

### *Sobre un punt de vista heurístic relatiu a la producció i transformació de la llum*

Entre les representacions teòriques creades pels físics sobre els gasos i altres cossos ponderables i la teoria de Maxwell sobre els processos electromagnètics en l'anomenat espai buit, hi ha una diferència formal profunda. Mentre que considerem que l'estat d'un cos està totalment determinat per les posicions i les velocitats d'una quantitat molt gran, però finita, d'àtoms i electrons, en canvi fem servir funcions espacials contínues per determinar l'estat electromagnètic d'un espai, de tal manera que no es considera suficient una quantitat finita de magnituds per a la determinació completa de l'estat electromagnètic d'un espai. Segons la teoria de Maxwell, l'energia s'ha d'entendre com una funció espacial contínua en totes les manifestacions purament electromagnètiques, per tant també en el cas de la llum, mentre que, segons la concepció actual dels físics, l'energia d'un cos ponderable s'ha de representar com una suma estesa sobre els àtoms i electrons. L'energia d'un cos ponderable no pot descompondre's en parts tan nombroses o petites com es vulgui, mentre que l'energia d'un raig de llum sorgit d'una font puntual de llum es reparteix de manera contínua segons la teoria de Maxwell (o, en general, segons qualsevol teoria ondulatòria) en un volum que creix constantment.

La teoria ondulatòria que opera amb funcions espacials contínues ha demostrat que és adequada per representar els fenòmens purament òptics i segurament no serà mai substituïda per cap altra teoria. Malgrat això, no s'ha de perdre de vista que les observacions òptiques es refereixen a valors mitjans temporals i no pas a valors instantanis i seria concebible, malgrat la plena confirmació experimental de les teories de la difracció, reflexió, refracció, dispersió, etc., que la teoria de la llum que fa servir funcions espacials contínues es contradigués amb l'experiència si s'apliqués a fenòmens de producció i transformació de la llum.

De fet, em sembla que les observacions de la «radiació del cos negre», la fotoluminescència, la generació de raigs catòdics per

llum ultraviolada i altres grups de fenòmens relatius a la producció i transformació de la llum les podríem entendre més fàcilment si partíssim de la suposició que l'energia de la llum es distribueix de manera discontinua en l'espai. Segons aquesta suposició que acabem de presentar, en la propagació d'un raig de llum sorgit d'un punt, l'energia no es distribueix de manera contínua en un espai cada vegada més gran, sinó que es compon d'un nombre finit de quàntums d'energia localitzats en punts de l'espai; aquests quàntums són mòbils, no poden dividir-se i només poden ser absorbits o generats com un tot.

A continuació explicaré el raonament i introduiré els fets que m'han conduït cap a aquest camí, tot esperant que la perspectiva que vull mostrar pugui resultar útil per a la recerca d'alguns investigadors.

### **§1. Sobre una dificultat que afecta la teoria de la «radiació del cos negre»**

Per començar ens situem en la perspectiva de la teoria de Maxwell i de la teoria dels electrons per considerar el cas següent. En un espai tancat per parets totalment reflectores hi ha una quantitat de molècules de gas i electrons que es mouen lliurement i que, quan s'apropen suficientment, exerceixen forces conservatives els uns sobre els altres, és a dir, quan poden xocar entre ells com les molècules d'un gas segons la teoria cinètica dels gasos.<sup>1</sup> Suposem, a més, que una quantitat d'electrons està lligada a punts de l'espai, molt separats entre ells, per forces que són proporcionals a les elongacions i en la direcció d'aquests punts. Aquests electrons també tenen una interacció conservativa amb les molècules lliures i els electrons quan aquests darrers se'ls apropen. Aquests electrons

<sup>1</sup> Aquesta suposició té una importància similar a la hipòtesi segons la qual les energies cinètiques mitjanes de les molècules de gas i dels electrons són iguals entre elles. Gràcies a l'última hipòtesi, Drude ha pogut deduir teòricament, tal com ja sabem, la relació de la capacitat conductora tèrmica o elèctrica dels metalls.

ligats a un punt de l'espai, que anomenem «ressonadors» emeten i absorbeixen ones electromagnètiques d'un període determinat.

Segons l'opinió actual sobre l'origen de la llum, la radiació en l'espai considerat, que està sotmesa a la teoria de Maxwell per al cas d'equilibri dinàmic, hauria de ser idèntica a la «radiació del cos negre» —si més no si se suposa l'existència de ressonadors de totes les freqüències rellevants.

