

## COMBINATORIA Y TEORÍA CUÁNTICA, 1910-1914

ENRIC PÉREZ CANALS

Universidad de Barcelona

### RESUMEN

El uso de la combinatoria en lo que se conoce como the old quantum theory se remonta a la célebre deducción de Planck, de 1900. Pero hasta 1910 la combinatoria no jugó prácticamente ningún otro papel en el desarrollo de la teoría cuántica. Entre 1910 y 1914 aparecieron algunas contribuciones con el objeto de afinar o clarificar aquella deducción. En este artículo queremos destacar el interés de las investigaciones que el físico vienés P. Ehrenfest realizó en esta dirección, así como su conexión con investigaciones de su colega ucraniano A. Joffé, y de I. Krutkow, un discípulo ruso de Ehrenfest, a la vista de las respectivas publicaciones, los cuadernos de notas personales de Ehrenfest y su correspondencia científica con Joffé. Ello obliga —en nuestra opinión— a introducir algunos nuevos matices en los estudios historiográficos más difundidos acerca del periodo considerado (1910-1914), donde las contribuciones de Debye, Lorentz, Natanson, Ehrenfest y Kamerlingh-Onnes juegan un papel destacado.

### ABSTRACT

The use of combinatorics in which it is known as the old quantum theory goes back to the famous deduction of Planck, from 1900. But until 1910 combinatorics practically did not play any other role in the development of the quantum theory. Between 1910 and 1914 some contributions appeared with the objective to improve or to clarify that deduction. In this paper we want to emphasize the interest of the investigations that the Viennese physicist P. Ehrenfest carried out in this direction, as well as its connection with investigations of his Ukrainian colleague A. Joffé and of I. Krutkow, a Russian disciple of Ehrenfest, at sight of the respective publications, Ehrenfest's personal notebooks and his scientific correspondence with Joffé. It forces —in our opinion— to introduce some new nuances in the widespread historiographical studies on the considered period (1910-1914), where the contributions of Debye, Lorentz, Natanson, Ehrenfest and Kamerlingh-Onnes play an outstanding role.

Palabras clave: Teoría Cuántica, Fotón, Combinatoria, Indistinguibilidad, Ehrenfest, Estadística, Siglo XX.

El 12 de diciembre de 1951, Albert Einstein escribía a su amigo Michele Besso<sup>1</sup>:

«Un total de cincuenta años de cavilación consciente no me ha acercado la respuesta de la pregunta ‘¿Qué son los *quanta* de luz?’. Ciertamente que hoy cualquier pillastre cree saberla, pero se engaña.»

La respuesta que tan poca confianza le inspiraba la constituyen las propiedades de la partícula que hoy denominamos fotón. Este fue el nombre que se les asignó a los *quanta* de luz varios años después de que Einstein propusiera su hipótesis, en 1905<sup>2</sup>. En esos años se fueron definiendo sus características, entre las que se encuentra la forma en que hay que contar las distintas distribuciones de *quanta*, o lo que es lo mismo, la forma en que se determina qué distingue a las distribuciones entre sí. Eso era imprescindible para deducir teóricamente las propiedades de la radiación térmica, y fue el propio Einstein quien en 1924 y 1925 propuso la primera versión de la estadística que regía a los *quanta* de luz: la teoría cuántica del gas ideal, esto es, la estadística de Bose-Einstein<sup>3</sup>. Se entiende entonces que Einstein, en 1951, no se diera por satisfecho con la versión mayoritariamente aceptada del concepto de *quanta* de luz, pues es sabido que nunca consideró la mecánica cuántica como una teoría definitiva, y era precisamente ésta la que debía fundamentar la estadística que en buena medida definía a las partículas luminosas.

Antes de que los *quanta* de luz pasaran a denominarse fotones, y antes incluso de que la mayoría de físicos consideraran seriamente la hipótesis de Einstein, la palabra *quanta* se asociaba generalmente a los elementos de energía con que Planck, en 1900, había deducido la ley de radiación que lleva su nombre<sup>4</sup>. Pero ambas hipótesis cuánticas corrieron muy distinta suerte: allá por 1911, donde centraremos buena parte de nuestra atención, la hipótesis de Planck se convertía en un problema a resolver asumido ya por el grueso de la comunidad de físicos, mientras que los *quanta* de luz, aunque tenían algún seguidor, en general se ignoraban, siendo considerados incluso como un desliz del ya por entonces reconocido Einstein<sup>5</sup>. La diferencia fatal consistía en su existencia en el vacío, pues se concebían —interpretando con excesiva libertad la hipótesis einsteiniana— como granos luminosos propagándose en el espacio, significando algo así como una vuelta a una constitución corpuscular de la luz; por otro lado, los *quanta* de Planck se pensaban sólo como una limitación de la cantidad de energía intercambiada por los resonadores planckianos.

Pero no era esa la única diferencia entre las hipótesis cuánticas de Einstein y de Planck, al menos en la formulación de Einstein de 1905. Había otra de tipo estadístico, combinatorio, de la que muy pocos físicos se percataron, incluso después de instaurado ya el fotón, pues como ocurre no pocas veces, la atención acaparada por el nuevo concepto hizo descuidar anteriores debates. La combinatoria hace su entrada en la historia de la *old quantum theory* en la mismísima deducción que Planck hiciera en 1900 de la ley de radiación<sup>6</sup>. Pero prácticamente no vuelve a aparecer en las discusiones hasta 1910, iniciándose un período en que se hicieron algunas contribuciones en este sentido, que finaliza, más o menos, en 1914, al empezar la primera guerra mundial<sup>7</sup>. Años más tarde, a principios de la década de 1920, aparecieron nuevos trabajos, que conformarían algo así como un segundo período<sup>8</sup>. En 1924-1925, situáramos el episodio final, al publicarse los trabajos de Bose y Einstein<sup>9</sup>.

En este trabajo quisiéramos centrarnos en lo que hemos denominado primer período, correspondiente a los años 1910-1914. A nuestro parecer, en los estudios historiográficos que se han publicado al respecto sobre estos episodios se ha menospreciado la importancia de algunas de las contribuciones a las que dedicaremos más atención, y en particular las de Paul Ehrenfest, así como su conexión con las de Abram F. Joffé y Iurii A. Krutkow<sup>10</sup>. Trataremos de poner de manifiesto que las investigaciones de estos autores muestran un alto grado de entendimiento en relación al estado de la cuestión cuántica, sin que ello se haya reconocido ni por sus colegas de entonces ni por los historiadores de la teoría cuántica.

Dedicaremos pues lo que sigue a estudiar los análisis combinatorios más relevantes hechos entre 1910 y 1914, cuyos autores son: Debye, Lorentz, Natanson, Ehrenfest, Krutkow y Kamerlingh-Onnes (el de Joffé no es propiamente combinatorio). Aunque son de sobra conocidas, hemos introducido un breve resumen de sendas formulaciones de las hipótesis de Planck y Einstein, para destacar puntos que nos interesarán en lo que sigue. Como comprobará el lector, nos hemos visto obligados a resumir drásticamente el contenido de todos los artículos a que nos referimos, que en general tienen un marcado carácter técnico; pero las limitaciones de espacio y el deseo de ser claros y precisos nos obligan a ello.

## 1. La hipótesis de Planck

Empezaremos situando la hipótesis cuántica de Planck, y para ello nos centraremos en dos pasajes de la primera edición de su libro *Teoría de la Radiación Térmica*, publicado en 1906, que nos habrán de ser útiles en lo que sigue<sup>11</sup>. Como se entenderá más adelante, escribimos este apartado guiados por el análisis de Ehrenfest de 1911, donde remite a estos dos lugares de la obra de Planck para precisar de forma clara su crítica. En ellos, Planck ofrece dos posibles interpretaciones de la cuantización, provocando, en opinión de Ehrenfest, la confusión generalizada que existía en torno a su significado.

La primera deducción que hizo de su ley en 1900, y que reproduce con algo más de rigor en su libro, normalmente se asocia a la imitación de los métodos combinatorios de Boltzmann, inicialmente tan ajenos a los intereses de Planck<sup>12</sup>. Pero sería más riguroso hablar de adaptación antes que imitación, puesto que Planck no hace exactamente lo mismo que Boltzmann, siendo las diferencias en absoluto banales.

