introducido ninguna nueva para completar expresamente este apéndice. De ahí la descompensación de que en este sentido adolece. Muchas de las fechas de publicación de trabajos no directamente relacionados con la hipótesis adiabática —en general sólo precisadas hasta el mes— están sacadas de la bibliografía del primer volumen de la obra enciclopédica de Jagdish Mehra y Helmut Rechenberg[1].

Vaya por delante, pues, que esta cronología no es un resumen de 'lo que pasó', sino una guía de lectura de esta tesis. Nada más y —espero— nada menos.

[1] MEHRA & RECHENBERG (1982), vol. 1.

1880 /1902

El 18 de enero de 1880 nace en Viena EHRENFEST, en el seno de una familia de origen judío, aunque no muy practicante.

El 7 de octubre de 1885, en Copenhague, nace Niels BOHR.

En los años 1899, 1900 y 1901 EHRENFEST cursa estudios universitarios en el Instituto de Tecnología de Viena, especialmente centrados en química. También siguió algunos cursos en la Universidad de Viena. En particular, asiste a un curso de BOLTZMANN sobre la teoría mecánica del calor. En esos días traba amistad con tres estudiantes de matemáticas: TIETZE, HAHN y HERGLOTZ.

En noviembre de 1901 EHRENFEST viaja a Gotinga –donde residirá durante un año y medio– para completar sus estudios. Allí tiene como profesores, entre otros, al físico STARK y a los matemáticos F.KLEIN y HILBERT. Allí conoce a la estudiante rusa Tatiana Alexeyevna AFANASSJEWA. De esta época en Gotinga datan las primeras anotaciones que aparecen en sus cuadernos de notas.

En 1895 RÖNTGEN da a conocer los rayos X.

De 1896 datan las primeras observaciones de BECQUEREL del fenómeno de la radiactividad (natural).

En 1897 THOMSON mide por primera vez la relación entre la carga y la masa del electrón.

En 1898 RUTHERFORD presenta en sociedad los rayos α y los rayos β.

PLANCK presenta a finales de 1900 la ley de radiación que pronto llevaría su nombre. En su deducción introduce lo que más tarde se conocerá como hipótesis cuántica [PLANCK (1900c y 1900d)].

1903

Junto a su amigo RITZ, EHRENFEST pasa unos meses en Leiden, en primavera. Allí, ambos asisten a unas lecciones impartidas por LORENTZ que les introducen en la problemática de la radiación del cuerpo negro.

Primera publicación científica de EHRENFEST. Versa sobre la teoría cinética de los gases. La presenta BOLTZMANN en julio ante la Real Academia de Ciencias de Viena.

1904

En junio EHRENFEST obtiene el doctorado por la Universidad de Viena, con una tesis tutelada por BOLTZMANN, que lleva por título “El movimiento de cuerpos rígidos en fluidos y la mecánica de Hertz”. Nunca llegará a aparecer como publicación.

El 21 de diciembre, Paul y Tatiana se casan. Para poder hacerlo de acuerdo a la ley austro-húngara, al ser judío él y cristiana ortodoxa ella, ambos han de apostatar.

De marzo data el modelo atómico de THOMSON, en el que ya intervienen los electrones.

1905 *En octubre nace la primera hija del matrimonio Ehrenfest, Tatiana (Tanitschka). Ni a ella ni a los hijos venideros sus padres los enviarán a la escuela. Ellos mismos —con ayuda de alguna institutriz— se encargarán de instruirlos.*

En noviembre, BOLTZMANN presenta en la Academia de Ciencias de Viena el trabajo de EHRENFEST titulado "Sobre las suposiciones físicas de la teoría de Planck de los procesos radiativos irreversibles" [EHRENFEST (1905)].

En enero estalla la Primera Revolución Rusa. El soviet de San Petersburgo (presidido por Trotsky) desempeñó un papel clave en el desarrollo de estos acontecimientos.

EINSTEIN publica en junio un trabajo en el que propone un punto de vista heurístico para dar razón de algunos fenómenos relacionados con la emisión y absorción de luz. Es aquí donde introduce la hipótesis de los quanta de energía [EINSTEIN (1905)]. *También aparece durante este año otros dos artículos germinales de Einstein, uno sobre relatividad (especial) y otro sobre movimiento browniano.*

1906 *Aparece el primer trabajo publicado conjuntamente por Paul y Tatiana: "Observación sobre la teoría del aumento de entropía en la «mecánica estadística» de W. Gibbs".*

En julio, EHRENFEST publica en Physikalische Zeitschrift *el artículo "Sobre la teoría de la radiación de Planck"* [EHRENFEST (1906b)]. *En el mismo número plantea, en otro artículo, una objeción a un trabajo de JEANS* [EHRENFEST (1906a) y JEANS (1905)]. *Tras la aparición de la respuesta de JEANS, EHRENFEST remite una nueva nota* [JEANS (1906) y EHRENFEST (1906c)].

A comienzos de setiembre, los Ehrenfest se mudan de Viena a Gotinga.

En mayo EINSTEIN denuncia, por primera vez, la necesaria implicación que se da entre la ley de radiación de Rayleigh-Jeans y las teorías ordinarias [EINSTEIN (1906b)].

En verano PLANCK publica Vorlesungen über die Theorie der Wärmestrahlung [PLANCK (1906)].

El 6 de setiembre BOLTZMANN se suicida.

1907 *Paul y Tatiana proponen el "modelo de urnas", para ilustrar cómo las leyes de la probabilidad pueden hacer compatible la reversibilidad de la mecánica clásica con la tendencia hacia el equilibrio postulada por la termodinámica. El título del trabajo es "Sobre dos conocidas objeciones contra el teorema H de Boltzmann".*

A finales de año, los Ehrenfest se trasladan a San Petersburgo, en busca de una posición académica, animados por las expectativas creadas tras la revolución de 1905.

En el primer número del año de Annalen der Physik *EINSTEIN utiliza la hipótesis cuántica en un cálculo del calor específico de un sólido* [EINSTEIN (1907a)].

1908 /1910 *En San Petersburgo EHRENFEST estrecha su amistad con JOFFÉ, a quien había conocido en Munich pocos años antes.*

Se celebran, en casa de los Ehrenfest, reuniones regulares para comentar y discutir temas de la física del momento. Llega a crearse una especie

LORENTZ, en un congreso celebrado en Roma en abril de 1908, demuestra de forma contundente que las teorías vigentes no pueden proporcionar una ley de radiación diferente de la de Rayleigh-Jeans. Tras algún titubeo, el eminente físico se irá posicionando poco a poco a favor de las —por entonces poco definidas— tesis cuánticas.

de nueva escuela extraoficial de física teórica. En virtud de ello, algunos historiadores reconocen en EHRENFEST *a uno de los padres de la —a la sazón, futura— física soviética.*

EHRENFEST *es invitado a dar un curso sobre las ecuaciones diferenciales de la física en el Instituto Politécnico de San Petersburgo. Es el único trabajo que los Ehrenfest consiguen en Rusia, a pesar de que Paul superó el examen necesario para optar a profesor universitario.*

En julio de 1910 nace Galinka, la segunda hija de los Ehrenfest.

En setiembre de 1909 EINSTEIN *sugiere que la radiación presenta propiedades tanto corpusculares como ondulatorias, y , por lo tanto, éstas no deberían considerarse incompatibles entre sí* [EINSTEIN (1909)].

1911 *Ante la desfavorable evolución de la política universitaria para la contratación de nuevo personal académico,* EHRENFEST *envía multitud de cartas a colegas afincados en diversos puntos de Europa con el objetivo de encontrar una posición académica.*

En junio, EHRENFEST *envía a* Annalen der Physik *la monografía "¿Qué características de la hipótesis de los quanta de luz tienen un papel esencial en la teoría de la radiación térmica?", que se publica en el número de octubre* [EHRENFEST (1911)].

En diciembre, en la prestigiosa Encyklopädie der mathematischen Wissenschaften *aparece el extenso artículo de Paul y Tatiana "Los fundamentos conceptuales del método estadístico en la mecánica"* [EHRENFEST & EHRENFEST (1912)].

RUTHERFORD *presenta el modelo atómico planetario, con núcleo y electrones.*

Del 30 de octubre al 3 de noviembre se celebra en Bruselas el primer congreso Solvay: La théorie du rayonnement et les quanta [LANGEVIN & DE BROGLIE (1912)] (EHRENFEST no es invitado).

1912 *Justo antes de acabar 1911,* EHRENFEST *emprende un viaje por varias ciudades centroeuropeas (Zurich, Berlín, Munich, Praga, Viena, ...) para encontrar una plaza de profesor. Durante el viaje intercambia puntos de vista con muchos de sus colegas, especialmente sobre los temas que había tratado en sus anteriores –y, al parecer, poco o mal leídas– publicaciones. Entre otros, visita a* PLANCK *en Berlín, a* SOMMERFELD *en Munich y a su amigo* HERGLOTZ *en Leipzig. Conoce a* EINSTEIN *en Praga.*

En octubre la familia Ehrenfest se traslada a Leiden, al haber sido elegido EHRENFEST *sucesor de* LORENTZ *ante la inminente jubilación de éste. Fue el propio* LORENTZ *quien lo eligió. El 4 de diciembre* EHRENFEST *dictó su lección inaugural.*

En enero POINCARÉ *publica una nota en* Comptes Rendus *de la Academia de Ciencias de París en la que anuncia una demostración de la necesidad de la cuantización* (la presentó en la sesión del 4 de diciembre de 1911). *Expone más detalladamente su descubrimiento en el trabajo* Sur la théorie des quanta, *en el número de enero de* Journal de Physique [POINCARÉ (1911 y 1912)].

En abril, VON LAUE, KNIPPING *y* FRIEDRICH *llevan a cabo los primeros experimentos de difracción de rayos X.*

En enero y en mayo se reciben en Annalen der Physik *dos manuscritos de* EINSTEIN *en los que éste relaciona la ley del efecto fotoquímico* *con la teoría cuántica* [EINSTEIN (1912a y 1912b)].

DEBYE (en noviembre), y BORN y VON KÁRMÁN (en abril) refinan, independientemente el primero de los segundos y con métodos distintos, la aplicación de la hipótesis cuántica de EINSTEIN al cálculo del calor específico de los sólidos.

1913

En Leiden, los Ehrenfest establecen la celebración de unos coloquios semanales. Paul inaugura en la Universidad una sala de lectura especializada en ciencias físicas, la Bosscha Leeskamer.

En abril EHRENFEST asiste en Gotinga a las Conferencias Wolfskehl, cuyas actas, publicadas en 1914, llevan por título: "Ponencias sobre la teoría cinética de la materia y de la electricidad" [PLANCK *et al.* (1914)].

El 27 de mayo se recibe en la Sociedad Alemana de Física el manuscrito "Observación respecto al calor específico de los gases diatómicos" [EHRENFEST (1913a)].

Los Ehrenfest pasan, en verano, cerca de un mes junto a EINSTEIN, en Zurich.

En la reunión del 29 de noviembre Paul presenta en la Academia de Amsterdam el trabajo "A mechanical theorem of Boltzmann and its relation to the energy quanta" [EHRENFEST (1913b)].

El 5 de enero se recibe en Annalen der Physik *el manuscrito del artículo de EINSTEIN y STERN titulado "Algunos argumentos para la aceptación de una agitación molecular en el cero absoluto"* [EINSTEIN & STERN (1913)].

BOHR publica la trilogía en la que presenta su modelo atómico, mediante el que logra deducir la posición de las líneas del espectro del hidrógeno [BOHR (1913)].

Se celebra, del 27 al 31 de octubre, en Bruselas, el segundo congreso Solvay: La structure de la matière [GOLDSCHMIDT *et al.* (1921)]. *EHRENFEST tampoco asiste. EINSTEIN sí, y allí se retracta de su anterior pronunciamiento a favor de un "punto cero de energía".*

En diciembre se publica un trabajo de MOSELEY sobre rayos X que parece confirmar la verosimilitud del modelo de Bohr.

1914

A principios de año KRUTKOW mantiene una controversia con WOLFKE, en las páginas de Physikalische Zeitschrift, *en torno a la manera en que deben contarse los quanta* [KRUTKOW (1914a y 1914b) y WOLFKE (1914a y 1914b)].

En marzo EINSTEIN visita Leiden por primera vez.