De moment, deixem de banda la radiació emesa i absorbida pels ressonadors i ens demanem quina és la condició per a l'equilibri dinàmic relacionada amb l'efecte recíproc (els xocs) de les molècules i els electrons. La teoria cinètica dels gasos l'explica dient que l'energia cinètica mitjana d'un electró ressonador ha de ser igual a l'energia cinètica mitjana del moviment de translació d'una molècula de gas. Si descomponem el moviment de l'electró ressonador en tres moviments d'oscil·lació perpendiculars entre ells, aleshores trobem el valor mitjà  $\bar{E}$  de l'energia d'un d'aquests moviments d'oscil·lació

$$\bar{E} = \frac{R}{N} T,$$

on  $R$  significa la constant universal dels gasos,  $N$ , el nombre de «molècules reals» en un equivalent gram i  $T$ , la temperatura absoluta. Per tant, com a conseqüència de la igualtat del valor mitjà temporal de l'energia cinètica i potencial del ressonador, l'energia  $\bar{E}$  és dos terços de l'energia cinètica d'una molècula lliure d'un gas monoatòmic. Si per qualsevol causa —en el nostre cas, pels processos de radiació— l'energia d'un ressonador tingués un valor mitjà temporal superior o inferior al que té  $\bar{E}$ , aleshores els xocs dels electrons lliures i les molècules suposarien una emissió o absorció d'energia mitjana del gas diferent de zero. Per tant, en el cas que estem considerant és possible l'equilibri dinàmic tan sols si cada un dels ressonadors té l'energia mitjana  $\bar{E}$ . Ara plantejem una reflexió similar a la interacció entre els ressonadors i la radiació present en l'espai. Per a aquest cas, amb la hipòtesi que la radiació es pot

considerar com el procés més desordenat imaginable,<sup>2</sup> Planck ha deduït la condició d'equilibri dinàmic.<sup>3</sup> Va trobar:

$$\bar{E}_\nu = \frac{L^3}{8\pi\nu^2} \rho_\nu.$$

$\bar{E}_\nu$  és aquí l'energia mitjana d'un ressonador amb freqüència pròpia  $\nu$  (per a cada component d'oscil·lació),  $L$ , la velocitat de la llum,  $\nu$ , la freqüència i  $\rho_\nu \delta\nu$  l'energia per unitat de volum de la component de la radiació que té la freqüència compresa entre  $\nu$  i  $\nu + d\nu$ .

<sup>2</sup>Aquesta hipòtesi es pot formular de la següent manera. Desenvolupem la component  $Z$  de la força elèctrica en una sèrie de Fourier ( $Z$ ) en un punt arbitrari de l'espai, entre els límits de temps  $t = 0$  i  $t = T$  (on  $T$  representa un temps molt gran en relació amb tots els altres períodes que s'han de tenir en compte)

$$Z = \sum_{\nu=1}^{\nu=\infty} A_\nu \sin\left(2\pi\nu \frac{t}{T} + \alpha_\nu\right),$$

on  $A_\nu \geq 0$  i  $0 \leq \alpha_\nu \leq 2\pi$ . Si ens imaginem que fem (sovint arbitràriament) un desenvolupament d'aquesta mena en el mateix punt de l'espai, escollint a l'atzar els instants inicials de temps, aleshores obtindrem sistemes de valors diferents per a les magnituds  $A_\nu$  i  $\alpha_\nu$ . Per a la freqüència de les diferents combinacions de valors de les magnituds  $A_\nu$  i  $\alpha_\nu$  hi ha, per tant, probabilitats (estadístiques)  $dW$  del tipus:

$$dW = f(A_1, A_2 \dots \alpha_1, \alpha_2 \dots) dA_1 dA_2 \dots d\alpha_1 d\alpha_2 \dots$$

La radiació és aleshores la més desordenada possible, si

$$f(A_1, A_2 \dots \alpha_1, \alpha_2 \dots) = F_1(A_1)F_2(A_2) \dots f_1(\alpha_1)f_2(\alpha_2) \dots,$$

és a dir, si la probabilitat d'un valor determinat d'una de les magnituds  $A$  o  $\alpha$  [a l'original apareix per error  $x$  en comptes d' $\alpha$ ] és independent dels valors que tenen les altres magnituds  $A$  o  $\alpha$  respectivament. D'aquí, com més aproximadament es compleixi la condició que els parells individuals de quantitats  $A_\nu$  i  $\alpha_\nu$  depenguin de l'emissió i absorció en processos de grups *particulars* de ressonadors, la radiació estarà més a prop de «l'estat més desordenat imaginable».