Planck asocia la probabilidad de un estado al número de formas, que él denomina complejiones, en que puede realizarse. Para calcular el número de complejiones, propone un método rápido que consiste en dividir la energía total en  $P$  elementos de magnitud  $\varepsilon$ , que denomina elementos de energía (*Energieelemente*), y repartirlos entre  $N$  resonadores. Así, si  $U_N$  es la energía total del sistema, tendremos

$$P = \frac{U_N}{\varepsilon}. \quad (1)$$

No importa qué elemento de energía en concreto se encuentra en cada resonador; si pensamos en el modelo de urnas, esto equivale a decir que si en una urna que contenga una bola para cada resonador hacemos series de  $P$  extracciones (con reposición de la bola), el orden en que aparezcan las bolas nos es totalmente indiferente. El número de complejiones para un estado así definido vendrá dado por la expresión combinatoria de las combinaciones con repetición de  $N$  elementos escogidos de  $P$  en  $P$  (no importa el orden y se puede escoger un elemento más de una vez):

$$W = \frac{(N+P-1)!}{(N-1)! P!} \quad (2)$$

Una vez Planck identifica esta expresión con la probabilidad de un estado, aplica el principio de Boltzmann

$$S = k \log W \quad (3)$$

y utiliza la ley del desplazamiento de Wien, que prescribe que la ley de radiación sea de la forma<sup>13</sup>

$$\rho(\nu, T) d\nu = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} h\nu \cdot f\left(\frac{h\nu}{kT}\right) d\nu, \quad (4)$$

para obtener finalmente la magnitud del elemento de energía

$$\varepsilon = h\nu, \quad (5)$$

y la entropía del estado

$$S = k \left\{ \left( 1 + \frac{U}{h\nu} \right) \log \left( 1 + \frac{U}{h\nu} \right) - \frac{U}{h\nu} \log \frac{U}{h\nu} \right\}. \quad (6)$$

Esta expresión conduce directamente, mediante el uso apropiado de relaciones termodinámicas, a la célebre ley de Planck<sup>14</sup>:

$$\rho(\nu, T) d\nu = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \frac{h\nu}{e^{kT} - 1} d\nu. \quad (7)$$

Pocas páginas después Planck ofrece otra interpretación de la hipótesis cuántica<sup>15</sup>. Quiere recuperar la expresión de la entropía (6) no apelando a la energía total del sistema, sino directamente al estado electromagnético de un resonador individual. Dado que la energía de un resonador es

$$U = \frac{1}{2} k f^2 + \frac{1}{2} \frac{g^2}{L}. \quad (8)$$

( $f$  representa la coordenada de posición, y  $g = L\dot{f}$  su momento), las líneas de energía constante en la superficie ( $f, g$ ) serán elipses con área

$$2\pi U \sqrt{\frac{L}{k}} = \frac{U}{\nu}, \quad (9)$$

donde  $\nu$  es la frecuencia propia del resonador. La hipótesis cuántica se puede interpretar ahora suponiendo que la medida de la probabilidad de un estado viene dada por el área de cada uno de los anillos elípticos, que denomina regiones elementales (*Energiegebiete*), que están definidos por la condición (véase la Figura 1).

$$\frac{\Delta U}{\nu} = \text{const.} \quad (10)$$

Si se pone  $\Delta Y = \varepsilon$  recuperamos el *quantum*  $\varepsilon = h\nu$  sin recurrir a la ley del desplazamiento (4), y de paso dotamos a la constante  $h$  de un significado físico del que depende toda la teoría; denominamos a  $h$  *quantum* de acción (*Wirkungsquantum*).

Planck propone dos interpretaciones aparentemente compatibles de su hipótesis cuántica, una en términos de elementos de energía y la otra en términos de regiones elementales. En común tienen que ni en uno ni otro caso insinúa nada relacionado con la corpuscularidad de estos *quanta*, siendo el primer método sólo una representación formal para hacer el cálculo.

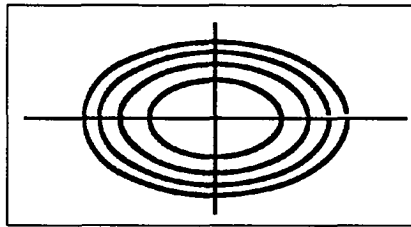


Figura 1.-Estas son las regiones elementales (Elementargebiete) propuestas por Planck (este gráfico no aparece en su libro). En el eje de abscisas se representa la coordenada de posición  $f$ , y en la ordenada su momento  $g$ . Cada elipse corresponde a un valor de la energía diferente, múltiplo entero de  $h\nu$ ; véanse las ecuaciones (8) y (10).

## 2. La hipótesis de Einstein

Einstein formuló su hipótesis de los *quanta* de luz en 1905 sin establecer ninguna conexión con la hipótesis de Planck<sup>16</sup>. Enunció por primera vez que las leyes clásicas conducían a la ley de Rayleigh-Jeans,

$$\rho(\nu, T) d\nu = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} kT \cdot d\nu, \quad (11)$$

lo que equivalía a decir que algún tipo de hipótesis nueva habría que aventurar. Pero en este artículo, no plantea los *quanta* de luz como solución a tal problema, sino que apela a su utilidad para entender de forma sencilla algunos fenómenos luminicos de creación y transformación de luz, de los cuáles presenta tres ejemplos: la ionización

de gases por luz ultravioleta, la producción de rayos catódicos mediante la iluminación de los sólidos (efecto fotoeléctrico) y la fotoluminiscencia.

Para establecer una analogía entre gases y radiación, Einstein calcula la variación de entropía en un cambio de volumen para uno y otro caso. Para los gases utiliza un método directo: siendo la probabilidad de que una molécula de un gas (contenido en una cavidad de volumen  $V_0$ ) esté, accidentalmente, en la porción de volumen  $V$

$$\frac{V}{V_0}, \quad (12)$$

y dado que las moléculas son independientes, la probabilidad de que  $n$  moléculas estén en el volumen  $V$  se obtendrá sin más elevando (12) a la  $n$ . La relación de entropías viene dada por el principio de Boltzmann (3):

$$S - S_0 = k \ln \left( \frac{V}{V_0} \right)^n. \quad (13)$$

Al considerar la radiación, utiliza la ley de Wien, válida sólo para altas frecuencias (véase Figura 2):

$$\rho(\nu, T) d\nu = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} h\nu \cdot e^{-\frac{h\nu}{kT}} d\nu. \quad (14)$$

Utilizando expresiones termodinámicas, deduce la variación de entropía correspondiente a un cambio en un volumen que contenga radiación con esa distribución de frecuencias, obteniendo:

$$S - S_0 = k \ln \left( \frac{V}{V_0} \right)^{\frac{E}{h\nu}}. \quad (15)$$

Identifica el argumento del logaritmo con la probabilidad relativa de que la radiación se encuentre en el volumen  $V_0$  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 de *quanta* de energía independientes de magnitud  $h\nu$ . La energía cinética media de estos *quanta* es  $3kT$ , el doble que la de una molécula de gas material.

Al año siguiente Einstein se pregunta cómo ha evitado Planck el llegar a la ley de Rayleigh-Jeans (11), siendo esta ley la que está acorde con las teorías vigentes<sup>17</sup>. La

respuesta es clara: aplicando la «hipótesis de los quanta de luz»<sup>18</sup>. En la primera parte de este breve artículo de 1906 muestra, con argumentos mecánico-estadísticos, que la única forma de esquivar el resultado no deseado y llegar en cambio a la ley de Planck es sustituyendo las integrales sobre la energía de los resonadores por sumatorios. Así que la energía de un resonador sólo puede ser un múltiplo de  $h\nu$ , variando en los procesos de emisión y absorción a saltos, múltiplos de  $h\nu$ .

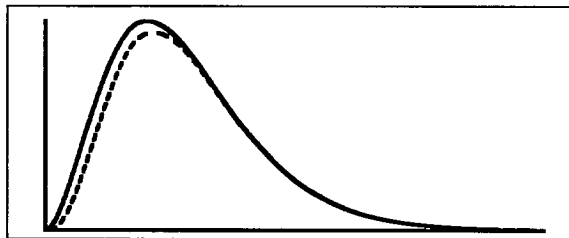


Figura 2.- Leyes de Wien (14) –línea discreta– y de Planck (7) –línea continua–. El eje de abscisas representa la frecuencia y el de ordenadas la densidad energética.

El gráfico es para una  $T$  fijada. Observamos la coincidencia y discrepancia a frecuencias altas y bajas.

Einstein señala de forma precisa la contradicción que esta concepción implica con la teoría de Maxwell. Pero aclara que no es su intención desacreditar a la teoría de Planck, sino mostrar que ésta ha introducido en la física un elemento hipotético nuevo: la hipótesis de los *quanta* de luz. El hecho de que el contenido energético de los resonadores se viera restringido a valores múltiplos de  $h\nu$  le parecía que reforzaba su hipótesis heurística sobre el funcionamiento de determinados fenómenos lumínicos.