El 18 de mayo se recibe en la redacción de Physikalische Zeitschrift *el manuscrito "Sobre el teorema de Boltzmann de la entropía y la probabilidad. I"* [EHRENFEST (1914)].

A finales de mayo EHRENFEST visita a EINSTEIN en Berlín.

El 1 de agosto estalla la Primera Guerra Mundial. En octubre aparece el "Llamamiento al mundo civilizado". Lo firmaron 93 prestigiosos intelectuales alemanes (entre ellos RÖNTGEN, NERNST, KLEIN, WIEN y PLANCK) por lo que también se conoce como el "Manifiesto de los 93". En él, entre otros puntos, se justifican las actuaciones militares alemanas.

En un artículo titulado "Contribución a la teoría cuántica", que leyó el 24 de julio en la Sociedad Alemana de Física, EINSTEIN bautiza y hace —mal— uso de la "hipótesis adiabática de Paul EHRENFEST".
El 31 de octubre EHRENFEST presenta conjuntamente con KAMERLINGH-ONNES el trabajo "Simplified deduction of the formula from the theory of combinations which Planck uses as the basis of his radiation theory" [EHRENFEST & KAMERLINGH-ONNES (1914)].

PLANCK le pide a EHRENFEST, por carta, explicaciones sobre su reciente utilización de quanta de magnitud $h\,\nu/2$.

1915 *En mayo nace Paul Ehrenfest hijo (Pavlik).*

Aparecen, independientemente unas de otras, las primeras reglas de cuantización, obra de PLANCK, WILSON e ISHIWARA [PLANCK (1915c), WILSON (1915) e ISHIWARA (1915)].

1916 *En marzo BOHR retira de la imprenta, tras leer los nuevos trabajos de SOMMERFELD, el artículo "On the application of the quantum theory to periodic systems". En él hace uso del teorema mecánico que EHRENFEST había rescatado para la teoría cuántica* [BOHR(1916)].

En abril/mayo EHRENFEST escribe una carta a SOMMERFELD sobre la hipótesis adiabática, y su buena correspondencia con las reglas de cuantización del físico alemán.

El 24 de junio EHRENFEST lee ante los académicos de Amsterdam el trabajo en que formula por vez primera la hipótesis adiabática: "On adiabatic changes of a system in connection with the quantum theory" [EHRENFEST (1916a)].

En diciembre (y enero del año siguiente) BURGERS finaliza su trilogía sobre la invariancia adiabática de las integrales fásicas [BURGERS (1917a, 1917b y 1917c)].

El 20 de marzo se recibe en Annalen der Physik *la primera exposición escrita de la relatividad general de EINSTEIN: "Los fundamentos de la teoría de la relatividad general".*

Entre 1915 y 1916 SOMMERFELD justifica —más que sus predecesores— las reglas de cuantización, y las aplica satisfactoriamente al cálculo de la estructura fina de las líneas espectrales del hidrógeno. En los trabajos publicados en Annalen *en setiembre y octubre* [SOMMERFELD (1916a)], *incorpora los refinamientos de EPSTEIN y SCHWARZSCHILD* [EPSTEIN (1916a y 1916b) y SCHWARZSCHILD (1916)].

En verano, EINSTEIN deduce la ley de radiación de PLANCK introduciendo, entre otras novedades, los conceptos de 'probabilidad de transición' y 'emisión inducida'. Dota de momento a los quanta de luz [EINSTEIN (1916a y 1916b)].

1917 *Es más que probable que en verano KRAMERS enviara a EHRENFEST un manuscrito sobre la demostración de BURGERS de la invariancia de las integrales fásicas. Nunca llegará a publicarse.*

En abril se recibe en Annalen *un trabajo de SOMMERFELD donde usa la hipótesis adiabática.*

Estalla en Rusia la Revolución de Octubre, tras la cual el partido bolchevique toma el poder.

A finales de año EHRENFEST *comienza a interesarse por la economía y su posible relación con la termodinámica.*

1918 *A principios de año* EHRENFEST *rechaza la invitación de* PLANCK *y* HILBERT *de asistir a las conferencias Wolfskehl, en protesta por la actitud beligerante de Alemania.*

SMEKAL *publica dos contribuciones en las que trata la vinculación de la hipótesis adiabática con la mecánica estadística* [SMEKAL (1918a y 1918b)].

PLANCK *aplica la hipótesis adiabática al estudio de la peonza asimétrica* [PLANCK (1918)].

BOHR *publica las dos primeras partes de* On the quantum theory of line spectra, *en abril y diciembre. En esta nueva presentación de su teoría incorpora las probabilidades de transición de Einstein y la hipótesis adiabática de Ehrenfest (en forma de "principio de transformabilidad mecánica")* [BOHR (1918a y 1918b)].

En mayo nace Vassily Ehrenfest (Wassik).

Comienzo de la correspondencia entre EHRENFEST *y* BOHR, *a raíz del envío de éste a aquél de la primera parte de* OQTLS.

KRUTKOW *envía a* EHRENFEST, *a finales de año, una "Contribución a la teoría de los invariantes adiabáticos"* [KRUTKOW (1919)].

El 11 de noviembre se firma el armisticio con el que finaliza la Primera Guerra Mundial.

1919 *Primer encuentro* EHRENFEST-BOHR. *Tiene lugar en primavera, en Leiden, donde el danés pasa varios días.* KRAMERS, *ya convertido en ayudante de* BOHR, *aprovecha para leer su tesis, escrita en Copenhague.*

En mayo EHRENFEST *es nombrado miembro de la Academia de Ciencias de Amsterdam.*

RUTHERFORD *provoca la primera trasmutación artificial de un núcleo al irradiar nitrógeno con partículas α y obtener oxígeno. Concluye que los iones de hidrógeno forman parte del núcleo, y en 1920 propondrá denominarlos protones.*

Aparece la primera edición de Atombau und Spektrallinien, *de* SOMMERFELD [SOMMERFELD (1921)].

1920 EHRENFEST *es invitado por la empresa* Philips *a impartir charlas —cada dos o tres semanas— sobre temas candentes de la física al personal especializado de los laboratorios de Eindhoven.*

En una conferencia dictada en Berlín en abril ante la Sociedad Alemana de Física, BOHR *menta por primera vez el principio de correspondencia.*

En octubre EINSTEIN *pronuncia su lección inaugural como profesor visitante contratado de la Universidad de Leiden.*

1921 *En el tercer congreso Solvay,* EHRENFEST *lee una ponencia titulada* Le principe de correspondance. *Se reparte entre los asistentes la primera parte de la comunicación de* BOHR, *quien no asiste por problemas de salud; la segunda parte no se publicó, y fue sustituida por la de* EHRENFEST [EHRENFEST (1923a)].

EHRENFEST *pasa unos diez días en Berlín, durante el mes de mayo, y los últimos días del año (3 semanas, entre diciembre y enero) en Copenhague, hospedado en casa de los Bohr. En la capital alemana se encuentra con* JOFFÉ *por primera vez desde el nacimiento de la Unión Soviética.*

Se celebra en Bruselas el tercer congreso Solvay, entre el 1 y el 6 de abril: Atomes et électrons [SOLVAY (1923)].

CHADWICK *y* BIELER, *discípulos de* RUTHERFORD, *sugieren que las fuerzas nucleares no son de carácter electromagnético, posibilidad ya considerada por su maestro.*

1922 EHRENFEST *publica, en colaboración con* BREIT, "A remarkable case of quantization" [EHRENFEST & BREIT (1922)]. *Presentaron este trabajo en la Academia holandesa en la sesión del 28 de enero.*

En marzo los Ehrenfest se convierten en ciudadanos holandeses.

En abril/mayo EINSTEIN *pasa dos semanas en casa de los* EHRENFEST. *En junio, Paul le devuelve la visita yendo unos días a Berlín.*

EHRENFEST *publica en junio una nota en* Nature *en la que advierte un mal uso de la teoría de* BOHR: The difference between the series spectra of isotopes [EHRENFEST (1922)].

EHRENFEST *publica, en colaboración con* EINSTEIN, *"Observaciones teórico-cuánticas sobre el experimento de* STERN-GERLACH*" (el artículo se recibió en agosto)* [EHRENFEST & EINSTEIN (1922)].

STERN *y* GERLACH *observan el desdoblamiento de haces atómicos en presencia de campos magnéticos. Estos resultados salen publicados en mayo* [GERLACH & STERN (1922)].

En junio tiene lugar en Gotinga el llamado BOHR Festspiele, *las conferencias Wolfskehl de ese año* [BOHR (1922c)]. *Entre los oyentes se encuentran, por ejemplo,* HEISENBERG *y* PAULI.

1923 *En enero,* BOHR *enuncia por primera vez el "postulado de existencia y permanencia de los números cuánticos", en el marco de su segunda teoría atómica* [BOHR (1924)].

En febrero se publica un trabajo de KRAMERS *que evidencia que la teoría cuántica arroja valores inaceptables para la energía de*

En enero COSTER *y* HEVESY *dar con el elemento 72 de la tabla periódica: el Hafnio.*

A finales de 1922 y principios de 1923 COMPTON *detecta y explica el efecto que hoy lleva su nombre, echando mano tanto de la teoría cuántica como de la relativista.* DEBYE, *a principios de año, llega al mismo resultado de* *ionización del helio* [KRAMERS (1923)]. *VAN VLECK había publicado uno análogo anteriormente, en noviembre de 1922.*

En marzo BOHR envía a publicar un nuevo trabajo en el que habla de un "postulado de invariancia y permanencia de los números cuánticos" [BOHR (1923)].

También en marzo, KRUTKOW llega a Leiden para pasar allí unas semanas.

EHRENFEST publica, en un número de Die Naturwissenschaften *editado en junio en conmemoración del décimo aniversario del átomo de Bohr, un trabajo en el que narra la historia de la hipótesis adiabática "Las transformaciones adiabáticas en la teoría cuántica y su tratamiento por Niels BOHR"* [EHRENFEST (1923b)].

HALPERN publica en octubre la primera solución multiperiódica conocida del sistema de los campos cruzados [HALPERN (1923a)].

En colaboración con EINSTEIN, EHRENFEST publica en Zeitschrift für Physik *"Sobre la teoría cuántica del equilibrio de la radiación" (el manuscrito se recibió el 16 de octubre)* [EHRENFEST & EINSTEIN (1923)].

En octubre, Ehrenfest envía a Zeitschrift für Physik *el artículo "¿Puede el movimiento de un sistema de s dimensiones ser más que (2s–1)-periódico?"* [EHRENFEST (1923c)].

En diciembre, EHRENFEST embarca rumbo a Estados Unidos, donde permanece hasta abril del año próximo. Allí escribe, junto a EPSTEIN, "La teoría cuántica de la difracción de Fraunhofer", y, junto a TOLMAN, "Weak quatization" [EHRENFEST & EPSTEIN (1924) y EHRENFEST & TOLMAN (1924)].

forma independiente.

A finales de verano L. DE BROGLIE publica en Comptes Rendus tres notas en las que analiza ciertas características ondulatorias de los quanta.

1924 *Durante la primavera FERMI trabaja en Leiden.*

O. KLEIN y W. LENZ publican, en marzo y junio respectivamente, y cada uno por su cuenta, nuevas soluciones multiperiódicas del problema de los campos cruzados [KLEIN(1924) y LENZ (1924)].

En abril se publica la propuesta de BOHR, KRAMERS y SLATER.

Cuarto congreso Solvay: Conductibilité électrique des métaux et problemes connexes. *Se celebra en Bruselas entre los días 24 y 29 de abril. EHRENFEST no asiste.*

En agosto, Ehrenfest viaja a San Petersburgo (ahora Leningrado).

En octubre Einstein visita Leiden. Durante su estancia debate vivamente con Ehrenfest sobre la teoría cuántica del gas ideal.

En diciembre se recibe en la Royal Society de Londres un artículo de Dirac donde éste mejora la demostración de Burgers de la invariancia adiabática de las integrales fásicas [DIRAC (1925)]. *Von Laue ya había enviado su propia versión en febrero* [VON LAUE (1925)].

Bose presenta la primera deducción exclusivamente cuántica de la ley de radiación de Planck. En ella emplea una nueva forma de contar los estados de los fotones. El artículo se publica en agosto [BOSE (1924)].

El 25 de noviembre L. de Broglie defiende su célebre tesis en La Sorbona.