<sup>3</sup>M. PLANCK, *Annalen der Physik*, 1, 99 (1900).

Si, en conjunt, l'energia de radiació de la freqüència  $\nu$  no augmenta ni disminueix constantment, aleshores ha de ser:

$$\frac{R}{N} T = \bar{E} = \bar{E}_\nu = \frac{L^3}{8\pi\nu^2} \rho_\nu,$$

$$\rho_\nu = \frac{R}{N} \frac{8\pi\nu^2}{L^3} T.$$

Aquesta relació establerta com a condició d'equilibri dinàmic no només no concorda amb l'experiència, sinó que a més diu que en el nostre model no es pot parlar d'una distribució determinada de l'energia entre èter i matèria. Com més ampli sigui el rang triat de les freqüències dels ressonadors, més alta serà l'energia de radiació de l'espai i en el límit tindrem:

$$\int_0^\infty \rho_\nu d\nu = \frac{R}{N} \frac{8\pi}{L^3} T \int_0^\infty \nu^2 d\nu = \infty.$$

## §2. Sobre la determinació dels quàntums elementals segons Planck

A continuació volem mostrar que la determinació de Planck dels quàntums elementals és, en certa manera, independent de la teoria de la «radiació del cos negre» establerta per ell mateix.

La fórmula<sup>4</sup> de Planck per a  $\rho_\nu$ , que concorda amb tots els experiments fets fins ara, diu:

$$\rho_\nu = \frac{\alpha \nu^3}{e^{\frac{\beta \nu}{T}} - 1},$$

$$\alpha = 6,10 \cdot 10^{-56},$$

$$\beta = 4,866 \cdot 10^{-11}.$$

<sup>4</sup>M. PLANCK, *Annalen der Physik*, 4, 561 (1901).

Per a valors elevats de  $T/\nu$ , és a dir, per a longituds d'ona grans i densitats de radiació grans, aquesta fórmula tendeix en el límit a:

$$\rho_\nu = \frac{\alpha}{\beta} \nu^2 T.$$

Podem veure que aquesta fórmula concorda amb la fórmula desenvolupada en l'apartat 1 a partir de la teoria dels electrons i de la teoria de Maxwell. Si igulem els coeficients d'ambdues fórmules obtenim:

$$\frac{R}{N} \frac{8\pi}{L^3} = \frac{\alpha}{\beta}$$

o

$$N = \frac{\beta}{\alpha} \frac{8\pi R}{L^3} = 6,17 \cdot 10^{23},$$

és a dir, un àtom d'hidrogen pesa  $1/N$  gram  $= 1,62 \cdot 10^{-24}$  g. Aquest és exactament el mateix valor que ha trobat Planck, i concorda de manera satisfactòria amb els valors d'aquesta magnitud que s'han trobat per altres camins.

Així doncs, arribem a la conclusió següent: com més alta és la densitat d'energia i més llarga la longitud d'ona de la radiació, les bases teòriques que hem fet servir són més idònies; però, per a una longitud d'ona de radiació curta i densitat de radiació baixa, fracassen completament.

A continuació examinarem la «radiació del cos negre» pel que fa a l'experiència sense partir de cap model de producció i propagació de la radiació.

## §3. Sobre l'entropia de la radiació

En un reconegut treball de W. Wien es troben les consideracions següents; només les presentem per completar la nostra exposició.

Considerem una radiació que ocupa un volum  $v$ . Suposem que estan completament determinades les propietats observables d'aquesta un cop donada la densitat de la radiació  $\rho(\nu)$  per a totes

les freqüències.<sup>5</sup> Atès que podem considerar que radiacions de freqüències diverses es poden separar les unes de les altres sense producció de treball ni intercanvi de calor, aleshores l'entropia de la radiació es pot representar així:

$$S = v \int_0^{\infty} \varphi(\rho, \nu) d\nu,$$

on  $\varphi$  és una funció de les variables  $\rho$  i  $\nu$ . Podem reduir  $\varphi$  a una funció d'una única variable amb la suposició que l'entropia d'una radiació no es modifica per la compressió adiabàtica d'aquesta radiació entre parets reflectores. De totes maneres, no volem entrar en aquest aspecte, sinó analitzar directament com es pot obtenir la funció  $\varphi$  a partir de la llei de radiació d'un cos negre.