Este artículo de 1906 pudo contribuir en gran medida a la confusión que hubo más tarde con el uso de la expresión *quanta* de luz, dado que Einstein atribuye a Planck su utilización. En 1905 había sido muy prudente al insistir en el rango de validez de su hipótesis, pero ahora, al referirse a la cuantización planckiana (más cercana a la segunda interpretación que hemos presentado en el apartado 1), parece perder precisión, igualando hipótesis cuánticas.

### 3. Otras formulaciones

Varios historiadores están de acuerdo en situar en 1911 el año a partir del cuál ya puede considerarse que la comunidad de físicos reconocía mayoritariamente que



había que pensar en construir una teoría cuántica<sup>19</sup>. A la confirmación teórica de la necesidad de la discontinuidad llegaron independientemente Ehrenfest en 1911 y Henri Poincaré en 1912, recibiendo éste último un reconocimiento mucho mayor<sup>20</sup>. De 1910 son dos de las contribuciones que vamos a tratar a continuación, y en ellas encontramos dos interpretaciones de los elementos de energía de Planck, un tanto diferentes a las suyas, y que formaban parte de sendas deducciones de su ley de radiación. La primera corresponde a Peter Debye, y apareció en el breve artículo «La noción de probabilidad en la teoría de la radiación»<sup>21</sup>. Su único objetivo es proporcionar una deducción de la ley de Planck que evidencie que los resonadores superfluos, innecesarios, una vez que se ha usado la hipótesis de los *quanta*, lo que permite eliminar de forma justificada todo el formalismo electromagnético que, según Debye, estaba en contradicción con dicha hipótesis. Debye aplica la cuantización a la radiación misma, esto es, a los modos normales, y la fórmula como sigue<sup>22</sup>:

«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  $h\nu$ .»

Define después una función  $f(\nu)$ , que indica cuantos *quanta* posee el modo propio con frecuencia  $\nu$ . Estas consideraciones le permiten obtener un concepto (operativo) de probabilidad de un estado radiativo con el que poder calcular la entropía para maximizarla después, con las ligaduras correspondientes a la radiación negra (de equilibrio) y obtener finalmente la ley de Planck. La probabilidad de un estado vendrá dada por la fórmula:

$$W = \prod \frac{(N \cdot d\nu + N \cdot f \cdot d\nu)!}{(N \cdot d\nu)!(N \cdot f \cdot d\nu)!} \quad (16)$$

donde  $N \cdot d\nu$  es el número de modos propios con frecuencia entre  $\nu$  y  $\nu+d\nu$ , y el productorio se extiende a todas las frecuencias. Observemos que la expresión (16) es la misma (pero para distintas frecuencias) que utilizó Planck (2) pero con distinta interpretación: el número de resonadores  $N$  es ahora el número de modos propios con frecuencia entre  $\nu$  y  $\nu+d\nu$  ( $=Nd\nu$ ), y el número de elementos de energía  $P$  se convierte en la cantidad de *quanta* con frecuencia entre  $\nu$  y  $\nu+d\nu$  ( $=Nfd\nu$ ).

La contribución de Debye no destaca por su originalidad, puesto que Ehrenfest y Einstein ya habían señalado en 1906 que la hipótesis cuántica es la responsable de que se pueda obtener la ley de Planck, restando importancia al papel de

los resonadores<sup>23</sup>. En el mismo artículo, el propio Ehrenfest realizó su análisis de la radiación considerando los modos propios, aunque no llegó a aplicarles la cuantización. Pero el artículo de Debye tuvo mayor difusión, y condensaba de forma clara lo dicho anteriormente.

Hendrik A. Lorentz presentó una deducción combinatoria de la ley de Planck en la última de las seis charlas que del 24 al 29 de octubre constituyeron las conferencias Wolfskehl de Göttingen de 1910<sup>24</sup>. Éstas consistieron en una detallada exposición del estado de la cuestión cuántica (entre otros temas de moda de la física del momento), y también tuvieron una resonancia considerable. Lorentz dedicó la sexta y última 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. En dicha sesión descartó la hipótesis de los *quanta* de luz de Einstein (adoptada también por Stark), a tenor de su incompatibilidad, entre otros fenómenos, con el de interferencia<sup>25</sup>.

El no poder utilizar el principio de Hamilton y la carencia de alternativas satisfactorias justificaba, a ojos de Lorentz, la utilización del cálculo de probabilidades: hay que buscar la distribución de resonadores más probable en el espacio de energías, imitando lo que ya hiciera Boltzmann con los gases monoatómicos. Considera un sistema formado por  $n$  resonadores de frecuencia  $\nu$  y  $n'$  moléculas. Con las moléculas sigue exactamente los pasos del tratamiento de Boltzmann: divide en  $k$  celdas el diagrama de velocidades de forma que  $n'_1$  designará el número de moléculas que hay en el elemento 1,  $n'_2$  el número de moléculas que hay en el elemento 2, ... . Esta serie de  $n'_i$  cumple la condición

$$n'_1 + \dots + n'_k = n'. \quad (17)$$

Para los resonadores distingue también  $k$  «estados»:  $n_1$  indicará el número de resonadores sin energía,  $n_2$  el número de resonadores con energía  $q$ , ...;  $q$  es el elemento de energía, y ahora la condición (17) es

$$n_1 + \dots + n_k = n. \quad (18)$$

La energía total del sistema será

$$n'_1 e'_1 + \dots + n'_k e'_k + (n_2 + 2n_3 + \dots + (k-1)n_k) \cdot q = \mathcal{E}. \quad (19)$$

Define 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 diagrama 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 extracciones  $(n'_1, n'_2, \dots; n_1, n_2, \dots, n_k)$  que cumplan las ligaduras pertinentes (17), (18) y (19). Lorentz maximiza el logaritmo de la probabilidad, proporcional a<sup>26</sup>

$$\frac{(n+n')!}{n_1!n_2!\cdots n_k!n'_1!n'_2!\cdots n'_k!} \quad (20)$$

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

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 ambigüedad de la confusión con los *quanta* de luz. 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 la de Planck, a pesar de las intenciones de su autor<sup>27</sup>.

Veamos ahora una contribución de Ladislas Natanson, físico de la Universidad de Cracovia, en que intentaba establecer unos criterios claros y manejables de utilización de las técnicas combinatorias, considerando modelos de receptáculos y unidades<sup>28</sup>. En la primera parte de este artículo aclara cómo cuenta y ordena Planck los elementos de energía, y para ello construye 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 caso (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

$$U = \frac{N!}{\prod_{i=1}^p N_i!} \quad (21)$$

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

$$B = \frac{n!}{\prod_{i=0}^{i=p} (A)^{N_i}} \quad (22)$$

modos de asociación.

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

$$\sum_{\{N_0, N_1, \dots, N_n\}} U = \frac{(N+n-1)!}{(N-1)!(n)!} \quad (23)$$

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

$$\sum_{\{N_0, N_1, \dots, N_n\}} U \cdot B = N^n \quad (24)$$

Tanto en la expresión (23) como en la (24), el sumatorio se extiende al conjunto de todas las series de  $N_i$ 's que mantengan fijas  $n$  y  $N$ . Estas dos expresiones le permiten obtener 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.

Dicho esto, Natanson afirma que Planck consideró los receptáculos como identificables y los elementos de energía como no identificables, ocurriendo lo mismo en todas las demostraciones posteriores conocidas: Planck consideró la probabilidad de un modo de colocación como el cociente entre (21) y (23), lo que implícitamente presupone equiprobabilidad de complejiones (término no utilizado por Natanson). Se limita a señalar que semejante asignación de acontecimientos equiprobables está por demostrar, y al estilo en que Planck lo hiciera ya en 1901,

encuentra la única justificación posible en la correspondencia de los resultados obtenidos con la experiencia<sup>29</sup>; al mismo tiempo objeta que el hecho de que las unidades de energía no sean identificables es un concepto que no se sabe exactamente lo que quiere decir, y, hasta donde él conoce, tampoco ha sido demostrado a partir de principios generales.

Pero parece que Planck no entendió la crítica, cosa lógica, dado que el planteamiento de Natanson considera partículas, al menos en cierto sentido. Al pensar en sus elementos de energía como en fracciones de la energía total, la no identificabilidad no era un problema. Así, en la comunicación que presentó en el Congreso Solvay de 1911, en el pasaje en que explicaba el significado del concepto de complejión, señaló que «Este cálculo no conduce a ninguna ambigüedad y en particular no oculta la indeterminación de la que recientemente ha hablado Natanson en *Phisikalische Zeitschrift*»<sup>30</sup>. Eso es todo; 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 ese no era el caso. Como dice Darrigol, «No podía haber conflicto en la mente de Planck entre su combinatoria y la idea clásica de partículas independientes»<sup>31</sup>.