A caballo entre este año y el siguiente Einstein generaliza las ideas que aparecen en el trabajo de Bose, y desarrolla una teoría cuántica de los gases ideales. Se establece así la llamada estadística de Bose-Einstein [EINSTEIN (1924 y 1925)].

1925 *En un seminario celebrado en Gotinga en verano, Ehrenfest expone las propiedades de la estadística de los quanta, y en un artículo dedicado a las fluctuaciones hace una breve referencia a la "estadística de Bose-Einstein"* [EHRENFEST (1925)].

En diciembre Ehrenfest reúne por primera vez en su casa de Leiden a Bohr y Einstein. Su intención es que discutan a placer sobre la nueva mecánica cuántica. La excusa es la celebración del Golden Anniversary *del doctorado de Lorentz.*

En marzo Pauli enuncia en Zeitschrift für Physik *el principio de exclusión.*

En agosto Elsasser publica un artículo en el que interpreta unas medidas tomadas por Davisson y Gerner como patrones de interferencia electrónicos.

Heisenberg presenta en setiembre la primera formulación de la mecánica cuántica [HEISENBERG (1925)].

En octubre Uhlenbeck y Goudsmit, ambos discípulos de Ehrenfest, asignan espín al electrón.

En noviembre Dirac presenta en la Royal Society de Londres otra formulación de la mecánica cuántica.

Born publica, a finales de año, Vorlesungen über Atommechanik [BORN (1925)].

1926 *Se recibe en octubre en* Zeitschift für Physik *un artículo de Born en el que éste enuncia el teorema adiabático de la mecánica cuántica* [BORN (1926c)].

En octubre Pauli visita Leiden.

Born, Jordan y Heisenberg desarrollan la llamada mecánica matricial a partir de las ideas expuestas por el último, en una publicación conocida como Dreimännerarbeit *("el trabajo de los tres hombres")* [BORN *et al.* (1926)]. *El artículo fue enviado en noviembre de 1925.*

A principios de año Fermi elabora la teoría cuántica de un gas ideal de partículas que satisfacen el principio de exclusión.

Schrödinger presenta en marzo la mecánica ondulatoria. Él mismo se encargó, en un artículo publicado en mayo, de demostrar su

		equivalencia formal con la mecánica de matrices. *En mayo* FERMI *completa el tratamiento estadístico de un agregado de electrones. Meses después,* DIRAC *llega a resultados parejos por una vía distinta. Queda establecida la estadística de* FERMI-DIRAC. *En julio* BORN *propone la interpretación estadística de la función de onda.* *En octubre* HEISENBERG *publica un trabajo en el que deduce el espectro del helio sirviéndose de la mecánica matricial.*
1927	*Junto a* UHLENBECK, EHRENFEST *publica "La interpretación mecánico-ondulatoria de la estadística de* BOLTZMANN *comparada con las nuevas estadísticas"* [EHRENFEST & UHLENBECK (1927)] (el manuscrito se había recibido en *Zeitschrift für Physik* en diciembre del año anterior). *En setiembre Ehrenfest concluye su trabajo "Observación sobre de la validez aproximada de la mecánica clásica dentro de la mecánica cuántica", donde aparece el resultado luego conocido como 'teorema de* EHRENFEST*': los valores esperados mecánico-cuánticos de las coordenadas y de los momentos obedecen, en ciertos casos, a las ecuaciones de movimiento de la mecánica clásica* [EHRENFEST (1927b)].	DIRAC *demuestra, en enero, la equivalencia entre las dos formulaciones de la mecánica cuántica, la matricial y la ondulatoria. En el mismo año pone los cimientos para una electrodinámica cuántica.* *En mayo* HEISENBERG *enuncia el principio de incertidumbre.* *Quinto congreso Solvay (del 24 al 29 de octubre):* Electrons et photons. *En él suele situarse el inicio del debate* EINSTEIN-BOHR *sobre los fundamentos de la mecánica cuántica.*
1928/ 1933	*En 1928* EHRENFEST *vuelve a visitar la Unión Soviética, y en 1930 realiza su segundo viaje a Estados Unidos.* *En el invierno de 1931-32* EHRENFEST *pronuncia cinco conferencias en un club de La Haya tituladas "Mecánica ondulatoria". H.* CASIMIR *editará una versión escrita* [EHRENFEST (1932b)]. *En 1932* EHRENFEST *publica una serie de cuestiones para él oscuras de la mecánica cuántica.* PAULI *tratará de contestarlas al año siguiente* [EHRENFEST (1932a) y PAULI (1933b)] *El 23 de setiembre de 1933* EHRENFEST *se suicida en Amsterdam con la misma pistola con la que unos segundos antes había matado a su hijo mongólico, Wassik, de un disparo.*	*En febrero de 1928* DIRAC *publica la ecuación de ondas relativista para el electrón.* *Entre el 20 y el 25 de octubre de 1930 se celebra en Bruselas el sexto congreso Solvay:* Le Magnetism *(*EHRENFEST *no asistió).* *En enero de 1933, Hitler accede democráticamente al poder en Alemania.* *Entre el 22 y el 29 de octubre de 1933 se celebra en Bruselas el séptimo congreso Solvay:* Structure et propriétés des noyaux atomiques.

Bibliografía

Archivos (*material no publicado*)

AHQP *Archive for History of Quantum Physics*. Se cita la versión microfilmada que se encuentra depositada en la *Biblioteca de Ciències* de la *Universitat Autònoma de Barcelona*. Catálogo en KUHN *et al.* (1967).

EA *Ehrenfest Archive*. Forma parte del *Rijksarchief voor de Geschiedenis van de Natuurwetenschappen en van Geneeskunde*, Leiden. Catálogo en WHEATON (1977). Hay una parte microfilmada, que se incluye en la colección de rollos del *AHQP*.

HPE *Huisbibliotheek van Paul Ehrenfest*. Se encuentra en el Institut Lorentz, Leiden.

SP *Sommerfeld Projekt*. Se trata de la correspondencia científica de Arnold Sommerfeld. No toda está editada en SOMMERFELD (2000 y 2004). En http://www.lrz-muenchen.de/~Sommerfeld/

Publicaciones

ALBERTS, G. (1994): "On connecting socialism and mathematics: Dirk Struik, Jan Burgers, and Jan Tinbergen". *Historia Mathematica*, **21**, 280-305.

AVRON, J.E. & ELGART, A. (1999): "Adiabatic theorem without a gap condition". *Communications in Mathematical Physics*, **203**, 445-463.

BACH, A. (1990): "Boltzmann's probability distribution of 1877". *Archive for History of Exact Sciences*, **41**, 1-40.

BALIBAR, F. & DARRIGOL, O. & JECH, B. (eds.) (1989): *Albert Einstein. Œuvres choisies*, vol. 1. *Quanta*. Paris, Seuil/CNRS.

BAUER, E. (1912) : *Recherches sur le rayonnement*. Paris, Gauthier-Villars.

BAUER, E. (1913): "Sur la loi du rayonnement noir et la théorie des quanta. Remarques sur un travail de M. J. de Boissoudy". *Comptes Rendus*, **153**, 641-649.

BAUER, E. (1921): *La théorie de Bohr. La constitution de l'atome et la classification périodique des éléments. Conférence faite le 19 Février 1921.* Paris, Librairie scientifique J. Hermann.

BECK, A. (1989): *The collected papers of Albert Einstein*, vol. 2. *The Swiss years: Writings, 1900–1909. English translation*. Princeton, Princeton University Press.

BECK, A. (1993): *The collected papers of Albert Einstein*, vol. 3. *The Swiss years: Writings, 1909-1911. English translation*. Princeton, Princeton University Press.

BECK, A. (1995): *The collected papers of Albert Einstein*, vol. 5. *The Swiss years: Correspondence, 1902–1914. English translation*. Princeton, Princeton University Press.

BECK, A. (1996): *The collected papers of Albert Einstein*, vol. 4. *The Swiss years: Writings, 1912–1914. English translation*. Princeton, Princeton University Press.

BENZ, U. (1975): *Arnold Sommerfeld*. Stuttgart, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft.

BERGIA, S. (1987): "Who discovered the Bose-Einstein statistics?". En García Doncel, M. *et al.* (ed.) (1987), *Symmetries in physics (1600-1980)*. Bellaterra (Barcelona), Seminari d'Història de les Ciències, Universitat Autònoma de Barcelona, 221-250.

BERGIA, S. & LUGLI, N. & ZAMBONI, N. (1979): "Zero–point energy, Planck's law and the pre–history of stochastic electrodynamics. Part I: Einstein and Hopf's paper of 1910". *Annales de la Fondation Louis de Broglie*, **4**, 295–317.

BERGIA, S. & LUGLI, N. & ZAMBONI, N. (1980): "Zero–point energy, Planck's law and the pre–history of stochastic electrodynamics. Part II: Einstein and Stern's paper of 1913". *Annales de la Fondation Louis de Broglie*, **5**, 39–62.

BERGIA, S. & NAVARRO, L. (1988): "Recurrences and continuity in Einstein's research on radiation between 1905 and 1916". *Archive for History of Exact Sciences*, **38**, 79-99.

BERGIA, S. & NAVARRO, L. (2000): "On the early history of Einstein's quantization rule of 1917". *Archives Internationales d'Histoire des Sciences*, **50**, 321-373.

BJERRUM, N. (1912): "Über die ultraroten Absorptionsspektrum der Gase". En *W. Nernst Festschrift. Zu seinem fünfundzwanzigjärhigen Doktorjubiläum*. Halle, Wilhelm Knapp, 90-98.

BJERRUM, N. (1914): "Über ultraroten Spektren II. Eine direkte Messung der Gröβe von Energiequanten". *Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft*, **16**, 640-642.

BOHR, N. (1913): "On the constitution of atoms and molecules". *Philosophical Magazine*, **26**, 1-25, 476-502 y 857-875. Reimpreso en HOYER (1981), 159-185, 187-214 y 215-233.

BOHR, N. (1914): "On the effect of electric and magnetic fields on spectral lines". *Philosophical Magazine*, **27**, 506-524. Reimpreso en HOYER (1981), 347-368.

BOHR, N. (1915): "On the series spectrum of hydrogen and the structure of the atom". *Philosophical Magazine*, **29**, 332-335. Reimpreso en HOYER (1981), 375-380.

BOHR, N. (1916): "On the application of the quantum theory to periodic systems". Artículo inédito que había de publicarse en *Philosophical Magazine*. Reimpreso en HOYER (1981), 431-461.

BOHR, N. (1918a): "On the quantum theory of line spectra, part I: On the general theory". *Det Kongelige Danske Videnskabernes Selskab, Matematisk-Fysiske Meddelser*, **4(1)**, 1-36. Reimpreso en NIELSEN (1976), 65-102.

BOHR, N. (1918b): "On the quantum theory of line spectra, part II: On the hydrogen spectrum". *Det Kongelige Danske Videnskabernes Selskab, Matematisk-Fysiske Meddelser*, **4(1)**, 36-100. Reimpreso en NIELSEN (1976), 103-166.

BOHR, N. (1921a): *Abhandlungen über Atombau aus den Jahren 1913-1916. Geleitwort*. Braunschweig, Friedrich Vieweg & Sohn, IV-XIX. Reimpreso en NIELSEN (1976), 308-323. Versión inglesa en NIELSEN (1976), 325-337.

BOHR, N. (1921b): *L'application de la théorie des quanta aux problèmes atomiques*. Ponencia para el tercer congreso Solvay. En SOLVAY (1923), 228-247. Versión inglesa en NIELSEN (1976), 364-380.

BOHR, N. (1921c): "Atomic structure". *Nature*, **107**, 1921. Reimpreso en NIELSEN (1977), 71-82.

BOHR, N. (1921d): "Atomic structure". *Nature*, **108**, 1921. Reimpreso en NIELSEN (1977), 175-180.

BOHR, N. (1922a): "On the quantum theory of line spectra, part III: On the spectra of elements of high atomic number". *Det Kongelige Danske Videnskabernes Selskab, Matematisk-Fysiske Meddelser*, **4(1)**, 101-118. Reimpreso en NIELSEN (1976), 167-184.

BOHR, N. (1922b): "The difference between the series spectra of isotopes". *Nature*, **109**, 745. Reimpreso en NIELSEN (1976), 453.

BOHR, N. (1922c): "Seven lectures on the theory of atomic structure. Göttingen. 1922". En NIELSEN (1977), 341-420.