En el cas de la «radiació del cos negre»,  $\rho$  és la funció de  $\nu$  que fa que l'entropia per a una energia donada sigui màxima, és a dir, que

$$\delta \int_0^{\infty} \varphi(\rho, \nu) d\nu = 0,$$

si

$$\delta \int_0^{\infty} \rho d\nu = 0.$$

D'això es desprèn que, per a qualsevol elecció de  $\delta\rho$  com a funció de  $\nu$ ,

$$\int_0^{\infty} \left( \frac{\partial \varphi}{\partial \rho} - \lambda \right) \delta \rho d\nu = 0,$$

on  $\lambda$  és independent de  $\nu$ . Per tant, en la radiació del cos negre  $\partial\varphi/\partial\rho$  és independent de  $\nu$ .

<sup>5</sup>Aquesta és una suposició arbitrària. Naturalment la podem mantenir fins que l'experiment ens obligui a abandonar-la.

Quan l'augment de temperatura d'una radiació del cos negre de volum  $v = 1$  val  $dT$  tenim l'equació:

$$dS = \int_{\nu=0}^{\nu=\infty} \frac{\partial \varphi}{\partial \rho} d\rho d\nu,$$

o, atès que  $\partial\varphi/\partial\rho$  és independent de  $\nu$ :

$$dS = \frac{\partial \varphi}{\partial \rho} dE.$$

Com que  $dE$  és igual a la calor afegida i el procés és reversible, aleshores també tenim:

$$dS = \frac{1}{T} dE.$$

Comparant, obtenim:

$$\frac{\partial \varphi}{\partial \rho} = \frac{1}{T}.$$

Aquesta és la llei de la radiació del cos negre. Podem, doncs, determinar la llei de la radiació del cos negre a partir de la funció  $\varphi$  i, a la inversa, determinar a partir d'aquesta llei la funció  $\varphi$  per integració, tenint en compte que  $\varphi$  s'anul·la per  $\rho = 0$ .

#### §4. Llei límit per a l'entropia de radiació monocromàtica de baixa densitat de radiació

De les observacions que hem fet fins ara sobre la «radiació del cos negre» se segueix que la llei de la «radiació del cos negre» que va establir originàriament W. Wien

$$\rho = \alpha \nu^3 e^{-\beta \frac{\nu}{T}}$$

no és estrictament vàlida. Aquesta llei, però, ha estat precisament confirmada experimentalment per a valors grans de  $\nu/T$ . Per tant,

ens basem en aquesta fórmula, però no oblidem que els nostres resultats són vàlids només dins uns límits determinats.

D'aquesta fórmula es desprèn primerament:

$$\frac{1}{T} = -\frac{1}{\beta\nu} \ln \frac{\rho}{\alpha\nu^3}$$

i, a continuació, fent servir les relacions establertes en les seccions anteriors:

$$\varphi(\rho, \nu) = -\frac{\rho}{\beta\nu} \left\{ \ln \frac{\rho}{\alpha\nu^3} - 1 \right\}.$$

Considerem una radiació d'energia  $E$ , la freqüència de la qual se situa entre  $\nu$  i  $\nu + d\nu$  i que ocupa el volum  $v$ . L'entropia d'aquesta radiació és:

$$S = v\varphi(\rho, \nu)d\nu = -\frac{E}{\beta\nu} \left\{ \ln \frac{E}{v\alpha\nu^3 d\nu} - 1 \right\}.$$

Si ens limitem a analitzar la dependència de l'entropia respecte del volum que ocupa la radiació i anomenem  $S_0$  l'entropia de la radiació en un volum  $v_0$ , aleshores obtenim:

$$S - S_0 = \frac{E}{\beta\nu} \ln \left( \frac{v}{v_0} \right).$$

Aquesta equació mostra que l'entropia d'una radiació monocromàtica de densitat prou petita varia respecte del volum segons la mateixa llei que l'entropia d'un gas ideal o d'una solució diluïda. L'equació que acabem d'establir serà interpretada a continuació sobre la base del principi, introduït a la física per Boltzmann, segons el qual l'entropia d'un sistema és una funció de la probabilitat del seu estat.