Natanson aún dedicó el resto de su artículo (de hecho la mayor parte) a ofrecer una deducción de la serie de  $N_i$ 's que maximizaran la expresión (21). Al leerlo, nos sorprende que al final de su trabajo pretenda haber obtenido un resultado válido para gases y radiación (en sendos límites), 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<sup>32</sup>. De esta manera, y a nuestro modo de ver, lo que en alguna ocasión se presenta como un antecedente de distinción entre las futuras estadísticas de Maxwell-Boltzmann y Bose-Einstein se nos aparece como un trabajo más bien oscuro. Ni tan siquiera menciona la hipótesis de los *quanta* de luz, presentando la ley de Wien simplemente como un límite de la de Planck. Pensamos que se ha valorado con excesiva generosidad esta contribución de Natanson en los estudios historiográficos en que se menciona<sup>33</sup>. Si ciertamente el planteamiento inicial parece merecer más atención de la que recibió entonces, por su originalidad y claridad, en la segunda parte del artículo Natanson muestra tener una visión del problema más matemática que física, incurriendo en no pocas ambigüedades interpretativas.

#### 4. De San Petersburgo a Leiden. Distinción estadística entre *quanta*

Las propiedades estadísticas de los *quanta* de luz no preocuparon demasiado, por lo que se deduce de las publicaciones, a los físicos que trabajaban en los centros

de investigación más prestigiosos del momento. Seguramente porque este aspecto resultaba secundario comparado con la idea de que la luz se propagara en forma de corpúsculos. El estudio de las escasas consideraciones estadísticas sobre los *quanta* podría entonces parecer irrelevante, si no fuera porque estamos obligados a reconocer que nos encontramos ante las primeras inquietudes que provocó la gestación del posterior concepto de indistinguibilidad cuántica.

Estas inquietudes iniciales no tuvieron lugar en ninguno de los países en que usualmente se admite que había investigación de primera línea, sino en Rusia, y más concretamente en San Petersburgo. Allí recaló Ehrenfest en 1907, natural de Viena, y allí trabajó amistad con el físico ucraniano Joffé. En San Petersburgo, Ehrenfest y su esposa Tatiana, inauguraron un grupo de discusión en el que se trataban los temas más candentes de la física del momento<sup>34</sup>. En ellos se habló en más de una ocasión de los *quanta* de luz, y entre los jóvenes físicos que asistieron a dichos coloquios, se contaba Krutkow, quién siguió a Ehrenfest a Leiden cuando éste fue nombrado sucesor de Lorentz en 1912<sup>35</sup>.

Ehrenfest, Joffé y Krutkow publicaron por separado trabajos de distinto alcance relacionados con la hipótesis de Einstein. En 1914, Ehrenfest escribió un breve artículo en colaboración con Heike Kamerlingh-Onnes en que presentaban una formulación clara y sencilla de un análisis combinatorio de los *quanta* de luz que recogía parte de lo expuesto por Joffé, Krutkow, y el propio Ehrenfest, en sus contribuciones anteriores. Ninguno de estos trabajos tuvo mucha resonancia; pero no hay que olvidar que la primera guerra mundial cortó muchas investigaciones y dificultó la comunicación entre científicos de diferentes países<sup>36</sup>.

A continuación trataremos de poner de manifiesto que las contribuciones de estos tres autores, que coincidieron en San Petersburgo alrededor de 1910, presenta una clara conexión que nunca antes hemos visto señalada. Dicha conexión veremos que es interesante no sólo por las circunstancias personales que rodearon a sus respectivas contribuciones, sino sobre todo por que nos proporciona interpretaciones más entendibles de sus trabajos. De paso, ofrecemos una tentativa de reconstrucción de las investigaciones que llevaron a Ehrenfest a los resultados que publicó, tarea que hemos llevado a cabo guiados por su correspondencia y sus cuadernos de notas.

#### 4.1. El problema de Joffé, los desarrollos de Ehrenfest, y la solución de Krutkow

Joffé, en los coloquios de San Petersburgo, se mostró partidario en más de una ocasión de seguir el camino iniciado por Einstein y profundizar en una descripción de la radiación de tipo atomístico, ya en 1908<sup>37</sup>. Consultando alguna de las cartas que se conservan de la correspondencia entre él y Ehrenfest, hemos podido comprobar cuán hondo había calado en su mente la analogía entre gases y radiación<sup>38</sup>. Parece que fue Joffé quién invitó a Ehrenfest a dilucidar qué distinguía los *quanta* de Einstein de los de Planck. La semejanza entre la ley de distribución de velocidades de Maxwell-Boltzmann y la ley de Wien le llamaba la atención, y preguntó a Ehrenfest cómo es que Planck, utilizando *quanta* elementales había obtenido una fórmula de radiación diferente de la de Wien.

Aunque los intereses de Joffé estaban más orientados hacia la física aplicada y experimental, en 1911 publicó un artículo en *Annalen*, tal vez la revista de física más prestigiosa de entonces (al menos en lengua alemana), en que presentó una atrevida teoría de la radiación con aspiraciones de altos vuelos: desarrollar la propuesta de Einstein, fundamentando su significado, precisando las características de los *quanta* de luz y estableciendo una analogía más estrecha con los gases<sup>39</sup>. En la primera parte de su trabajo, Joffé define una función de estado de la radiación, de forma termodinámica (sirviéndose de un ciclo de Carnot), que en el caso de la radiación negra sería prácticamente equivalente a la entropía, y en la que aparece la magnitud, una especie de frecuencia promedio para la que ofrece tres posibles definiciones. Esta magnitud jugaría el papel de la temperatura, de modo que en un sistema nunca aumentaría sin que este aumento fuera compensado de alguna forma. Tras sacar a colación algunos fenómenos lumínicos irreversibles para mostrar la plausibilidad de su propuesta, inicia la segunda parte del artículo, titulada «Estructura atómica de la radiación». Define una nueva función de estado:

$$P = \frac{U}{v}, \quad (25)$$

donde  $U$  es la energía de la radiación. Establece la analogía con los gases, cuantizando la magnitud  $P$ :

$$P = N \cdot h, \quad (26)$$

y dedica no pocas líneas a diseñar las características de lo que él denomina *quanta* de radiación (*Strahlungsquanten*). Joffé justifica su osadía alegando que la hipótesis de Einstein ha demostrado tener numerosas ventajas para el estudio de la radiación, de las que pone varios ejemplos. Entre ellos aparecen la buena predicción del

comportamiento de la capacidad calorífica a bajas temperaturas y la eficacia demostrada en el cálculo de probabilidades (ni uno ni otro caso son ejemplos adecuados para relacionarlos con los *quanta* de luz, y muestran de hecho que o bien Joffé no estaba muy al corriente de las conclusiones de Ehrenfest que relataremos más abajo, o bien no las compartía).

Joffé no parece referirse a corpúsculos que se propagan por el espacio, sino sencillamente a una nueva forma de describir y analizar la radiación, dada la incapacidad de la teoría vigente para explicar ciertos fenómenos de forma satisfactoria, y para proporcionar una ley de distribución de frecuencias de forma unívoca. A este respecto, afirma que mediante la hipótesis atomística pueden obtenerse las fórmulas de radiación de Wien (14), de Planck (7), o de Rayleigh:

$$\rho(\nu, T) d\nu = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} kT \cdot e^{-\frac{h\nu}{kT}} d\nu. \quad (27)$$

Sólo hay que atribuir a los *quanta* de radiación ciertas características<sup>40</sup>. En el caso de la ley de Planck, afirma que es necesario suponer una asociación de *quanta* en dobletes [«Doppelquanten»], etc. Pero no dedica más comentarios a este tema.