BOHR, N. (1923): "Linienspektren und Atombau". *Annalen der Physik*, **71**, 228-288. Reimpreso en NIELSEN (1977), 549-610. Versión inglesa en *ibíd.*, 611-656.

BOHR, N. (1924): *On application of the quantum theory to atomic structure. Part I, The fundamental postulates. Proceedings of the Cambridge Philosophical Society. Supplement.* Cambridge, Cambridge University Press. Reimpreso en NIELSEN (1976), 457-499. Versión inglesa de "Über die Anwendung der Quantentheorie auf dem Atombau. I. Die Grundpostulate der Quantentheorie". *Zeitshcrift für Physik*, **13**, 1923, 117-165.

BOHR, N. (1925): "Atomic theory and mechanics". *Nature* (Suppl.), **116**, 845-852. Reimpreso en STOLZENBURG (1984), 272-280. De este artículo se publicaron siete versiones, tres de ellas en inglés, dos en alemán y dos en danés. Para las diferencias entre ellas véase STOLZENBURG (1984), 270-271.

BOLTZMANN (1866): "Über die mechanische Bedeutung des zweiten Hauptsatzes der Wärmetheorie". *Wiener Berichte*, **53**, 195-220. Reimpreso en BOLTZMANN (1968), vol. 1, 9-33.

BOLTZMANN (1877): "Bemerkungen über einige Probleme der mechanischen Wärmetheorie". *Wiener Berichte*, **75**, 62-100. Reimpreso en BOLTZMANN (1968), vol. 2, 112-148.

BOLTZMANN, L. (1922): *Vorlesungen über die Prinzipe der Mechanik*. 2 vols. Leipzig, Barth. Del primer volumen, tercera edición, y del segundo, la segunda.

BOLTZMANN, L. (1968): *Wissenschaftliche Abhandlungen*. 3 vols. New York, Chelsea. Reimpresión de la primera edición, de 1909.

BORN, M. (1922): "Über das Modell des Wasserstoffmolekel". *Die Naturwissenschaften*, **10**, 677-678.

BORN, M. (1925): *Vorlesungen über Atommechanik*. Erster Band. Berlin, Springer.

BORN, M. (1926): “Das Adiabatenprinzip in der Quantenmechanik”. *Zeitschrift für Physik*, **40**, 167-192. Reimpreso en BORN (1963), vol. 2, 258-283.

BORN, M. (1960): *The mechanics of the atom*. New York, Frederick Ungar. Versión inglesa de BORN (1925).

BORN, M. (1963): *Ausgewählte Abhandlungen*. 2 vols. Göttingen, Vandenhoeck & Ruprecht.

BORN, M, (ed.) (1971): *The Born-Einstein letters. Correspondence between Albert Einstein and Max and Hedwig Born from 1916 to 1955, with commentaries by Max Born*. Traducción de Irene Born de la versión original alemana, de 1969. London, MacMillan.

BORN, M. & BRODY, E. (1921): “Über die spezifische Wärme festen Körper bei hohen Temperaturen”. *Zeitschrift für Physik*, **6**, 132-139. Reimpreso en BORN (1963), vol. 1, 410-417.

BORN, M. & FOCK, V. (1928): “Beweis des Adiabatensatzes”. *Zeitschrift für Physik*, **51**, 165-180. Reimpreso en BORN (1963), vol. 2, 338-353.

BORN, M. & JORDAN, P. (1925): “Zur Quantenmechanik”. *Zeitschrift für Physik*, **34**, 858-888. Reimpreso en BORN (1963), vol. 2 ,124-154. Versión inglesa (reducida) en VAN DER WAERDEN (1968), 277-306.

BORN, M. & JORDAN, P. (1930): *Elementare Quantenmechanik* (*Zweiter Band der Vorlesungen über Atommechanik*). Berlin, Springer.

BORN, M. & HEISENBERG, W. & JORDAN, P. & (1926): “Zur Quantenmechanik. II”. *Zeitschrift für Physik*, **35**, 557-615. Reimpreso en BORN (1963), vol. 2 , 155-213. Versión inglesa en VAN DER WAERDEN (1968), 321-386.

BORN, M. & PAULI, W. (1922): “Über die Quantelung gestörter mechanischer Systeme”. *Zeitschrift für Physik*, **10**, 137-158. Reimpreso en BORN (1963), vol. 2, 1-22.

BOSE, S. N. (1924): “Plancks Gesetz und Lichtquantenhypothese”. *Zeitschrift für Physik*, **26**, 178-181. Versión inglesa en THEIMER & RAM (1976).

BOTHE, W. (1923): “Die räumliche Energieverteilung in der Hohlraumstrahlung”. *Zeitschrift für Physik*, **20**, 145-152.

BOTHE, W. (1924): “Über die Wechselwirkung zwischen Strahlung und freien Elektronen”. *Zeitschrift für Physik*, **23**, 214-224.

BOUMANS, M. (1993) : “Paul Ehrenfest and Jan Tinbergen : A case of limited physics transfer”. *History of Political Economy, Annual Supplement. “Non-Natural Social Science”*, **25**, 131-156.

BRILLOUIN, L. (1920) : “La théorie des solides et les quanta”. *Annales Scientifiques de l’École Normale Supérieure*, **3 (37)**, 357-459.

BRILLOUIN, L. (1922): *La théorie des quanta et l'atome de Bohr*. Paris, Librairie Scientifique Albert Blanchard.

BUCHWALD, E. (1923) : *Das Korrespondenzprinzip*. Braunschweig, Friedrich Vieweg & Sohn.

BUCKINGHAM, E. (1912): "On the deduction of Wien's displacement law". *Philosophical Magazine* **23**, 920-931.

BUCKINGHAM, E. (1914): "On physically similar systems; illustrations of the use of dimensional equations". *Physical Review*, **4**, 345-376.

BURBURY, S. (1902): "On irreversible processes and Planck's theory in relation thereto". *Philosophical Magazine*, **3**, 225-240.

BURGERS, J. M. (1917a): "Adiabatic invariants of mechanical systems. I". *Proceedings of the Amsterdam Academy*, **20**, 149-157.

BURGERS, J. M. (1917b): "Adiabatic invariants of mechanical systems. II". *Proceedings of the Amsterdam Academy*, **20**, 158-162.

BURGERS, J. M. (1917c): "Adiabatic invariants of mechanical systems. III". *Proceedings of the Amsterdam Academy*, **20**, 163-169.

BURGERS, J.M. (1917d): "Adiabatic invariants of mechanical systems". *Philosophical Magazine*, **33**, 514-520.

BURGERS, J.M. (1917e): "Die adiabatischen Invarianten bedingt periodischer Systeme". *Annalen der Physik*, **52**, 195-202.

BURGERS, J. M. (1918): "Het Atommodel van Rutherford-Bohr". Haarlem, De Erven Loosjes. (Tesis doctoral)

CASIMIR, H. (1983): *Haphazard reality: Half a century of science*. New York, Harper & Row publishers.

CASSIDY, D.C. (1979): "Heisenberg's first core model of the atom: The formation of a professional style". *Historical Studies in the Physical Sciences*, **10**, 187-224.

COHEN, R. S. & STACHEL, J. J. (eds.) (1979): *Selected papers of Léon Rosenfeld. Boston Studies in the Philosophy of Science*, vol. XXI. Dordrecht, D. Reidel.

DARRIGOL, O. (1991) "Statistics and combinatorics in early quantum theory, II: Early symptoma of indistinguishability and holism". *Historical Studies in the Physical and Biological Sciences*, **21:2**, 237-298.

DARRIGOL, O. (1992): *From c-numbers to q-numbers: The classical analogy in the history of quantum theory*. Berkeley, University of California Press.

DE BOER, J. (1986) (ed.): *The lesson of quantum theory*. Amsterdam, North-Holland.

DE BOISSOUDY, J. (1913a): "Sur une nouvelle forme de la loi du rayonnement noir et de l'hypothèse des quanta". *Comptes Rendus*, **153**, 385-396.

DE BOISSOUDY, J. (1913b): “Sur la loi du rayonnement noir.— Résponse a M. E. Bauer”. *Comptes Rendus*, **153**, 649-651.

DE BROGLIE, L. (1922): “Sur les interférences et la théorie des quanta de lumière”. *Comptes Rendus*, **175**, 811-813.

DEBYE, P. (1910): “Der Wahrscheinlichkeitsbegriff in der Theorie der Strahlung”. *Annalen der Physik*, **33**, 1427-1434.

DEBYE, P. (1914): “Zustandgleichung und Quantenhypothese mit einen Anhang über Wärmeleitung”. En PLANCK *et al.* (1914), 17-60.

DIRAC, P. (1925): “The adiabatic invariance of the quantum integrals”. *Proceedings of the Royal Society of London A*, **107**, 725-734. Reimpreso en DIRAC (1995), 39-48.

DIRAC, P. (1926): “The adiabatic hypothesis for magnetic fields”. *Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, **23 (I)**, 69-72. Reimpreso en DIRAC (1995), 81-84.

DIRAC, P. (1995): *The collected works of P.A.M. Dirac*. Cambridge, Cambridge University Press.

DRESDEN, M. (1987): *H. A. Kramers. Between tradition and revolution*. New York, Springer.

EHRENFEST, P. (1905): “Über die physikalischen Voraussetzungen der Planck’schen Theorie der irreversiblen Strahlungsvorgänge”. *Akademie der Wissenschaften, Vienna. Sitzungberichte. Abteilung* **II**, 1301-1314. Reimpreso en KLEIN (1959a), 88-101.

EHRENFEST, P. (1906a): “Bemerkung zu einer neuen Ableitung des Wienschen Verschiebungsgesetzes”. *Physikalische Zeitschrift*, **7**, 527-528. Reimpreso en KLEIN (1959a), 119-120.

EHRENFEST, P. (1906b): “Zur Planckschen Strahlungstheorie”. *Physikalische Zeitschrift*, **7**, 528-532. Reimpreso en KLEIN (1959a), 120-124.

EHRENFEST, P. (1906c): “Bemerkung zu einer neuen Ableitung des Wienschen Verschiebungsgesetzes. (Antwort auf Herr Jeans’ Entgegnung)”. *Physikalische Zeitschrift*, **7**, 850-852. Reimpreso en KLEIN (1959a), 125-127.

EHRENFEST, P. (1911): “Welche Züge der Lichtquantenhypothese spielen in der Theorie der Wärmestrahlung eine wesentliche Rolle?”. *Annalen der Physik*, **36**, 91–118. Reimpreso en KLEIN (1959a), 185-212.

EHRENFEST, P. (1913a): “Bemerkung betreffs der spezifischen Wärme zweiatomiger Gase”. *Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellsachft*, **12**, 451–457. Reimpreso en KLEIN (1959a), 333–339.

EHRENFEST, P. (1913b): “A mechanical theorem of Boltzmann and its relation to the theory of energy quanta”. *Proceedings of the Amsterdam Academy*, **16**, 591–597. Reimpreso en KLEIN (1959a), 340–346.

EHRENFEST, P. (1914): “Zum Boltzmannschen Entropie-Wahrscheinlichkeits-Theorem”. *Physikalische Zeitschrift*, **15**, 657-633. Reimpreso en KLEIN (1959a), 347-352.

EHRENFEST, P. (1916a): “On adiabatic changes of a system in connection with the quantum theory”. *Proceedings of the Amsterdam Academy*, **19**, 576–597. Reimpreso en KLEIN (1959a), 378–399.

EHRENFEST, P. (1916b): “Adiabatische Invarianten und Quantentheorie”. *Annalen der Physik*, **51**, 327-352. Versión alemana, ligeramente modificada, del trabajo anterior.

EHRENFEST, P. (1917): “Adiabatic invariants and the theory of quanta”. *Philosophical Magazine*, **33**, 500-513. Versión reducida de los dos trabajos anteriores. Reimpreso en VAN DER WAERDEN (1968), 79-93.

EHRENFEST, P. (1922): “The difference between the series spectra of isotopes”. *Nature*, **109**, 745. Reimpreso en KLEIN (1959a), 451.

EHRENFEST, P. (1923a): “Le principe de correspondance”. Ponencia leída en el tercer congreso Solvay. En SOLVAY (1923), 248-254. Reimpreso en KLEIN (1959a), 436-442.

EHRENFEST, P. (1923b): “Adiabatische Transformationen in der Quantentheorie und ihre Behandlung durch Niels Bohr”. *Die Naturwissenschaften*, **11**, 543-550. Reimpreso en KLEIN (1959a), 463-470.