### §5. Investigació teoricomolecular de la dependència respecte del volum de l'entropia de gasos i solucions diluïdes

En el càlcul de l'entropia per mètodes teoricomoleculars s'utilitza amb freqüència el terme «probabilitat» amb un sentit que

no es correspon exactament amb la definició de probabilitat que es fa servir en el càlcul de probabilitats. En particular, els «casos d'igual probabilitat» s'acostumen a establir hipotèticament, quan els models teòrics aplicats són efectivament suficients per fer una deducció en lloc de fer una hipòtesi. Mostraré en un treball a part que l'anomenada «probabilitat estadística» és del tot suficient, per tractar dels processos tèrmics, i espero que això elimini una dificultat lògica que encara s'oposa al desenvolupament del principi de Boltzmann. De totes maneres, aquí es donarà només una formulació general del principi d'aplicació que es fa en casos molt concrets.

Si té sentit parlar de la probabilitat de l'estat d'un sistema, i si, a més, qualsevol increment d'entropia es pot entendre com una transició cap a un estat probable, aleshores l'entropia  $S_1$  d'un sistema és una funció de la probabilitat  $W_1$  del seu estat instantani. Per tant, si tenim dos sistemes  $S_1$  i  $S_2$  que no interaccionen entre ells, aleshores podem escriure

$$S_1 = \varphi_1(W_1),$$

$$S_2 = \varphi_2(W_2).$$

Si ens mirem ambdós sistemes com un únic sistema d'entropia  $S$  i de probabilitat  $W$ , aleshores:

$$S = S_1 + S_2 = \varphi(W)$$

i

$$W = W_1 \cdot W_2.$$

La darrera relació ens diu que ambdós sistemes són esdeveniments independents l'un de l'altre.

D'aquesta equació es dedueix:

$$\varphi(W_1 \cdot W_2) = \varphi_1(W_1) + \varphi_2(W_2)$$

i d'aquí finalment:

$$\varphi_1(W_1) = C \ln(W_1) + \text{const.},$$

$$\varphi_2(W_2) = C \ln(W_2) + \text{const.},$$

$$\varphi(W) = C \ln(W) + \text{const.}$$

La magnitud  $C$  és, per tant, una constant universal. Tal com es desprèn de la teoria cinètica dels gasos, té el valor  $R/N$ , on les constants  $R$  i  $N$  tenen el mateix significat que els hem atribuït més amunt. Si  $S_0$  és l'entropia en un determinat estat inicial del sistema considerat i  $W$  la probabilitat relativa d'un estat que té entropia  $S$ , aleshores podem establir en general:

$$S - S_0 = \frac{R}{N} \ln W.$$

Tractarem ara el cas especial següent: en un volum  $v_0$ , tenim un nombre ( $n$ ) de punts mòbils (per exemple, molècules) als quals ens hem de referir en la nostra disquisició. A part d'aquests hi pot haver en aquest espai tants altres punts mòbils com vulguem i de qualsevol mena. No pressuposem res sobre la llei que governa el moviment en l'espai dels punts en observació en el volum, excepte que no hi ha cap part de l'espai (ni cap direcció) privilegiada, pel que fa a aquest moviment. El nombre dels punts mòbils abans esmentats és tan reduït que podem negligir l'efecte que els uns poden tenir sobre els altres.

El sistema considerat, que pot ser un gas ideal o una solució diluïda, té una determinada entropia  $S_0$ . Ens imaginem una part del volum  $v_0$  de mida  $v$  i tots els  $n$ -punts mòbils col·locats en el volum  $v$ , sense que canviï res del sistema. És obvi que a aquest estat hi correspondrà un altre valor de l'entropia ( $S$ ). Ara ens proposem determinar la diferència d'entropia amb l'ajuda del principi de Boltzmann.

Ens plantegem: com n'és, de gran, la probabilitat del darrer estat esmentat en relació amb l'original? O: com n'és, de gran, la probabilitat que en un instant de temps escollit a l'atzar tots els

$n$ -punts mòbils independents entre ells que es troben en un volum  $v_0$  es trobin (per atzar) en un volum  $v$ ?

Per a aquesta probabilitat, que és una «probabilitat estadística», obtenim òbviament el valor:

$$W = \left( \frac{v}{v_0} \right)^n;$$

d'aquí, aplicant el principi de Boltzmann, obtenim:

$$S - S_0 = R \left( \frac{n}{N} \right) \ln \left( \frac{v}{v_0} \right).$$

S'ha de remarcar que, en la derivació d'aquesta equació, de la qual és fàcil derivar termodinàmicament la llei de Boyle-Gay-Lussac i la llei anàloga de la pressió osmòtica,<sup>6</sup> no cal fer cap mena d'hipòtesi sobre la llei que governa el moviment de les molècules.