Pocos días antes de que Joffé enviara su manuscrito a los *Annalen*, Ehrenfest había enviado el suyo (principios de verano de 1911)<sup>41</sup>. La estrecha colaboración que hubo entre Joffé y Ehrenfest se hace patente al consultar los cuadernos de notas de éste último<sup>42</sup>. En las anotaciones sobre radiación correspondientes a los meses previos al envío del artículo a los *Annalen* encontramos lo que Ehrenfest denomina «problema de Joffé»<sup>43</sup>. Consistía en encontrar la ley de radiación que se seguía de distribuir «N elementos-h» con energía total fijada de la forma más probable. Ehrenfest hizo varios intentos, añadiendo paulatinamente más suposiciones para simplificar el problema (como por ejemplo la forma del *quantum*  $h\nu$ ). Finalmente obtuvo como resultado la expresión<sup>44</sup>

$$e^{-N} \frac{8\pi\nu^2}{c^3} h\nu \left( \frac{h\nu}{kT} \right)^{L} e^{-c_1 \frac{h\nu}{kT}}, \quad (28)$$

donde  $N$  representa el número de «elementos-h» y  $L$  y  $c_1$  dos parámetros que conducen a diferentes fórmulas compatibles con la solución del «problema de Joffé», como la de Wien (14) o la de Rayleigh (27), pero no la de Planck (7). Parece probable que Joffé se refiriera a este hallazgo al sugerir, al final de su artículo, que ciertas suposiciones sobre los *quanta* llevaban de forma unívoca a las correspondientes leyes de



radiación de Wien o Rayleigh. En el caso de la ley de Planck, la propuesta de suponer grupos de *quanta* de diferente número ( $r$ ) de componentes, seguramente venía inspirada por la posibilidad de escribir la ley de radiación (7) en forma seriada (Joffé no escribe esta expresión):

$$\rho(\nu, T) d\nu = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \frac{h\nu}{e^{kT} - 1} d\nu = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} h\nu \sum_{r=1}^{\infty} e^{-r\frac{h\nu}{kT}}. \quad (29)$$

Ehrenfest tampoco profundizó en este planteamiento del problema, no llegando nunca a publicar la expresión (28) (que nosotros sepamos, esta es la primera vez que se publica). Por lo que deducimos de sus anotaciones, perseguía una formulación más sencilla de esta cuestión. La afirmación de Planck de que el número de formas en que pueden distribuirse  $P$  bolas en  $N$  urnas viene dado por la expresión (2), es falsa, según Ehrenfest, ya que hay

$$N^P \quad (30)$$

distribuciones posibles. Está convencido de que la expresión (30) ha de conducir a la ley de Wien, ya que se corresponde con la «filosofía de Einstein», pero no da con esta deducción reproduciendo los pasos seguidos por Planck<sup>45</sup>. Si utilizamos la expresión (30) veremos rápidamente que hay que introducir alguna modificación en el procedimiento, puesto que si se sustituye sin más la expresión (30) por la (2) se obtiene una expresión de la entropía no extensiva, cosa inaceptable.

Si profundizó en el análisis del problema del cuerpo negro utilizando el formalismo de los modos propios, y fue así como presentó los relevantes resultados de sus pesquisas que se plasmaron en la extensa memoria publicada en 1911<sup>46</sup>. Esta memoria es conocida sobre todo por que en ella aparece la primera demostración rigurosa de la inevitabilidad de la discontinuidad en el estudio de la radiación térmica. Su título es «¿Qué características de la hipótesis de los *quanta* de luz tienen un papel esencial en la teoría de la radiación térmica?». El planteamiento de Ehrenfest consiste en sonsacar a las propiedades de la ley de radiación más o menos asentadas, todas aquellas características que puedan imputarse a una función peso estadístico, que determinará la distribución de energías sobre los diferentes modos propios de la cavidad. Además, y según dice el título, el objeto de este análisis es considerar la plausibilidad de la hipótesis de los *quanta* de luz. La función peso  $g(n, E)$  indica la probabilidad de que un modo propio individual de frecuencia  $n$  posea una cantidad de

energía entre  $E$  y  $E+dE$ . Precisamente, una de las muchas novedades que contiene esta infravalorada contribución de Ehrenfest consiste en suponer una función peso diferente de la distribución uniforme, que es la que usó Boltzmann. La mayoría de las propiedades de la curva de radiación que considera son propiedades asintóticas (comportamiento a altas y bajas frecuencias), pero incluye también la ley del desplazamiento (4) y la constancia de la entropía en una compresión adiabática reversible de la cavidad.

Deduca la necesidad de que dicha función peso sea de la forma  $G(E/n)$  y de la singularidad del valor  $\frac{E}{\nu} = 0$ . Además, si se desea que a frecuencias altas la ley de radiación no disminuya  $\nu$  más lentamente que la ley de Wien, es necesario que la función peso se anule entre  $\frac{E}{\nu} = 0$  y un determinado punto, que en el caso de la ley de Wien (o Planck) también  $\nu$  debe ser singular. También esboza un método para deducir unívocamente que tanto la ley de Wien como la de Planck se fundamentan en sendas funciones peso puramente discretas, con valores no nulos sólo en múltiplos de  $h\nu$ , diferentes en uno y otro caso. Al considerar los *quanta* de luz de Einstein, sintetiza sus características en tres puntos, en un alarde de capacidad analítica<sup>47</sup>:

- A) Un resonador de frecuencia  $\nu$  sólo puede tener valores discretos de la energía:  $0, h\nu, 2h\nu, \dots$
- B) Estos valores energéticos se hacen efectivos mediante el almacenamiento conjunto de cantidades elementales independientes entre sí, de cuantía energética  $hn$ .
- C) Estos *quanta* de luz no se comportan como átomos sólo en los fenómenos de emisión y absorción sino que poseen también una existencia propia en el espacio vacío.»

A la luz de los resultados obtenidos, Ehrenfest concluye que el punto A) está validado en ciertos aspectos, sin llegar a enunciar taxativamente que está confirmado. Pero se preocupa en señalar que, aún suponiendo una confirmación definitiva de la propiedad A), hay que considerar con detenimiento el significado de la B). Afirma que generalmente se opina que la diferencia entre las hipótesis cuánticas de Einstein y Planck sólo radica en el punto C). Sin embargo, sigue Ehrenfest, el punto B) constituye una diferencia esencial entre ambas. Señala a Planck como responsable de esta confusión, dado que la presentación de sus dos métodos (que nosotros hemos expuesto en el apartado 1) como métodos equivalentes, induce a equivoco. Así, si se supone que «La energía de los resonadores de frecuencia  $\nu$  se distribuye en *quanta*

elementales finitos de magnitud  $h\nu$  sobre los  $\nu$ -resonadores» y que «Cada *quantum* elemental tiene igual probabilidad de ir a cualquier resonador y han de considerarse independientes y sin interacción entre sí»<sup>48</sup>, se obtienen infinitas fórmulas de radiación, donde para privilegiar una hay que introducir alguna condición adicional. Pensamos que Ehrenfest aquí se refiere a la expresión (28), y en definitiva, a la solución del «problema de Joffé».

Pero no desarrolla este aspecto, y promete volver a él en futuras publicaciones. En una carta enviada a Sommerfeld en octubre de ese mismo año podemos comprobar que efectivamente tenía la intención de desarrollar y publicar una especie de extensión de esta memoria de 1911, y en concreto de la cuestión combinatoria<sup>49</sup>. Pero nunca publicó ningún planteamiento parecido al que empleó en la solución del «problema de Joffé». En esa misma carta hemos podido leer lo que le dice a Sommerfeld acerca del artículo de Natanson a que nos hemos referido más arriba: «no ha encontrado la solución de la dificultad», ya que no se ha dado cuenta de que las hipótesis de Planck y Einstein «son totalmente diferentes». Observemos que Ehrenfest no se posiciona claramente a favor o en contra de la hipótesis de Einstein, dado que se ciñe a marcar diferencias entre ésta y la hipótesis de Planck. Parece centrar más su crítica en el malentendido reinante creado por Planck que en la validez de una u otra hipótesis<sup>50</sup>.

Ya en 1914, su discípulo Krutkow publicaría una serie de artículos en *Physikalische Zeitschrift* que formaban parte de una polémica que mantuvo con Mieczyslaw Wolfke<sup>51</sup>. Éste, pretendía haber deducido la ley de Planck utilizando los *quanta* de luz, en un intento de compatibilizar la hipótesis de Einstein con la ya entonces muy asentada ley de Planck<sup>52</sup>. La deducción de Wolfke, en lo que se refiere al aparato combinatorio (no al conceptual), es muy parecida a la que realizó Planck usando elementos de energía, pero en este caso usa lo que él denomina átomos de luz (*Lichtatome*). Krutkow mandó a publicar como objeción a los trabajos de Wolfke el cálculo que Ehrenfest venía persiguiendo hacia tiempo: la demostración de que si se utilizan *quanta* independientes se obtiene la ley de Wien, y no la de Planck. Remite a la caracterización de Ehrenfest de la hipótesis de los *quanta* de luz y se propone demostrar, mediante el modelo de urnas, que las suposiciones A) y B) conducen a la ley de Wien.