EHRENFEST, P. (1923c): “Kann die Bewegung eines Systemes von *s* Freiheitsgraden mehr als (2*s*–1)-fach-periodisch sein?”. *Zeitschrift für Physik*, **19**, 242-245. Reimpreso en KLEIN (1959a), 481-484.

EHRENFEST (1925): “Energieschwankungen im Strahlungsfeld oder Kristallgitter bei Superposition quantisierter Eigenschwingungen”. *Zeitschrift für Physik*, **34**, 362-373. Reimpreso en KLEIN (1959a), 513-525.

EHRENFEST, P. (1927a): “Relation between the reciprocal impenetrability of matter and Pauli’s exclusion principle”. *Nature*, **119**, 196 y 602. Reimpreso en KLEIN (1959a), 546-550.

EHRENFEST, P. (1927b): “Bemerkung über die angenäherte Gültigkeit der klassischen Mechanik innerhalb der Quantenmechanik”. *Zeitschrift für Physik*, **45**, 455-457. Reimpreso en KLEIN (1959a), 556-558.

EHRENFEST, P. (1932a): "Einige die Quantenmechanik betreffende Erkundigungsfragen". *Zeitschrift für Physik*, **78**, 555-559. Reimpreso en KLEIN (1959a), 623-627.

EHRENFEST, P. (1932b): *Golf-Mechanika*. Bewerkt door Dr. H. Casimir. Den Hague, W.P. Van Stockum & Zoon.

EHRENFEST, P. & BREIT, G. (1922): "A remarkable case of quantization". *Proceedings of the Amsterdam Accademy*, **25**, 2-5. Reimpreso en KLEIN (1956), 447-450.

EHRENFEST, P. & EHRENFEST, T. (1912): *Begriffliche Grundlagen der statistischen Auffassung in der Mechanik*. En *Encyklopädie der Mathematischen Wissenschaften*, vol. IV:2, 2. Teil, 6. Leipzig, Teubner. Reimpreso en KLEIN (1959a), 213-302. Versión inglesa en EHRENFEST (1990).

EHRENFEST, P. & EHRENFEST, T. (1990): *The conceptual foundations of the statistical approach in mechanics*. New York, Dover. (Publicado originalmente en Ithaca en 1959 por Cornell University Press.

EHRENFEST, P. & EINSTEIN, A. (1922): "Quantentheoretischen Bemerkungen zum Experiment von Stern und Gerlach". *Zeitschrift für Physik*, **11**, 31-34. Reimpreso en KLEIN (1959a), 452-455. Versión francesa en BALIBAR *et al.* (1989), 157-160.

EHRENFEST, P. & EINSTEIN, A. (1923): "Zur Quantentheorie des Strahlungsgleichgewichts". *Zeitschrift für Physik*, **19**, 301-306. Reimpreso en KLEIN (1959a), 485-490.

EHRENFEST, P. & EPSTEIN, P.S. (1927): "Remarks on the quantum theory of diffraction". *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America – Physical Sciences*, **13**, 400-408. Reimpreso en KLEIN (1959a), 551-555.

EHRENFEST, P. & KAMERLINGH-ONNES, H. (1914): "Simplified deduction of the formula from the theory of combinations which Planck uses as the basis of his radiation theory". *Proceedings of the Amsterdam Academy*, **17**, 870-873. Reimpreso en KLEIN (1959a), 353-356.

EHRENFEST, P. & TOLMAN, R.C. (1924): "Weak quantization". *Physical Review*, **24**, 287-295. Reimpreso en KLEIN (1959a), 498-506.

EHRENFEST, P. & TRKAL, V. (1920): "Deduction of the dissociation equilibrium from the theory of quanta and a calculation of the chemical constant based on this". *Proceedings of the Amsterdam Accademy*, **23**, 162-183. Reimpreso en KLEIN (1959a), 414-435.

EHRENFEST, P. & UHLENBECK, G.E. (1926): "Graphische Veranschaulichung der De Brogliеschen Phasenwellen in den fünfdimensionalen Welt von O.Klein". *Zeitschrift für Physik*, **39**, 495-498. Reimpreso en KLEIN (1959a), 532-535.

EHRENFEST, P. & UHLENBECK, G.E. (1927): "Die wellenmechanische Interpretation der Boltzmannschen Statistik neben der der neueren Statistiken". *Zeitschrift für Physik*, **41**, 24-26. Reimpreso en KLEIN (1959a), 536-538.

EINSTEIN, A. (1905): "Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtpunkt". *Annalen der Physik*, **17**, 132-148. Reimpreso en STACHEL (1989), 149-169. Versión inglesa en BECK (1989), 86-103.

EINSTEIN, A. (1906a): "Zur Theorie der Brownschen Bewegung". *Annalen der Physik*, **19**, 371-381. Reimpreso en STACHEL (1989), 333-345. Versión inglesa en BECK (1989), 180-190.

EINSTEIN, A. (1906b): "Zur Theorie der Lichterzeugung und Lichtabsorption". *Annalen der Physik*, **20**, 199-206. Reimpreso en STACHEL (1989), 349-358. Versión inglesa en BECK (1989), 192-199.

EINSTEIN, A. (1907a): "Die Plancksche Theorie der Strahlung un die Theorie der spezifischen Wärme". *Annalen der Physik*, **22**, 180–190. Reimpreso en STACHEL (1989), 378-391. Versión inglesa en BECK (1989), 214–224.

EINSTEIN, A. (1907b): "Über die Gültigkeitsgrenze des Satzes von thermodynamischen Gleichgewicht und über die Möglichkeit einer neuen Bestimmung der Elementarquanta". *Annalen der Physik*, **22**, 569–572. Reimpreso en STACHEL (1989), 392-397. Versión inglesa en BECK (1989), 225–228.

EINSTEIN, A. (1909): "Über die Entwickelung unserer Anschauungen über das Wesen und die Konstitution der Strahlung". *Physikalische Zeitschrift*, **10**, 817-825. Reimpreso en STACHEL (1989), 563-583. Versión inglesa en BECK (1989), 379-394.

EINSTEIN, A. (1912a): "Thermodynamische Begründung des photochemischen Äquivalentgesetzes". *Annalen der Physik*, **37**, 832-838 y **38**, 881-884. Reimpreso en KLEIN *et al.* (1995), 114-121 y 165-170. Versión inglesa en BECK (1996), 89-94 y 121-124.

EINSTEIN, A. (1912b): "Anwort auf eine Bemerkung von J. Stark: „Über eine Anwendung des Planckschen Elementargesetzes…"". *Annalen der Physik*, **38**, 888. Reimpreso en KLEIN *et al.* (1995), 171-173. Versión inglesa en BECK (1996), 125.

EINSTEIN, A. (1914): "Beitrage zur Quantentheorie". *Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellsachft*, **16**, 820–828. Reimpreseo en KOX *et al.* (1996), 29-40. Versión inglesa en ENGEL (1997), 20-26. Versión francesa en *Annales de la Fondation Louis de Broglie*, **15** (1990), 121–129.

EINSTEIN, A. (1916a): "Strahlungs-Emission und –Absorption nach der Quantentheorie". *Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellsacht,* **18**, 318-323. Reimpreso en KOX *et al.* (1996), 362-370. Versión inglesa en ENGEL (1997), 212-216.

EINSTEIN, A. (1916b): "Zur Quantentheorie der Strahlung". *Physikalische Gesellschaft Zürich. Mitteilungen*, **16**, 47-62. Una reedición del mismo artículo fue publicada en *Physikalische Zeitschrift*, **18** (1917), 121-128; este es el artículo que usualmente se cita. Reimpreso en KOX *et al.* (1996), 381-398. Versión inglesa en ENGEL (1997), 220-233 y en TER HAAR (1967), 167-183.

EINSTEIN, A. (1917): "Zum Quantensatz von Sommerfeld und Epstein". *Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellsacht*, **19**, 82-92. Reimpreso en KOX *et al.* (1996), 555-567. Versión inglesa en ENGEL (1997), 434-443.

EINSTEIN, A. (1924): "Quantentheorie des einatomigen idealen Gases". *Preussische Akademie der Wissenschaften, Physikalisch-mathematische Klasse. Sitzungsberichte*, **22**, 261-267. Versión francesa en BALIBAR *et al.* (1989), 172-179.

EINSTEIN, A. (1925): "Quantentheorie des einatomigen idealen Gases. Zweite Abhandlung". *Preussische Akademie der Wissenschaften, Physikalisch-mathematische Klasse. Sitzungsberichte*, **23**, 3-14. Versión francesa en BALIBAR *et al.* (1989), 180-192.

EINSTEIN, A. (1950): *Out of my later years*. New York, Philosophical library.

EINSTEIN, A. & HOPF, L. (1910): "Statistische Untersuchung der Bewegung eines Resonators in einem Strahlungsfeld". *Annalen der Physik*, **33**, 1105-1115. Reimpreso en KLEIN *et al.* (1993), 270-280. Versión inglesa en BECK (1993), 220-230. Versión inglesa comentada en BERGIA *et al.* (1979).

EINSTEIN, A. & STERN, O. (1913): "Einige Argumente für die Annahme einer molekularen Agitation beim absoluten Nullpunkt". *Annalen der Physik*, **40**, 551-560. Reimpreso en KLEIN *et al.* (1995), 274-285. Versión inglesa en BECK (1996), 137-145. Versión inglesa comentada en BERGIA *et al.* (1980).

EMDEN, R. (1921): "Über Lichtquanten". *Physikalische Zeitschrift*, **22**, 513-517.

ENGEL, A. (1997): *The collected papers of Albert Einstein*, vol. 6. *The Berlin years: Writings, 1914-1917. English translation of selected texts.* Princeton, Princeton University Press.

EPSTEIN, P.S. (1916a): "Zur Theorie des Starkeffekts". *Annalen der Physik*, **50**, 489-520.

EPSTEIN, P.S. (1916b): "Zur Quantentheorie". *Annalen der Physik*, **51**, 168-188.

EPSTEIN, P.S. (1918): "Über die Struktur des Phasenraumes bedingt periodischer Systeme". *Berliner Berichte* (*Sitzungsberichte der Berliner Akademie der Wissenschaften, Physikalische-mathematische Klasse*), 435-446.

EPSTEIN, P.S. & EHRENFEST, P. (1924): "The quantum theory of Fraunhofer diffraction". *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America – Physical Sciences*, **10**, 133-139. Reimpreso en KLEIN (1959a), 491-497.

EUCKEN, A. (1912): "Die Molekularwärme des Wasserstoffs bei tiefen Temperaturen". *Berliner Berichte* (*Sitzungsberichte der Berliner Akademie der Wissenschaften, Physikalische-mathematische Klasse*), 141-151.

EUCKEN, A. (1914): "Über der Quanteneffekt bei einatomigen Gasen und Flüssigkeeiteen". *Berliner Berichte* (*Sitzungsberichte der Berliner Akademie der Wissenschaften, Physikalische-mathematische Klasse*), 682–693.

EUCKEN, A. (1922): "Über das Wasserstoffmolekülmodell". *Die Naturwissenschaften*, **10**, 533-534.

EWALD, P (1913): "Bericht über die Tagung der British Association in Birmingham (10 bis 17. September)". *Physikalische Zeitschrift*, **14**, 1297-1307.

FERMI, E. (1923a): "Il principio delle adiabatiche ed i sistemi che non ammettono coordinate angolari". *Nuovo Cimento*, **25**, 171-175. Reimpreso en FERMI (1962), 88-91.

FERMI, E. (1923b): "Alcuni teoremi di meccanica analitica importanti per la teoria dei quanti". *Nuovo Cimento*, **25**, 271-285. Reimpreso en FERMI (1962), 92-101.

FERMI, E. (1962): *Note e memorie (Collected Papers)*, vol. 1, *Italia 1921-1938*. Roma, Academia Nazionale dei Lincei-Roma / The University of Chicago Press.

FERMI, E. & PERSICO, E. (1926): "Il principio delle adiabatiche e la nozione di forza viva nella nuova meccanica ondulatoria". *Rendiconti Academia Lincei*, **4(II)**, 452-457. Reimpreso en FERMI (1962), 222-226.

FOKKER, A.D. (1914): "Die mittlere Energie rotierender elektrischer Dipole im Strahlungsfeld". *Annalen der Physik*, **43**, 810–820.