#### §6. Interpretació segons el principi de Boltzmann de l'expressió de la dependència de l'entropia de la radiació monocromàtica respecte del volum

En l'apartat 4 hem trobat la manera d'expressar la relació de dependència de l'entropia de la radiació monocromàtica respecte del volum:

$$S - S_0 = \frac{E}{\beta\nu} \ln \left( \frac{v}{v_0} \right).$$

Si reescrivim aquesta fórmula d'aquesta altra manera:

$$S - S_0 = \frac{R}{N} \ln \left[ \left( \frac{v}{v_0} \right)^{\frac{N}{R} \frac{E}{\beta\nu}} \right]$$

<sup>6</sup>Si  $E$  és l'energia del sistema, aleshores obtenim

$$-d(E - TS) = pdv = TdS = R \frac{n}{N} \frac{dv}{v};$$

i, per tant:

$$pv = R \frac{n}{N} T.$$

i la comparem amb la fórmula general que expressa el principi de Boltzmann

$$S - S_0 = \frac{R}{N} \ln W,$$

arribem a la conclusió següent.

Si una radiació monocromàtica de freqüència  $\nu$  i energia  $E$  està confinada (entre parets reflectores) dins el volum  $v_0$ , aleshores la probabilitat que tota l'energia de la radiació es trobi en un instant de temps escollit a l'atzar en un volum parcial  $v$  del volum  $v_0$  és

$$W = \left( \frac{v}{v_0} \right)^{\frac{N}{R} \frac{E}{\beta \nu}}.$$

D'aquí concloem, a més, que la radiació monocromàtica de baixa densitat (dins de l'àmbit de validesa de la fórmula de radiació de Wien) es comporta termodinàmicament com si estigués formada per quàntums d'energia independents els uns dels altres i que valen  $R\beta\nu/N$ .

Encara volem comparar, però, la magnitud mitjana dels quàntums d'energia de la «radiació del cos negre» amb l'energia cinètica mitjana del moviment del centre de masses d'una molècula a la mateixa temperatura. Aquesta darrera és  $3/2 (R/N)T$ , mentre que, per al valor mitjà del quàntum d'energia, si ens basem en la fórmula de Wien, s'obté:

$$\frac{\int_0^\infty \alpha \nu^3 e^{-\frac{\beta \nu}{T}} d\nu}{\int_0^\infty \frac{N}{R\beta \nu} \alpha \nu^3 e^{-\frac{\beta \nu}{T}} d\nu} = 3 \frac{R}{N} T.$$

Ara bé, si, pel que fa a la dependència de l'entropia del volum, la radiació monocromàtica (d'una densitat prou baixa) es comporta com un medi discontinu que està format per quàntums d'energia de magnitud  $R\beta\nu/N$ , aleshores ens hem de plantejar si les lleis de la producció i la transformació també estan fetes com si la llum estigués composta per quàntums d'energia del mateix tipus. Ens dedicarem a aquesta qüestió tot seguit.

### §7. Sobre la regla de Stokes

Diguem que una llum monocromàtica es transforma mitjançant fotoluminescència en llum d'una altra freqüència i que, segons el resultat que hem obtingut, suposem que tant la llum incident com la llum emesa estan formades per quàntums d'energia de magnitud  $(R/N)\beta\nu$ , on  $\nu$  és la freqüència corresponent. El procés de transformació s'haurà d'interpretar de la manera següent: Cada quàntum d'energia incident de freqüència  $\nu_1$  és absorbit i dona peu per si mateix —si més no quan hi ha una densitat de distribució dels quàntums d'energia incidents prou baixa— a la creació d'un quàntum de llum de freqüència  $\nu_2$ ; és possible que durant l'absorció del quàntum de llum incident també sorgeixin simultàniament quàntums de llum de freqüències  $\nu_3, \nu_4$ , etc., així com energia d'alguna altra mena (p. ex., calor). És indiferent amb quins processos intermedis arribem al resultat final. Si la substància fotoluminescent no es considera com una font constant d'energia, aleshores l'energia d'un quàntum d'energia emès no pot ser —segons el principi de conservació de l'energia— més gran que l'energia d'un quàntum de llum incident; per tant, ha de ser vàlida la fórmula:

$$\frac{R}{N} \beta \nu_2 \leq \frac{R}{N} \beta \nu_1$$

o

$$\nu_2 \leq \nu_1.$$

Aquesta és la coneguda regla de Stokes.