Según Krutkow, si en una urna con  $P$  bolas, de las cuales  $N$  son de colores ( $N_\nu$  de cada color, de forma que  $\sum_\nu N_\nu = N$ ) y  $P-N$  son negras, realizamos  $P$  extracciones

(con reposición), la probabilidad de que en las  $P$  extracciones aparezcan  $P_0$  bolas negras,  $\omega_1$  bolas de color 1, etc., será

$$W = \frac{P!}{P_0! \omega_1! \omega_2! \dots \omega_v!} \left(1 - \frac{N}{P}\right)^{P_0} \left(\frac{N_1}{P}\right)^{\omega_1} \left(\frac{N_2}{P}\right)^{\omega_2} \dots \left(\frac{N_v}{P}\right)^{\omega_v} \dots, \quad (31)$$

que para  $P \rightarrow \infty$  (usando la aproximación de Stirling) queda como

$$W = e^{-(N_1 + N_2 + \dots + N_v + \dots)} \cdot \frac{N_1^{\omega_1} \cdot N_2^{\omega_2} \dots N_v^{\omega_v} \dots}{\omega_1! \omega_2! \dots \omega_v! \dots} = \prod_v e^{-N_v} \frac{N_v^{\omega_v}}{\omega_v!}. \quad (32)$$

Esta expresión es descomponible en probabilidades monocromáticas:

$$e^{-N_v} \frac{N_v^{\omega_v}}{\omega_v!}, \quad (33)$$

término que nos informa de la probabilidad de obtener  $\omega_v$  *quanta* correspondientes al intervalo  $(v, v + dv)$ . Tras relacionar los resultados obtenidos hasta aquí con el formalismo de modos propios empleado por Ehrenfest en 1911, detalla la deducción de la fórmula de radiación de Wien a partir de la expresión (32) mediante el método de maximización de los multiplicadores de Lagrange, exigiendo el cumplimiento de la ligadura

$$E_{total} = \sum \omega_v \cdot h\nu. \quad (34)$$

Antes de acabar, Krutkow dice que para recuperar la ley de Planck hay que suponer la asociación entre *quanta* que ya sugirió Joffé y escribe la expresión (29), remitiendo a un artículo de Jun Ishiwara, uno de los promotores de la hipótesis de las moléculas de luz, en la que no nos detendremos<sup>53</sup>.

Quisiéramos destacar la claridad del planteamiento de Krutkow, y advertir la aparición de un aspecto que resultó clave para encarar este problema: los intercambios que pueden haber entre bolas de diferentes colores —el factor  $\omega_v!$  en la expresión (32)—, o sea, considerar fotones de frecuencia distinta. Esto es lo que a la postre permite reproducir el cálculo de Planck, lo que no se puede hacer sólo con la expresión (30).

#### 4.2. Niveles de energía contra *quanta* de energía

El mismo año que tuvo lugar la polémica entre Krutkow y Wolfke, Ehrenfest y Kamerlingh-Onnes resumieron en el apéndice de un brevisimo artículo publicado en colaboración, la caracterización combinatoria de los dos tipos de hipótesis

cuánticas<sup>54</sup>. Hemos visto que Krutkow acertó en diseñar una deducción con *quanta* independientes, a lo Einstein, pero abandonó el análisis de la asociación entre los *quanta* de Planck a la interpretación de la expresión (29). Ehrenfest y Kamerlingh-Onnes recuperarán en este breve artículo una de las interpretaciones primigenias que dio Planck de su cuantización, presentando así claramente el «*contraste entre la hipótesis de los grados de energía de PLANCK y la hipótesis de los quanta de energía de EINSTEIN*»<sup>55</sup>.

El motivo aparente de la publicación es ofrecer una deducción sencilla de la expresión combinatoria (2), cuya única deducción por inducción existente hasta el momento, no era del agrado de los autores (esta célebre deducción de Ehrenfest y Kamerlingh-Onnes puede verse en numerosos trabajos historiográficos, por lo que no la trataremos aquí)<sup>56</sup>. Ejemplifican la distribución de  $N$  resonadores en los niveles de energía (*Energy-grades*) con la distribución de los  $P$  trozos en que se ha dividido una varilla en  $N$  cajas. El número de posibilidades viene dado por la expresión (2), y la característica de los trozos es que no son «distinguibles uno de otro de otra forma que no sea una posible diferencia de longitud»<sup>57</sup>. En el apéndice, probablemente obra de Ehrenfest, aprovechan la ocasión y la nueva deducción encontrada para dedicarle unas líneas a la distinción entre niveles de energía (*Energiestufen*) y *quanta* de energía (*Energiequanten*), que ahora ya se puede formular de manera «sencilla y concisa»<sup>58</sup>. Insisten en que «EINSTEIN realmente considera  $P$  quanta similares, existiendo *independientemente unos de otros*»<sup>59</sup> y contraponen las expresiones combinatorias (2) y (30), que coinciden, dicen, para valores muy grandes de  $P$  (esto no es del todo cierto: recordemos la importancia de añadir del factor  $w_n!$  en la expresión (32), y que procede, en aquel caso, de considerar diferentes colores)<sup>60</sup>. Finalmente, ofrecen un ejemplo numérico en que muestran las diferentes maneras en que cuentan *quanta* Einstein y Planck, concluyendo que el método de Planck hay que tomarlo como un recurso formal, «cum grano salis»<sup>61</sup>.

Ehrenfest y Kamerlingh-Onnes no están diciendo que no sea necesario introducir algún tipo de discontinuidad, sino que la hipótesis de Einstein es incompatible con la ley de Planck. No se plantean la posibilidad de que los elementos de energía de Planck puedan ser un tipo de partículas regidas por una estadística diferente. Cuando Einstein publicó su segunda entrega sobre la teoría cuántica del gas ideal, dejó constancia de que Ehrenfest (entre otros) le había advertido de la pérdida de independencia estadística que habían sufrido las partículas con la nueva estadística<sup>62</sup>. En 1914, parece que Ehrenfest aún no concibe (como la mayoría de sus colegas) la posibilidad de que puedan definirse partículas con semejante propiedad.

## 5. Conclusiones

Este artículo de Ehrenfest y Kamerlingh-Onnes es prácticamente la única contribución al análisis combinatorio en teoría cuántica de este período (1910-1914) que se le reconoce a Ehrenfest. Pero hemos tratado de demostrar que este trabajo debe analizarse no sólo considerando también su memoria de 1911, sino además sus cuadernos de notas, así como su colaboración con Joffé y Krutkow. La distinción que Ehrenfest establece entre hipótesis cuánticas en 1911, sin antecedentes y prácticamente sin continuadores, muestra que su profundización en la esencia de las mismas parece incluso de mayor calibre que la de los propios Planck y Einstein, al menos en esa época. Krutkow, por su parte, obtuvo la ley de Wien usando el modelo de urnas y bolas, que nosotros sepamos por primera y única vez antes de la deducción que Einstein presentó en 1925. La colaboración de Joffé con Ehrenfest es, como hemos visto, más relevante por las preguntas que el primero le propuso, que por su propio intento de reformular la hipótesis de los *quanta* de luz.

Pero si por un lado queremos resaltar la relevancia de las investigaciones de Ehrenfest en combinatoria en el susodicho período, hay que insistir también en que tienen un talante muy distinto a algunas de las que generalmente se mencionan (Debye [1910], Lorentz [1910] y Natanson [1911]). Ehrenfest enmarca su discusión en un amplio estudio sobre la justificación y necesidad de la hipótesis cuántica, lo que dota a sus planteamientos de un mayor fundamento que los anteriores. Las contribuciones de Debye y Lorentz, en cambio, tienen un carácter menos fundamental, y son menos originales: Debye prácticamente repite el cálculo de Planck, dándole, eso sí, una interpretación aparentemente más clara y entendible, desconectada en buena medida del formalismo electromagnético; Lorentz sigue fielmente, más incluso que Planck, los pasos de Boltzmann, pero en el sistema del cuerpo negro. En todo caso, ambos tratan de presentar demostraciones sencillas de la ley de Planck partiendo de la hipótesis cuántica (de Planck), que no justifican, como así lo reconocen. Natanson toma similar actitud, aunque en su caso, su artículo ni tuvo una buena acogida como los dos anteriores ni presentó una deducción de la ley de Planck de fácil interpretación. Pero el caso de Natanson es un poco especial, porque parece plantearse, en un inicio, diferentes formas de contar las distribuciones de *quanta* (unidades de energía en su terminología), según éstos fueran o no distinguibles. Ya hemos explicado más arriba que su planteamiento nos parece excesivamente matemático, pero en cualquier caso, nunca habla de corpuscularidad de la radiación, sino de cuantización de la

energía, lo que es muy diferente. Pensamos que ni su caso ni los otros aquí considerados constituyen antecedentes de la estadística de Bose-Einstein. Hemos visto como Ehrenfest demuestra lo que de una u otra forma daban por sentado Debye, Lorentz y Natanson: hay que referirse a la cuantización de la energía (ya sea de los resonadores o de los modos propios), pero en ningún caso a corpúsculos o partículas, pues independientemente de la aparente contradicción con la teoría electromagnética de Maxwell, la ley de radiación que correspondería —y esto sólo lo dijeron Ehrenfest, Krutkow y Kamerlingh-Onnes— sería la ley de Wien. Así que si la ley de Planck es la válida, no se puede hablar de partículas de luz, o no de partículas entendidas como en los gases. Habrán de pasar algunos años para que los *quanta* de luz adquieran propiedades propiamente corpusculares, como por ejemplo momento lineal, y aún más para que se conciban partículas regidas por una estadística que implique indistinguibilidad.