FOKKER, A.D. (1914): "Sur les mouvements brownions dans le champ des rayonnement noir". *Archives Néerlandaises des Sciences Exactes et Naturelles*, **4**, 379-401.

FÖRSTERLING, K. (1915): "Über die thermodynamischen Gesetze periodischer Bewegungen, welche dem Prinzip der kleinsten Wirkung folgen". *Annalen der Physik*, **47**, 1127-1138.

FÖRSTERLING, K. (1919): "Quantentheorie und Adiabatenhypothese". *Annalen der Physik*, **60**, 673-684.

FÖRSTERLING, K. (1924): "Über eine Erweiterung der Adiabatenhypothese". *Zeitschrift für Physik*, **25**, 253-264.

FOWLER, R.H. (1921): "A simple extension of Fourier's integral theorem and some physical applications, in particular to the theory of quanta". *Proceedings of the Royal Society of London A*, **99**, 462-471.

FRENKEL, V.Ia. (1971): *Paul Ehrenfest*. Moscú, Atomizdat.

GAAS-LORENTZ, G.L. DE (ed.): (1957). *H.A. Lorentz. Impressions of his life and work*. Amsterdam, North-Holland.

GARBER, E. (1976): "Some reactions to Planck's law, 1900-1914". *Studies in History and Philosophy of Science*, **7**, 89-126.

GARRIDO, L.M. (1964): "Generalized adiabatic invariance". *Journal of Mathematical Physics*, **5**, 355-362.

GERLACH, W. & STERN, O. (1922): "Der experimentelle Nachweis der Richtungsquantelung im Magnetfeld". *Zeitschrift für Physik*, **9**, 349-352.

GIBBS, J. W. (1902): *Elementary principles in statistical mechanics*. Yale, Yale University Press. Reimpreso en Woodbridge (Connecticut), en 1981, Ox Bow Press.

GILLISPIE, Ch. C. (ed.) (1978): *Dictionary of scientific biography*, 8 vols. New York, Charles Scribner's Sons.

GILLISPIE, Ch. C. (ed.) (1990): *Dictionary of scientific biography. Supplement II.* New York, Charles Scribner's Sons.

GOLDSCHMIDT, R. & DE BROGLIE, M. & LINDEMANN, F.A. (eds.) (1921): *La structure de la matière. Rapports et discussions du Conseil de Physique tenu à Bruxelles du 27 au 31 octobre 1913 sous les auspices de l'Institut International de Physique Solvay*. Paris, Gauthier-Villars.

GOTTFRIED, K. & YAN, T. (2004) : *Quantum mechanics : Fundamentals*. New York, Springer.

GRIGORIAN, A. T. (1978): "Ioffé, Abram Fedorovich". En GILLISPIE (1978), Supplement I, 251-252.

GÜTTINGER, P. (1932): "Das Verhalten von Atomen im magnetischen Drehfeld". *Zeitschrift für Physik*, **73**, 169-184.

HALPERN, O. (1923a): "Über den Einfluβ gekreutzer elektrischer und magnetischer Felder auf das Wasserstoffspektrum". *Zeitschrift für Physik*, **18**, 287-303.

HALPERN, O. (1923b): "Eine Anwendung der Adiabatenhypothese auf das Ortoheliummodell". *Zeitschrift für Physik*, **18**, 344-351.

HEILBRON, J.L. & KUHN, T.S. (1969): "The genesis of the Bohr-atom". *Historical Studies in the Physical Sciences*, **1**, 211-290.

HEISENBERG, W. (1922): "Zur Quantentheorie der Linienstruktur und der anomalen Zeemaneffekte". *Zeitschrift für Physik*, **8**, 273-297. Reimpreso en HEISENBERG (1985), 134-158.

HEISENBERG, W. (1925): "Über quantentheoretische Umdeutung kinematischer und mechanischer Beziehungen". *Zeitschrift für Physik*, **33**, 879-893. Reimpreso en HEISENBERG (1985), 382-396. Versión inglesa en VAN DER WAERDEN (1968), 261-276.

HEISENBERG, W. (1985): *Gesammelte Werke (Collected Works). Series A/ Part I: Wissenschaftliche Originalarbeiten (Original Scientific Papers)*. Berlin, Springer.

HENTSCHEL, A.M. (1998): *The collected papers of Albert Einstein*, vol. 8. *The Berlin years: Correspondence, 1914-1918. English translation*. Princeton, Princeton University Press.

HERMANN, A. (1971): *The genesis of quantum theory (1899-1913)*. Cambridge, MIT Press. Versión inglesa de C.W. Nash. Original alemán de 1969: *Frühgeschichte der Quantentheorie (1899-1913)*. Mosbach/Baden, Physik Verlag.

HERTZ, P. (1910): "Über die mechanischen Grundlagen der Thermodynamik". *Annalen der Physik*, **33**, 225-274 y 537-552.

HOLM, E. (1913): "Anwendung der neuen Planckschen Quantenhypothese zur Berechnung der rotatorischen Energie des zweiatomigen Gases". *Annalen der Physik*, **42**, 1311-1320.

HOYER, U. (1981) (ed.): *Niels Bohr. Collected works*, vol. 2. *Work on atomic physics (1912-1917)*. Amsterdam, North-Holland.

HUDSON, R. (1989): "James Jeans and radiation theory". *Studies in History and Philosophy of Science*, **20:1**, 57-76.

ISHIWARA, J. (1912): "Das photochemische Gesetz und die molekulare Theorie der Strahlung". *Physikalische Zeitschrift*, **13**, 1142-1151.

ISHIWARA, J. (1915): "Die universelle Bedeutung der Wirkungsquantums". *Proceedings of the Tokyo Mathematical Physics Society*, **8**, 106-116.

JAMMER, M. (1966): *The conceptual development of quantum mechanics*. New York, Mc-Graw Hill.

JEANS, J. H. (1905): “On the laws of radiation”. *Proceedings of the Royal Society of London*, **76**, 545-552.

JEANS, J. H. (1906): “Bemerkung zu einer neuen Ableitung des WIENschen Verschiebungsgesetzes. Erwiderung auf Herrn P. Ehrenfests Abhandlung”. *Physikalische Zeitschrift*, **7**, 667.

JEANS, J. H. (1910): “On non-Newtonian mechanical systems, and Planck’s theory of radiation”. *Philosophical Magazine*, **20**, 943-954.

JEANS, J. H. (1914): *Report on radiation and the quantum-theory*. London, The Electrician.

JEANS, J.H. (1924): *Report on radiation and the quantum-theory*. London, Fleetway Press.

JOFFÉ, A. (1911): “Zur Theorie der Strahlungserscheinungen.” *Annalen der Physik*, **36**, 534-552.

JOFFÉ, A. (1960): *Vstrechi s fisikami*. Moscú, Gasudarstbienae isdatelstba.

JOSEPHSON, P.R. (1991): *Physics and politics in revolutionary Russia*. Berkeley, University of California Press.

KANGRO, H. (1976): *Early history of Planck's radiation law*. London, Taylor and Francis. Versión original alemana de 1970: *Vorgeschichte des Planckschen Strahlungsgesetzes*. Wiesbaden, Franz Steiner.

KLEIN, M. J. (ed.) (1959a): *Paul Ehrenfest. Collected scientific papers* (with an introduction by H.B.G. Casimir). Amsterdam, North–Holland.

KLEIN, M. J. (ed.) (1959b): “Ehrenfest’s contributions to the development of quantum statistics. I and II.” *Proceedings of the Amsterdam Academy*, **B62**, 41-50 y 51-62.

KLEIN, M.J. (1969): “Einstein and the wave-particle duality”. *The Natural Philosopher*, **3(1)**, 3-49.

KLEIN, M. J. (1985): *Paul Ehrenfest. The making of a theoretical physicist.* Amsterdam, North–Holland. Primera edición de 1970.

KLEIN, M.J. (1986): “Great connections come alive: Bohr, Ehrenfest and Einstein”. En DE BOER (1986), 325-342.

KLEIN, M. J. & KOX, A. J. & SCHULMANN, R. (eds.) (1993): *The collected papers of Albert Einstein*, vol. 5. *The Swiss years: Correspondence, 1902–1914*. Princeton, Princeton University Press.

KLEIN, M.J. & KOX, A. J. & RENN, J. & SCHULMANN, R. (eds.) (1995): *The collected papers of Albert Einstein*, vol. 4. *The Swiss years: Writings, 1912–1914*. Princeton, Princeton University Press.

KLEIN, O. (1924): "Über die gleichzeitige Wirkung von gekreuzten homogenen elektrischen und magnetischen Feldern auf das Wasserstoffatom. I". *Zeitschrift für Physik*, **22**, 109-118.

KNESER, H. (1921): "Untersuchungen zur Quantentheorie". *Mathematische Annalen*, **84**, 277-302.

KNESER, H. (1924): "Die adiabatische Invarianz des Phasenintegrals bei einem Freiheitsgrad". *Mathematische Annalen*, **91**, 155-160.

KOX, A.J. & KLEIN, M.J. & SCHULMANN, R. (eds.) (1996): *The collected papers of Albert Einstein*, vol. 6. *The Berlin years: Writings, 1914-1917*. Princeton, Princeton University Press.

KRAGH, H. (1979): "Niels Bohr's second atomic theory". *Historical Studies in the Physical Sciences*, **10**, 123-186.

KRAGH, H. (1985): "The fine structure of hydrogen and the gross structure of the physics community, 1916-26". *Historical Studies in the Physical and Biological Sciences*, **15**, 67-125.

KRAMERS, H. A. (1919): *Intensities of spectral lines*. København, *Det Kongelige Danske Videnskabernes Selskab*. Skrifter. Naturvidensk. og Mathem. Afd., 8. Række, III. 3. (Tesis doctoral)

KRAMERS, H. A. (1923): "Über das Modell des Heliumatoms". *Zeitschrift für Physik*, **13**, 312-342.

KRUTKOW, I. (1914a): "Aus der Annahme unabhängiger Licht-quanten folgt die Wiensche Strahlungsformel". *Physikalische Zeitschrift*, **15** , 133-136.

KRUTKOW, I. (1914b): "Bemerkung zu Herrn Wolfkes Note: Welche Strahlungsformel folgt aus der Annahme der Lichtatome?". *Physikalische Zeitschrift*, **15**, 363-364.

KRUTKOW, I. (1919): "Contribution to the theory of adiabatic invariants". *Proceedings of the Amsterdam Academy*, **21**, 1112-1123.

KRUTKOW, I. (1920): "On the determination of quanta conditions by means of adiabatic invariants". *Proceedings of the Amsterdam Academy*, **23**, 826-836.

KRUTKOW, I. & FOCK, V. (1923): "Über das Rayleighsche Pendel". *Zeitschrift für Physik*, **13**, 195-202.

KUHN, T. S. (1980): *La teoría del cuerpo negro y la discontinuidad cuántica, 1894–1912*. Madrid, Alianza Editorial. Versión original inglesa de 1978: *Black–body theory and the quantum discontinuity, 1894–1912*. Oxford, Clarendon Press.

KUHN, T. S. & HEILBRON, J.L. & FORMAN, P. & ALLEN, L. (1967): *Sources for history of quantum physics. An inventary and report*. Philadelphia, The American Philosophical Society.

KUNZ, J. (1923): "A derivation of Planck's law of radiation by means of the adiabatic hypothesis". *Philosophical Magazine*, **45**, 300-303.

LANDÉ, A. (1919a): "Das Serienspektrum des Heliums". *Physikalische Zeitschrift*, **20**, 228-234.

LANDÉ, A. (1919b): "Adiabatenmethode zur Quantentheorie gestörter Elektronensysteme". *Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft*, **21**, 578-584.

LANDÉ, A. (1920): "Störungstheorie des Heliums". *Physikalische Zeitschrift*, **21**, 114-122.

LANDÉ, A. (1922): *Fortschritte der Quantentheorie*. Dresden und Leipzig, Theodor Steinkopff.

LANGEVIN, P. & DE BROGLIE, M. (eds.) (1912): *La théorie du rayonnement et les quanta. Rapports et discussions de la réunion tenue à Bruxelles, du 30 octobre au 3 novembre 1911*. Paris, Gauthier–Villars.

LARMOR, J. (1909) : "On the statistical and thermodynamical relations of radiant energy". *Proceedings of the Royal Society of London*, **83**, 82-95.

LARMOR, J. (1910): "On the statistical theory of radiation". *Philosophical Magazine*, **20**, 350-353.