S'ha de destacar especialment que, segons la nostra concepció, en el cas d'una il·luminació feble, la quantitat de llum emesa en les mateixes circumstàncies ha de ser proporcional a la intensitat de llum incident, perquè tot quàntum d'energia incident produirà un procés elemental del tipus que s'ha esmentat més amunt, independentment de l'efecte dels altres quàntums d'energia incidents. Concretament, no hi haurà cap límit inferior per a la intensitat de la llum incident, per sota del qual la llum sigui incapaç de provocar l'emissió de llum.

Segons la concepció dels fenòmens que hem presentat, podem concebre desviacions de la regla de Stokes en els casos següents:

1. quan el nombre de quàntums d'energia que es transformen simultàniament és tan gran que un quàntum d'energia de llum emesa pot obtenir la seva energia de diversos quàntums d'energia incidents;
2. quan la llum incident (o emesa) no té les mateixes propietats energètiques que la radiació del cos negre dins el rang de validesa de la llei de Wien, com ara quan la llum incident prové d'un cos a una temperatura tan alta que la llei de Wien no és vàlida per a les longituds d'ona considerades.

La possibilitat que hem esmentat en darrer lloc té un interès especial perquè, segons la concepció que hem desenvolupat, no es pot excloure que una «radiació no de Wien», fins i tot molt diluïda, tingui un comportament energètic diferent al d'una «radiació negra» dins l'àmbit de validesa de la llei de Wien.

### §8. Sobre la producció de raigs catòdics mitjançant la il·luminació de cossos sòlids

La concepció tradicional que sosté que l'energia de la llum està distribuïda de manera contínua per l'espai presenta grans problemes quan s'intenten entendre els fenòmens fotoelèctrics, tal com explica el treball innovador de Lenard.<sup>7</sup>

A partir de la concepció segons la qual la llum incident està formada per quàntums d'energia  $(R/N)\beta\nu$ , es pot explicar la generació de raigs catòdics mitjançant la llum de la manera següent. S'introdueixen quàntums d'energia dins la capa superficial del cos i la seva energia es transforma, si més no parcialment, en energia cinètica dels electrons. En la representació més senzilla, un quàntum de llum transmet tota la seva energia a un únic electró; suposem que és així com succeeix, tot i que, de totes maneres, no es pugui excloure que els electrons absorbeixin només parcialment

<sup>7</sup>P. LENARD, *Annalen der Physik*, 8, 169–170 (1902).

l'energia dels quàntums de llum. Un electró dotat d'energia cinètica en l'interior d'un cos haurà perdut una part de la seva energia cinètica quan arribi a la superfície. A més, s'ha de suposar que tot electró ha de realitzar un treball  $P$  (característic del cos) per tal d'abandonar-lo. Els electrons que surten del cos amb la velocitat normal més gran són aquells que, trobant-se sobre la mateixa superfície, han estat excitats en direcció normal a aquesta superfície. L'energia cinètica d'aquests electrons és

$$\frac{R}{N}\beta\nu - P.$$

Si el cos carregat al potencial positiu  $\Pi$  està envoltat de conductors de potencial zero i  $\Pi$  és suficient per impedir la pèrdua d'electricitat del cos, aleshores tenim:

$$\Pi\epsilon = \frac{R}{N}\beta\nu - P,$$

on  $\epsilon$  representa la càrrega de l'electró o

$$\Pi E = R\beta\nu - P',$$

on  $E$  representa la càrrega d'un equivalent gram d'un ió monovalent i  $P'$  el potencial en relació amb el cos d'aquesta quantitat d'electricitat negativa.<sup>8</sup>

Si es fa l'equivalència  $E = 9,6 \cdot 10^3$ , aleshores  $\Pi \cdot 10^{-8}$  és el potencial en volts que assoleix el cos en ser il·luminat en el buit.

Per tal de veure primerament si la relació deduïda concorda amb l'experiència en ordre de magnitud, fem les equivalències  $P' = 0$ ,  $\nu = 1,03 \cdot 10^{15}$  (que correspon al límit ultraviolat de l'espectre solar) i  $\beta = 4,866 \cdot 10^{-11}$ . Obtenim  $\Pi \cdot 10^{-7} = 4,3 \text{ V}$ ,\*

<sup>8</sup>Si partim de la suposició que, per alliberar l'electró individual d'una molècula neutra per la llum, s'hi ha d'esmerçar un treball determinat, aleshores no s'ha de canviar res de la relació deduïda; únicament s'ha d'entendre  $P'$  com la suma de dos sumands.