La escasísima resonancia de los artículos a que hemos dedicado el apartado 4., y que seguramente constituyen la parte más original de este escrito que ahora termina, nos impiden especular acerca del papel y el impacto que tuvieron en el desarrollo de la teoría cuántica. Confiamos en que un análisis del tipo del que aquí presentamos origine cuestiones y razonamientos en torno al concepto de *quanta*, antes que una constatación o reconocimiento del camino que llevó a su instalación definitiva en la física.



*Agradezco a Luis Navarro el interés y la paciencia demostrados tanto en la lectura atenta de versiones preliminares de este artículo, así como en lo pertinente de sus comentarios.*

## NOTAS

- 1 Carta de Einstein a Besso, 12 de diciembre, 1951. En SPEZIALLI [1972, p. 453]. Las traducciones que presentamos a lo largo de todo el artículo son de nuestra responsabilidad.
- 2 EINSTEIN [1905]. El término fotón se empleó por primera vez en 1926. Véase NAVARRO [1990, p. 147].
- 3 EINSTEIN [1924 y 1925].
- 4 PLANCK [1900]. Acerca del desarrollo de las primeras ideas cuánticas, existen numerosos estudios historiográficos. Por ejemplo: KUHN [1980], DARRIGOL [1988 y 1991], JAMMER [1966] y PAIS [1984].

5 HERMANN [1971, pp. 2-3 y p. 56]. Véase también GARBER [1976, pp. 121-122] y KUHN [1980, pp. 241-269].

6 PLANCK [1900].

7 En relación a la discontinuidad que representó la primera guerra mundial en las investigaciones que se estaban llevando a cabo en Europa, puede verse BERGLIA [1987, pp. 238-239] y los trabajos que allí se citan.

8 Por ejemplo: BOTHE [1923], EMDEN [1921] y WOLFKE [1921].

9 EINSTEIN [1924], EINSTEIN [1925] y BOSE [1924].

10 En relación al surgimiento del concepto de indistinguibilidad cuántica y de la estadística de Bose-Einstein, puede verse: BERGLIA [1987], DARRIGOL [1988 y 1991], HANLE [1977], DESALVO [1992] y BACH [1990].

11 PLANCK [1988].

12 PLANCK [1900] y PLANCK [1988, pp. 384-387 y 399-401]. En DUGAS [1959] se ofrece un tratado sobre los métodos de Boltzmann, y en particular de su influencia en algunos trabajos de Planck y Einstein.

13 Notación actualizada. Seguiremos este criterio a lo largo de todo el artículo.

14 Abreviaremos las expresiones «ley de radiación de Wien» o «ley de radiación de Planck» con «ley de Wien» o «ley de Planck» (y lo mismo para las demás leyes de radiación).

15 PLANCK [1988, pp. 402-404].

16 EINSTEIN [1905]. La relación entre las investigaciones de Einstein en teoría cuántica y estadística está analizada en NAVARRO [1990], PAIS [1984], KUHN [1980].

17 EINSTEIN [1906].

18 BECK [1989, p. 192].

19 Véase la nota 5.

20 EHRENFEST [1911] y POINCARÉ [1912]. Véase McCORMMACH [1967] y KLEIN [1985, pp. 251-252].

21 DEBYE [1910].

22 *Ibid.* [p. 1430].

23 EHRENFEST [1906] y EINSTEIN [1906].

24 Disponemos de una extensa versión escrita de las mismas compilada por M. Born. Véase LORENTZ [1910].

25 LORENTZ [1910, pp. 1249-1250].

26 Esta expresión no aparece en el artículo de Lorentz.

27 Véase DARRIGOL [1991, pp. 251-252] y BERGLIA [1987, pp. 243-245].

28 NATANSON [1911].

29 *Ibid.* [p. 662]. Nos referimos a PLANCK [1901, p. 722 de la reimpresión].

30 LANGEVIN & DE BROGLIE [1912, p. 104].

31 DARRIGOL [1991, p. 249].

32 NATANSON [1911, pp. 662-666].



- 33 Por ejemplo, BERGIA [1987, pp. 233-235], DARRIGOL [1991, pp. 253-254] y BACH [1990, pp. 24-25 y 34-35].
- 34 Sobre la estancia de los Ehrenfest en San Petersburgo, puede verse KLEIN [1985, pp. 83-93].
- 35 GILLISPIE [1990, pp. 507-508].
- 36 Véase la nota 7.
- 37 KLEIN [1985, pp. 85-86].
- 38 Carta de Joffé a Ehrenfest, agosto de 1910. En MOSKOVCHENKO & FRENKEL [1990, pp. 271-273].
- 39 JOFFÉ [1911].
- 40 *Ibid.* [p. 550].
- 41 Entradas del 22 de junio y del 5 de julio de 1911 (CR: *Calendario Ruso*), ENB:4-07; en EAL [microf. AHQP/EHR-11].
- 42 Véanse, por ejemplo, los cuadernos ENB:4-06 y ENB:4-07; en *Ibid.*
- 43 Anot. 838, marzo 1911, ENB:1-12; en EAL [microf. AHQP/EHR-2].
- 44 Anot. 980, 22 de mayo de 1911 (CR), ENB:1-13; en *Ibid.*
- 45 Anot. 843, 31 de marzo de 1911 (CR), ENB:1-12; en *Ibid.*
- 46 EHRENFEST [1911]. Este artículo está comentado en KLEIN [1985, pp. 245-251]. En relación a las contribuciones de Ehrenfest al desarrollo de la estadística cuántica, véase KLEIN [1959b].
- 47 KLEIN [1959a, pp. 204-208].
- 48 *Ibid.*, [p. 207].
- 49 Carta de Ehrenfest a Sommerfeld, 3 octubre (CR), 1911. En AHQP [microf. AHQP-30, section 7].
- 50 Aún así, en una carta enviada a Joffé deja entrever cierta preferencia por otro tipo de solución al problema. Véase MOSKOVCHENKO & FRENKEL [1990, p. 75].
- 51 Los artículos de la polémica son: KRUTKOW [1914a y 1914b] y WOLFKE [1914a y 1914b]. Nos referiremos sólo a KRUTKOW [1914a].
- 52 WOLFKE [1913a y 1913b].
- 53 KRUTKOW [1914, p. 136]. Véase ISHIWARA [1912]. En relación a la hipótesis de las moléculas de luz, véase DARRIGOL [1991, pp. 257-260].
- 54 EHRENFEST & KAMERLINGH-ONNES [1914].
- 55 KLEIN [1959a, p. 355]. Cursiva y mayúsculas en el original (el fragmento citado corresponde al título del apéndice).
- 56 Por ejemplo, en KLEIN [1985, p. 256].
- 57 KLEIN [1959a, p. 355, nota 1].
- 58 Carta de Ehrenfest a Lorentz, 24 de octubre, 1914. En ALH [microf. AHQP/LTZ-5].
- 59 KLEIN [1959a, p. 355]. Cursiva y mayúsculas en el original.
- 60 Véase KLEIN [1959b, p. 48, pp. 54-55 y p.59].
- 61 KLEIN [1959a, p. 356].
- 62 EINSTEIN [1925, pp. 5-7].

## ARCHIVOS

- AHQP *Archive for History of Quantum Physics*. Catálogo en KUHN et al. [1967].
- ALH *Archief H. A. Lorentz*. Forma parte del *Rijksarchief Noord-Holland*, Haarlem, The Netherlands. Citamos la versión microfilmada que se incluye en los AHQP.
- EAL *Ehrenfest Archive*. Forma parte del *Rijksarchief voor de Geschiedenis van de Natuurwetenschappen en van Geneeskunde*, Leiden, The Netherlands. Catálogo en WHEATON [1977]. Citamos la versión microfilmada que se incluye en los AHQP.