LENZ, W. (1924): "Über den Bewegungsablauf und die Quantenzustände der gestörten Keplerbewegung". *Zeitschrift für Physik*, **24**, 197-207.

LEVI-CIVITA, T. (1927): "Sugli invarianti adiabatici". *Atti del Congresso Internazionale dei Fisici, Como*, 1927, 475-513. Reimpreso en LEVI-CIVITA (1960), 465-498.

LEVI-CIVITA, T. (1928): "Drei Vorlesungen über adiabatische Invarianten". *Abhandlungen aus dem mathematischen Seminar der Hamburgischen Universität*, **IV**, 3/4, 323-366. Reimpreso en LEVI-CIVITA (1960), 499-545.

LEVI-CIVITA, T. (1960): *Opere matematiche. Volume quarto (1917-1928)*. Bologna, Nicola Zanicheli Editore.

LORENTZ, H. A. (1901a): "The theory of radiation and the second law of thermodynamics". *Proceedings of the Amsterdam Academy*, **3,** 436-450.

LORENTZ, H. A. (1901b): "Boltzmann's and Wien's laws of radiation". *Proceedings of the Amsterdam Academy*, **3**, 607-620.

LORENTZ, H. A. (1903): "On the emission and absorption by metals of rays of heat of great wavelenghts". *Proceedings of the Amsterdam Academy*, **5**, 666-685.

LORENTZ, H.A. (1909): "Le partage de l'energie entre entre la matière pondérable et l'ether". *Revue Géneral des Sciences Pures et Appliques*, **20**, 14-26.

LORENTZ, H. A. (1910): "Alte und neue Fragen der Physik". *Physikalische Zeitschrift*, **11**, 1234-1257.

LUDWIG, G. (1968): *Wave mechanics*. Oxford, Pergamon Press.

McCORMMACH, R. (1967): "Henri Poincaré and the quantum theory". *Isis*, **58**, 37-55.

MEHRA, J. (1975): *The Solvay conferences on physics since 1911. Aspects of the development of physics since 1911*. Dordrecht, D. Reidel.

MEHRA, J. & RECHENBERG, H. (1982): *The historical development of quantum theory*, vol. 1 (*The quantum theory of Planck, Einstein, Bohr and Sommerfeld: Its foundation and the rise of its difficulties 1900–1925*), vol. 3 (*The formulation of matrix mechanics and its modifications*), vol. 4/part 1 (*The fundamental equations of quantum mechanics, 1925-1926*). New York, Springer.

MEHRA, J. & RECHENBERG, H. (2000): *The historical development of quantum theory*, vol. 6 (*The completion of quantum mechanics, 1926-1941.* Part 1: *The probability interpretation and the statistical transformation theory, the physical interpretation, and the empirical and mathematical foundations of quantum mechanics, 1926-1932*). New York, Springer.

MESSIAH, A. (1999): *Quantum mechanics*. New York, Dover. Versión inglesa de *Mécanique quantique*, de 1958.

MOSHARRAFA, A.M. (1924): "Half-integral quantum numbers in the theory of the Stark effect and a general hypothesis of fractional quantum numbers". *Proceedings of the Royal Society of London A*, **105**, 641-650.

MOSHARRAFA, A.M. (1925): "On the quantum dynamics of degenerate systems". *Proceedings of the Royal Society of London A*, **107**, 237-246.

MOSKOVCHENKO, N. Ia. & FRENKEL, V. Ia. (eds.) (1990): *Ehrenfest-Ioffe. Nauchnaya perepiska 1907-1933 gg*. Leningrad, Nauka.

MOSSERI, R. (1999): *Léon Brillouin. À la croisée des ondes*. Paris, Belin.

NATANSON, L. (1911): "Über die statistische Theorie der Strahlung". *Physikalische Zeitschrift*, **12**, 659-666.

NAVARRO, L. (1990): *Einstein, profeta y hereje*. Barcelona, Tusquets.

NAVARRO, L. (2002-2003): "Sobre la necesidad de los quanta en torno a la celebración del primer Congreso Solvay". *Cronos*, **5-6**, 25-67.

NAVARRO, L. & GARRIDO, L.M. (1968): "Generalized adiabatic invariants in classical mechanics". *Journal of Physics A*, **1**, 326-330.

NAVARRO, L. & PÉREZ, E. (2002a): "Probabilitat i estadística en la física d'Einstein, 1902-1916". *Revista de Física*, vol. **3(2)**, 14-26.

NAVARRO, L. & PÉREZ, E. (2002b): "Principio de Boltzmann y primeras ideas cuánticas en Einstein". *Dynamis*, **22**, 377-410.

NAVARRO, L. & PÉREZ, E. (2004): "Paul Ehrenfest on the necessity of quanta (1911): Discontinuity, quantization, corpuscularity, and adiabatic invariance". *Archive for History of Exact Sciences*, **58**, 97-141.

NAVARRO, L. & PÉREZ, E. (2006): "Paul Ehrenfest: The genesis of the adiabatic hypothesis, 1911-1914". *Archive for History of Exact Sciences*, **60**, 209-267.

NERI, D. (1986): "Una nota su come Ehrenfest giunse alla formulazione del principio adiabatico". *Rivista di Storia della Scienza*, **3**, 375-383.

NIELSEN, J.R. (ed.) (1976): *Niels Bohr. Collected works*, vol. 3. *The correspondence principle (1918-1923)*. Amsterdam, North-Holland.

NIELSEN, J.R. (ed.) (1977): *Niels Bohr. Collected works*, vol. 4. *The periodic system (1920-1923)*. Amsterdam, North-Holland.

NORTHROP, T.G. (1963): "The adiabatic motion of charged particles". New York, Interscience publishers.

PAULI, W. (1922): "Über das Modell des Wasserstoffmolekülions". *Annalen de Physik*, **68**, 177-240. Reimpreso en PAULI (1964), vol. 2, 70-133.

PAULI, W. (1923): "Über das thermische Gleichgewicht zwischen Strahlung und freien Elektronen". *Zeitschrift für Physik*, **18**, 272-286. Reimpreso en PAULI (1964), vol. 2, 161-175.

PAULI, W. (1926): "Quantentheorie". En *Handbuch der Physik*, vol. 23. Berlin, Springer, 1-278. Reimpreso en PAULI (1964), vol. 1, 269-548.

PAULI, W. (1929): "Theorie der schwarze Strahlung". En *Müller-Pouillets Lehrbuch*, vol. 2, part 2, 11ª edición. Braunschweig, Friedrich Vieweg & Sohn, 1483-1553. Reimpreso en PAULI (1964), vol. 1, 565-635.

PAULI, W. (1933a): "Die allgemeinen Prinzipen der Wellenmechanik". En *Handbuch der Physik*, vol. 24. Berlin, Springer, 83-272. Segunda edición. Reimpreso en PAULI (1964), vol. 1, 771-938.

PAULI, W. (1933b): "Einige die Quantenmechanik betreffenden Erkundigungsfragen". *Zeitschrift für Physik* , **80**, 573-586. Reimpreso en PAULI (1964), vol. 2, 608-621.

PAULI, W. (1933c): "Paul Ehrenfest". *Die Naturwissenschaften*, **21**, 841-843. Reimpreso en PAULI (1964), vol. 2, 698-700. Versión inglesa en PAULI (1994), 79-84.

PAULI, W. (1964): *Collected scientific papers*. Edited by R. Kronig and V. F. Weisskopf in two volumes. New York, John Wiley & Sons.

PAULI, W. (1979): *Wolfgang Pauli. Wissenschaftlicher Briefwechsel. Band I: 1919-1929*. Herausgegeben von A. Hermann, K. von Meyenn und V.F. Weisskopf. Berlin, Springer.

PAULI, W. (1994): *Writings on physics and philosophy*. Edited by C. P. Enz and K. von Meyenn. Berlin, Springer.

PLANCK, M. (1900a): "Über irreversible Strahlungsvorgänge". *Annalen der Physik*, **1**, 69-122. Reimpreso en PLANCK (1958), vol. 1, 614-667.

PLANCK, M. (1900b): "Entropie una Temperatur strahlender Wärme". *Annalen der Physik*, **1**, 719-737. Reimpreso en PLANCK (1958), vol. 1, 668-686.

PLANCK, M. (1900c): "Über eine Verbesserung der Wienschen Spectralgleichung". *Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft*, **2**, 202-204. Reimpreso en PLANCK (1958), vol. 1, 687-689. Versión inglesa en TER HAAR (1967), 79-81.

PLANCK, M. (1900d): "Zur Theorie des Gesetzes der Energieverteilung in Normalspectrum". *Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft*, **2**, 237-245. Reimpreso en PLANCK (1958), vol. 1, 698-706. Versión inglesa en TER HAAR (1967), 82-90.

PLANCK, M. (1901a): "Über das Gesetz der Energieverteilung in Normalspectrum". *Annalen der Physik*, **4**, 553-563. Reimpreso en PLANCK (1958), vol. 1, 717-727.

PLANCK, M. (1901b): "Über irreversible Strahlungsvorgänge". *Annalen der Physik*, **6**, 818-831. Reimpreso en PLANCK (1958), vol. 1, 744-757.

PLANCK, M. (1906): *Vorlesungen über die Theorie der Wärmestrahlung*. Leipzig, Barth. Reimpreso en PLANCK (1988), 241-470.

PLANCK, M. (1910): "Zur Theorie der Wärmestrahlung". *Annalen der Physik*, **31**, 758-768. Reimpreso en PLANCK (1958), Vol. 2, 237-247.

PLANCK, M. (1911a): "Eine neue Strahlungshypothese". *Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft (Series 2)*, **13**, 138–148. Reimpreso en PLANCK (1958), vol. 2, 249-259.

PLANCK, M. (1911b): "Zur Hypothese der Quantenemission". *Berliner Berichte* (*Sitzungsberichte der Berliner Akademie der Wissenschaften, Physikalische-mathematische Klasse*), 723–731. Reimpreso en PLANCK (1958), vol. 2, 260-268.

PLANCK, M. (1913a): "Über das Gleichgewicht zwischen Oszillatoren, freien Elektronen und strahlender Wärme". *Preussische Akademie der Wissenschaften, Physikalisch-mathematische Klasse. Sitzungsberichte*, 350-363. Reimpreso en PLANCK (1958), vol. 2, 302-315.

PLANCK (1913b): *Vorlesungen über die Theorie der Wärmestrahlung*. Leipzig, Barth. Se trata de la segunda edición. Versión inglesa en PLANCK (1988), 1-240.

PLANCK, M (1914): "Eine veränderte Formulierung der Quantenhypothese". *Preussische Akademie der Wissenschaften, Physikalisch-mathematische Klasse. Sitzungsberichte*, 918-923. Reimpreso en PLANCK (1958), vol. 2, 330-335.

PLANCK, M. (1915a): "Über die Energieverteilung in einem System rotierenden Dipole". Elster-Geite-Festschrift, 313-317. Braunschweig, Friedrich Vieweg & Sohn. Reimpreso en PLANCK (1958), vol. 2, 336-340.

PLANCK, M. (1915b): "Über Quantenwirkungen in der Elektrodynamik". *Preussische Akademie der Wissenschaften, Physikalisch-mathematische Klasse. Sitzungsberichte*, 512-519. Reimpreso en PLANCK (1958), vol. 2, 341-347.

PLANCK, M. (1915c): "Die Quantenhypothese für Molekeln mit mehreren Freiheitsgraden". 1. Mitteilung und 2. Mitteilung. *Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellsachft*, **17**, 407-418 y 438-451. Reimpreso en PLANCK (1958), vol. 2, 349-360 y 362-375.

PLANCK, M. (1916): "Die physikalische Struktur des Phasenraumes". *Annalen der Physik*, **50**, 385-418. Reimpreso en PLANCK (1958), vol. 2, 386-419.

PLANCK, M. (1917a): "Uber einen Satz der statistischen Dynamik und seine Erweiterung in der Quantentheorie". *Preussische Akademie der Wissenschaften, Physikalisch-mathematische Klasse. Sitzungsberichte*, 324-341. Reimpreso en PLANCK (1958), vol. 2, 435-452.

PLANCK, M. (1917b): "Zur Theorie des Rotationsspektrums". 1. Mitteilung und 2. Mitteilung. *Annalen der Physik*, **52**, 491-505 y **53**, 241-256. Reimpreso en PLANCK (1958), vol. 2, 458-488.