\*En l'original figura per error  $\Pi \cdot 10^7$ .

resultat que concorda en ordre de magnitud amb els resultats de Lenard.<sup>9</sup>

Si la fórmula que hem obtingut és correcta, aleshores  $\Pi$ , quan s'expressa en coordenades cartesianes, com a funció de la freqüència de la llum incident, ha de ser una recta, el pendent de la qual és independent de la natura de la substància investigada.

Al meu entendre la nostra concepció no es contradiu amb les propietats de l'efecte fotoelèctric observades per Lenard. Si cada quàntum d'energia de la llum incident independentment de la resta transmet la seva energia als electrons, aleshores la distribució de velocitats dels electrons, és a dir, la qualitat de la radiació catòdica generada, serà independent de la intensitat de la llum incident; d'altra banda, en les mateixes circumstàncies, el nombre d'electrons que abandonen el cos serà proporcional a la intensitat de la llum incident.<sup>10</sup>

Consideracions anàlogues a les que hem fet en relació amb les possibles desviacions respecte de la regla de Stokes s'apliquen pel que fa als límits de validesa de les lleis esmentades més amunt.

Fins aquí s'ha assumit que una part, si més no, dels quàntums d'energia de la llum incident cedeixen tota la seva energia a un únic electró. Si no fem aquesta hipòtesi senzilla, aleshores obtenim, en lloc de l'equació d'abans, aquesta altra:

$$\Pi E + P' \leq R\beta\nu.$$

Si fem una consideració anàloga per a la luminescència catòdica, que representa el procés invers al que hem considerat, obtenim:

$$\Pi E + P' \geq R\beta\nu.$$

En el cas de les substàncies investigades per Lenard,  $\Pi E^*$  és sempre significativament més elevat que  $R\beta\nu$ , perquè la tensió que han

<sup>9</sup>P. LENARD, *Annalen der Physik*, **8**, 165 i 184, taula 1, figura 2 (1902).

<sup>10</sup>P. LENARD, loc. cit. 150 i 166-168.

\*En l'original figura per error  $PE$ .

d'haver superat els raigs catòdics només per poder generar llum visible arriba en alguns casos a centenars de volts i, en d'altres, a milers de volts.<sup>11</sup>

Hem de suposar, per tant, que l'energia cinètica d'un electró es fa servir per generar molts quàntums d'energia lumínica.

### §9. Sobre la ionització dels gasos mitjançant llum ultraviolada

Suposarem que, en la ionització d'un gas mitjançant la llum ultraviolada, cada quàntum d'energia de llum absorbit serveix per ionitzar una molècula de gas. D'aquí es desprèn, en primer lloc, que el treball d'ionització (és a dir, el treball teòricament necessari per dur a terme la ionització) d'una molècula no pot ser més gran que l'energia d'un quàntum d'energia lumínica absorbit. Si el treball (teòric) d'ionització per equivalent gram el denominem  $J$ , aleshores tenim:

$$R\beta\nu \geq J.$$

Segons les mesures de Lenard, però, la longitud d'ona efectiva més gran per l'aire és aproximadament  $1,9 \cdot 10^{-5}$  cm. Per tant:

$$R\beta\nu = 6,4 \cdot 10^{12} \text{ erg} \geq J.$$

Un límit superior per al treball d'ionització s'obté també a partir dels potencials d'ionització de gasos rarificats. Segons J. Stark,<sup>12</sup> el potencial d'ionització més baix mesurat (en ànodes de platí) per l'aire és aproximadament de 10 V.<sup>13</sup> Per tant, el límit superior de  $J$  se situa en  $9,6 \cdot 10^{12}$ , que és gairebé igual que el que acabem d'establir. D'aquí es desprèn una altra conseqüència, la comprovació experimental de la qual em sembla de gran importància. Si cada quàntum d'energia lumínica absorbida ionitza una molècula,

<sup>11</sup>P. LENARD, *Annalen der Physik*, **12**, 469 (1903).

<sup>12</sup>J. STARK, *Die Elektrizität in Gasen*, 57. Leipzig, 1902.

<sup>13</sup>En l'interior del gas, la tensió d'ionització dels ions negatius és, d'altra banda, cinc vegades superior.

aleshores hi ha una relació entre la quantitat de llum absorbida  $L$  i el nombre  $j$  de molècules gram ionitzades per la primera:

$$j = \frac{L}{R\beta\nu}.$$

Si la nostra concepció es correspon amb la realitat, aquesta relació ha de ser vàlida per a qualsevol gas que (en la freqüència corresponent) no presenti cap absorció apreciable sense que l'acompanyi una ionització. \*