## BIBLIOGRAFÍA

- 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.
- BECK, A. (1989) *The Collected Papers of Albert Einstein* (vol. 2). *English Translation*. Princeton, Princeton Press.
- BERGIA, S. (1987) «Who discovered the Bose-Einstein Statistics?». En: M. García Doncel et al. (ed.) (1987) *Symmetries in physics (1600-1980)*. Bellaterra (Barcelona), Seminari d'Història de les Ciències, Universitat Autònoma de Barcelona, 221-250.
- BOSE, S. N. (1924) «Plancks Gesetz und Lichtquantenhypothese». *Zeitschrift für Physik*, 26, 178-181. Traducción al inglés en THEIMER & RAM [1976].
- BOTHE, W. (1923) «Die räumliche Energieverteilung in der Hohlraumstrahlung». *Zeitschrift für Physik*, 20, 145-152.
- DARRIGOL, O. (1988) «Statistics and combinatorics in early quantum theory». *Historical Studies in the Physical and Biological Sciences*, 19(1), 17-80.
- 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.
- DEBYE, P. (1910) «Der Wahrscheinlichkeitsbegriff in der Theorie der Strahlung». *Annalen der Physik*, 33, 1427-1434.
- DESALVO, A. (1992) «From the chemical constant to quantum statistics: a thermodynamic route to quantum mechanics». *Physica*, 29, 465-537.
- DUGAS, R. (1959) *La théorie physique au sens de Boltzmann*. Neuchâtel, Le Griffon.
- EHRENFEST, P. (1905) «Über die physikalische Voraussetzungen der Planck'schen Theorie der irreversiblen Strahlungsvorgänge». *Sitzungsberichte, Akademie der Wissenschaften, Vienna, Abteilung II*, 1301-1314. Reimpreso en KLEIN [1959a, pp. 88-101].
- EHRENFEST, P. (1906) «Zur Planckschen Strahlungstheorie». *Physikalische Zeitschrift*, 7, 528-532. Reimpreso en KLEIN [1959a, pp. 120-124].

- 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, pp. 185-212].
- 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 Amsterdam Academy*, 17, 870-873. Reimpreso en KLEIN [1959a, pp. 353-356].
- EINSTEIN, A. (1905) «Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt». *Annalen der Physik*, 17, 132-148. Reimpreso en STACHEL [1989, pp. 149-169]. Traducción al inglés en BECK [1989, pp. 86-103].
- EINSTEIN, A. (1906) «Zur Theorie der Lichterzeugung und Lichtabsorption». *Annalen der Physik*, 20, 199-206. Reimpreso en STACHEL [1989, pp. 349-358]. Traducción al inglés en BECK [1989, pp. 192-199].
- EINSTEIN, A. (1924): «Quantentheorie des einatomigen idealen Gases». *Sitzungsberichte der Preussischen Akademie der Wissenschaften*, 22, 261-267. Versión francesa en BALIBAR et al. [1989, pp. 172-179].
- EINSTEIN, A. (1925) «Quantentheorie des einatomigen idealen Gases. Zweite Abhandlung». *Sitzungsberichte der Preussischen Akademie der Wissenschaften*, 23, 3-14. Versión francesa en BALIBAR et al. [1989, pp. 180-192].
- EMDEN, R. (1921) «Über Lichtquanten». *Physikalische Zeitschrift*, 22, 513-517.
- GARBER, E. (1976) «Some reactions to Planck's law, 1900-1914». *Studies in History and Philosophy of Science*, 2(7), 89-126.
- GILLISPIE, Ch. C. (ed.) (1990) *Dictionary of Scientific Biography. Supplement II*. New York, Charles Scribner's Sons.
- HANLE, P. (1977) «The Coming of Age of Erwin Schrödinger: His Quantum Statistics of Ideal Gases». *Archive for history of Exact Sciences*, 17, 165-192.
- HERMANN, A. (1971) *The Genesis of Quantum Theory (1899-1913)*. Cambridge, MIT Press. Versión alemana original de 1969: *Frühgeschichte der Quantentheorie (1899-1913)*. Mosbach/Baden, Physik Verlag.
- ISHIWARA, J. (1912) «Das photochemische Gesetz und die molekulare Theorie der Strahlung». *Physikalische Zeitschrift*, 13, 1142-1151.
- JAMMER, M. (1966) *The conceptual development of quantum mechanics*. New York, Mc-Graw Hill.
- JOFFÉ, A. (1911) «Zur Theorie der Strahlungserscheinungen». *Annalen der Physik*, 36, 534-552.
- KLEIN, M. J. (ed.) (1959a) *Paul Ehrenfest: Collected Scientific Papers*. Amsterdam, North-Holland; New York, Interscience.
- KLEIN, M. J. (1959b) «Ehrenfest's Contributions to the Development of Quantum Statistics. I and II». *Proceedings Amsterdam Academy, series B* 62, 41-62.
- KLEIN, M.J. (1985) *Paul Ehrenfest. Volume 1: The Making of a Theoretical Physicist*. Amsterdam, Elsevier Science Publishers. Primera edición de 1970.

- KRUTKOW, G. (1914a) «Aus der Annahme unabhängiger Licht-quanten folgt die Wiensche Strahlungsformel». *Physikalische Zeitschrift*, 15, 133-136.
- KRUTKOW, G. (1914b) «Bemerkung zu Herrn Wolfkes Note: «Welche Strahlungsformel folgt aus der Annahme der Lichtatome?»». *Physikalische Zeitschrift*, 15, 363-364.
- 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*. New York, Oxford University Press.
- KUHN, T. S. & HEILBRON, L. & FORMAN, P. & ALLEN, L. (1967) *Sources for history of quantum physics. An inventory and report*. Philadelphia, The American Philosophical Society.
- 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.
- LORENTZ, H. A. (1910) «Alte und neue Fragen der Physik». *Physikalische Zeitschrift*, 11, 1234-1257.
- MCCORMMACH, R. (1967) «Henri Poincaré and the quantum theory». *Isis*, 58, 37-55.
- MOSKOVCHENKO, N. & FRENKEL, V. (eds.) (1990) *Ehrenfest-loffe*. *Nauchnaya perepiska 1907-1933 gg*. Leningrad, Nauka.
- NATANSON, L. (1911) «Über die statistische Theorie der Strahlung (On the Statistical Theory of Radiation)». *Physikalische Zeitschrift*, 12, 659-666.
- NAVARRO, L. (1990) *Einstein profeta y hereje*. Barcelona, Tusquets.
- PAIS, A. (1984) «El Señor es Sutil...». *La Ciencia y la Vida de Albert Einstein*. Barcelona, Ariel, Methodos. Versión inglesa original de 1982: «Subtle is the Lord...» *The Science and the Life of Albert Einstein*. Oxford, Oxford University Press.
- PLANCK, M. (1900) «Zur Theorie des Gesetzes der Energieverteilung im Normalspektrum». *Deutsche Physikalische Gesellschaft. Verhandlungen*, 2, 237-245. Reimpreso en PLANCK [1958, vol. 1, pp. 698-706]. Versión inglesa en TER HAAR [1967, pp. 79-81].
- PLANCK, M. (1901) «Über das Gesetz der Energieverteilung im Normalspektrum». *Annalen der Physik*, 4, 553-563. Reimpreso en PLANCK [1958, vol. 1, pp. 717-727]. Este artículo es una versión que Planck preparó para los *Annalen* de PLANCK [1900].
- PLANCK, M. (1958) *Physikalische Abhandlungen und Vorträge*. Braunschweig, F. Vieweg und Sohn, 3 vols.
- PLANCK, M. (1988) *The theory of heat radiation*. Los Angeles, Tomash Publishers & American Institute of Physics. Introduction by Allan A. Needell. Contiene la 1ª y la 2ª edición, ésta última en la traducción al inglés publicada en 1914 (de la 2ª edición alemana de 1913) por P. Blakiston Son & Co.
- POINCARÉ, H. (1912) «Sur la théorie des quanta». *Journal de Physique Théorique et Appliquée*, 2, 5-34.
- SPEZIALI, P. (ed.) (1972) *Albert Einstein-Michele Besso. Correspondance, 1903-1955*. Paris, Hermann. Esta edición contiene la versión original alemana y su traducción al francés.

- En 1979, la misma editorial publicó sólo la versión francesa, de la que se hizo una traducción al castellano: *Albert Einstein. Correspondencia con Michele Besso (1903-1955)*. Barcelona, Tusquets.
- STACHEL, J. (ed.) (1989) *The Collected Papers of Albert Einstein (vol. 2): The Swiss Years: Writings, 1900-1909*. Princeton, Princeton University Press.
- THEIMER, O. & RAM, B. (1976) «The beginning of quantum statistics». *American Journal of Physics*, 44, 1056-1057.
- TER HAAR, D. (1967) *The old quantum theory*. Oxford, Pergamon Press.
- 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'.
- WOLFKE, M. (1913a) «Zur Quantentheorie. Vorläufige Mitteilung». *Deutsche Physikalische Gesellschaft. Verhandlungen*, 15, 1123-1129.
- WOLFKE, M. (1913b) «Zur Quantentheorie. Zweite vorläufige Mitteilung». *Deutsche Physikalische Gesellschaft. Verhandlungen*, 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.