PLANCK, M. (1918): "Zur Quantelung des asymmetrischen Kreisels". *Preussische Akademie der Wissenschaften, Physikalisch-mathematische Klasse. Sitzungsberichte*, 1166-1174. Reimpreso en PLANCK (1958), vol. 2, 489-497.

PLANCK, M. (1920): "Die Entstehung und bisherige Entwicklung der Quantentheorie". *Nobel-Vortrag. Gehalten vor der Königlich Schweididischen Akademie der Wissenschaften zu Stockholm am 2.6.1920*. Leipzig, Barth. Reimpreso en PLANCK (1958), vol. 3, 121-136.

PLANCK, M. (1958): *Physikalische Abhandlungen und Vorträge*. 3 vols. Braunschweig, Friedrich Vieweg & Sohn.

PLANCK, M. (1967): "The genesis and present state of development of the quantum theory". En *Nobel Lectures. Including presentation speeches and laureate's* *biographies. Physics, 1901-1921*. Amsterdam, Elsevier, 407-418. Versión original alemana en PLANCK (1920).

PLANCK, M. (1988): *The theory of heat radiation*. Introduction by Allan A. Needell. Los Angeles, Tomash Publishers & American Institute of Physics. Contiene la 1ª edición alemana, de 1906 —PLANCK (1906)—, y la 2ª edición, esta última en su versión inglesa, publicada en 1914 (traducción de la 2ª edición alemana de 1913: PLANCK (1913b)) por P. Blakiston Son & Co.

PLANCK, M. & DEBYE, P. & NERST, W. & VON SMOLUCHOWSKY, M. & SOMMERFELD, A. & LORENTZ, H. A. (1914): *Vorträge über die kinetische Theorie der Matherie und der Elektrizität*. Leipzig, Teubner.

POINCARÉ, H. (1911): "Sur la théorie des quanta". *Comptes Rendus*, **153**, 1103-1108.

POINCARÉ, H. (1912): "Sur la théorie des quanta". *Journal de Physique Théorique et Appliquée*, **2**, 5-34.

PRENTIS, J. J. (1995): "Poincaré's proof of the quantum discontinuity of nature". *American Journal of Physics*, **63**, 339-350.

RAYLEIGH, LORD (1902). "On the pressure of vibrations". *Philosophical Magazine*, **3**, 338-346.

REICHE, F. (1922) : *Teoría de los quanta. Su origen y desarrollo*. Barcelona, Calpe. Traducción de J. Palacios a partir del original alemán, de 1920.

ROSENFELD, L. (1936): "La première phase de l'évolution de la théorie des quanta". *Osiris*, **2**, 149-196. Versión inglesa en COHEN & STACHEL (1979), 193-234.

SACKUR, O. (1914): "Die spezifische Wärme der Gase und die Nullpunktsenergie". *Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft*, **16**, 728-734.

SÁNCHEZ RON, J.M. (2001): *Historia de la física cuántica, I. El periodo fundacional*. Barcelona, Crítica.

SCHRÖDINGER, E. (1922): "Über die spezifische Wärme fester Körper bei hoher Temperatur und über die Quantelung von Schwingungen endlicher Amplitude". *Zeitschrift für Physik*, **11**, 170-176. Reimpreso en SCHRÖDINGER (1984), 312-318.

SCHRÖDINGER, E. (1984): *Gesammelte Abhandlungen. Band 1: Beiträge zur statistischen Mechanik*. Braunschweig/Wiesbaden, Verlag der Österreichischen Akademie der Wissenschaften/Friedrich Vieweg & Sohn.

SCHULMANN R. & KOX, A.J. & JANSSEN, M. & ILLY, J. (eds.) (1998): *The collected papers of Albert Einstein*, vol. 8. *The Berlin years: Correspondence, 1914-1918 (Part A: 1914-1917)*. Princeton, Princeton University Press.

SCHWARZSCHILD, K. (1914): "Bemerkungen zu der Aufspaltung der Spektrallinien im elektrischen Feld". *Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft*, **16**, 20-24. Reimpreso en SCHWARZSCHILD (1992), vol. 3, 406-410.

SCHWARZSCHILD, K. (1916): "Zur Quantenhypothese". *Berliner Berichte* (*Sitzungsberichte der Berliner Akademie der Wissenschaften, Physikalische-mathematische Klasse*), 548-568. Reimpreso en SCHWARZSCHILD (1992), 428-448.

SCHWARZSCHILD, K. (1992): *Gesammelte Werke*. 3 vols. Edited by H. H. Voigt. Berlin, Springer.

SHAPERE, A. & WILCZEK, F. (eds.) (1989): *Geometric phases in physics*. Singapore, World Scientific.

SIGEKO, N. (2000): "Ishiwara Jun's quantum theory." *Historia Scientarum*, **71**, 112-119.

SMEKAL, A. (1918a): "Über die zum Beweise des Boltzmannschen Prinzips verwendete „wahrscheinlichste" Verteilung". *Physikalische Zeitschrift*, **19**, 7-10.

SMEKAL, A. (1918b): "Adiabatenhypothese und Boltzmannsches Prinzip". *Physikalische Zeitschrift*, **19**, 137-142.

SMEKAL, A. (1922): "Bemerkungen zur Quantelung nicht bedingt periodischer Systeme". *Zeitschrift für Physik*, **11**, 294-303.

SMEKAL, A. (1923): "Nachtrag zu meiner Arbeit: „Bemerkungen zur Quantelung nicht bedingt periodischer Systeme" ". *Zeitschrift für Physik*, **15**, 58-60.

SMEKAL, A. (1925): *Allgemeine Grundlagen der Quantenstatistik und Quantentheorie*. En *Encyklopädie der Mathematischen Wissenshcaften*, vol. V, 3. Teil, 28. Leipzig, Teubner.

SMEKAL, A. (1926) : "Statistische und molekulare Theorie der Wärme". En *Handbuch der Physik*, vol. 9. Berlin, Springer, 175-280.

SOLVAY (1923): *Atomes et électrons. Rapports et discussions du Conseil de Physique tenu a Bruxelles, du 1er au 6 avril 1921*. Paris, Gauthier Villars et Cie.

SOMMERFELD, A. (1911): "Das Plancksche Wirkungsquantum und seine allgemeine Bedeutung für die Molekularphysik". *Physikalische Zeitschrift*, **12**, 1057-1069. Se trata de la ponencia que pronunció el 25 de setiembre de 1911 en la 83ª *Naturforscherversammlung* celebrada en Karlsruhe. Reimpreso en SOMMERFELD (1968), vol. 3, 1-19.

SOMMERFELD, A. (1916a): "Zur Quantentheorie der Spektrallinien". *Annalen der Physik*, **51**, 1-94 y 125-167. Reimpreso en SOMMERFELD (1968), vol. 3, 172-308.

SOMMERFELD, A. (1916b): "Zur Theorie der Zeemaneffektes der Wasserstofflinien, mit einem Anhang über den Stark-Effekt". *Physikalische Zeitschrift*, **17**, 491-507. Reimpreso en SOMMERFELD (1968), vol. 3, 309-325.

SOMMERFELD, A. (1917): "Die Drudesche Dispersionstheorie vom Standpunkte des Bohrschen Modelles und die Konstitution von H_2, O_2 und N_2". *Annalen der Physik*, **53**, 497-550. Reimpreso en SOMMERFELD (1968), vol. 3, 378-431.

SOMMERFELD, A. (1921): *Atombau und Spektrallinien*. Braunschweig, Friedrich Vieweg & Sohn. Segunda edición, prácticamente una reedición de la primera, de 1919.

SOMMERFELD, A. (1922): *Atombau und Spektrallinien*. Braunschweig, Friedrich Vieweg & Sohn. Tercera edición revisada.

SOMMERFELD, A. (1968): *Gesammelte Schriften*. 3 vols. Braunschweig, Friedrich Vieweg & Sohn.

SOMMERFELD, A. (2000): *Arnold Sommerfeld. Wissentschaftlicher Briefwechsel. Band 1: 1892-1918*. Hrsg. von M. Eckert und K. Märker. München, Deutsches Museum.

SOMMERFELD, A. (2004): *Arnold Sommerfeld. Wissentschaftlicher Briefwechsel. Band 2: 1919-1951*. Hrsg. von M. Eckert und K. Märker. München, Deutsches Museum.

SPEZIALI, P. (ed.) (1972): *Albert Einstein. Michele Besso. Correspondance 1903-1955*. Paris, Hermann.

STACHEL, J. (1989) (ed.): *The collected papers of Albert Einstein*, vol. 2. *The Swiss years: Writings, 1900-1909*. Princeton, Princeton University Press.

STARK, J. (1909): "Über Röntgenstrahlen und die atomistische Konstitution der Strahlung, I. Röntgestrahlen". *Physikalische Zeitschrift*, **10**, 579-586.

STARK, J. (1910): "Zur experimentellen Entscheidung zwischen der Lichtquantenhypothese und der Ätherimpulstheorie der Röntgestrahlen". *Physikalische Zeitschrift*, **11**, 24-31.

STOLZENBURG, K. (1984) (ed.): *Niels Bohr. Collected works*, vol. 5. *The emergence of quantum mechanics (mainly 1924-1926)*. Amsterdam, North-Holland.

TER HAAR, D. (1966): "Adiabatic invariance and adiabatic invariants". *Contemporary Physics*, **7**, 447-458.

TER HAAR, D. (1967): *The old quantum theory*. Oxford, Pergamon Press.

THEIMER, O. & RAM, B. (1976): "The beginning of quantum statistics". *American Journal of Physics*, **44**, 1056-1057.

THOMAS, L.H. (1925): "An extended form of Kronecker's theorem with an application which shows that Burgers' theorem on adiabatic invariants is statistically true for an assembly". *Proceedings of the Cambridge Society*, **22**, 886-903.

VAN DELFT, D. (2006): "Albert Einstein in Leiden". *Physics Today*, **April**, 57-72.

VAN DER WAERDEN, B.L. (1968): *Sources of quantum mechanics*. New York, Dover.

VON LAUE, M. (1925): "Zur Prinzip der mechanischen Transformierbarkeit (Adiabatenhypothese)". *Annalen der Physik*, **76**, 619-628.

WARBURG, E. (1913): "Bemerkungen zu der Aufspaltung der Spektrallinien im elektrischen Feld". *Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft*, **15**, 1259-1266.

WHEATON, B. (1977): *Catalogue of the Paul Ehrenfest Archive at the Museum Boerhaave. Leiden*. Leiden, Communication 151 of the National Museum for the History of Science and Medicine 'Museum Boerhaave'.

WHITTAKER, E.T. (1987): *A history of the theories of aether and electricity*. New York, Tomash Publishers & American Institute of Physics.

WHITTAKER, E.T. (1989): *A treatise on the analytical dynamics of particles* & *rigid bodies*. Cambridge, Cambridge University Press. Cuarta edición. Primera edición de 1904.

WIEN, W. (1894): "Temperatur und Entropie der Strahlung." *Annalen der Physik und Chemie*, **288**, 132-165.

WIEN, W. (1909): *Theorie der Strahlung*. En *Encyklopädie der Matematischen Wissenschaften*, vol. V, 3. Teil, 23. Leipzig, Teubner, 1909-1926.

WILSON, H. A. (1910): "On the statistical theory of heat radiation". *Philosophical Magazine*, **20**, 121-125.

WILSON, W. (1915): "The quantum-theory of radiation and line spectra". *Philosophical Magazine*, **29**, 795-802.

WOLFKE, M. (1913a): "Zur Quantentheorie. Vorläufige Mitteilung". *Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellsachft*, **15**, 1123-1129.

WOLFKE, M. (1913b): "Zur Quantentheorie. Zweite vorläufige Mitteilung". *Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellsachft*, **15**, 1215-1218.

WOLFKE, M. (1914a): "Welche Strahlungsformel folgt aus der Annahme der Lichtatome?". *Physikalische Zeitschrift*, **15**, 308-310.

WOLFKE, M. (1914b): "Antwort auf die Bemerkung Herrn Krutkows zu meiner Note: Welche Strahlungsformel folgt aus der Annahme der Lichtatome?". *Physikalische Zeitschrift*, **15**, 463-464.

WOLFKE, M. (1921): "Einsteinsche Lichtquanten und räumliche Struktur der Strahlung". *Physikalische Zeitschrift*, **22**, 375-379.