

12. Sobre a teoria da geração e do absorvimento da luz;*

por A. Einstein.

Em um trabalho publicado no ano passado¹⁾ mostrei que a teoria maxwelliana da eletricidade leva, juntamente com a teoria do elétron, a resultados que estão em contradição com as experiências sobre a radiação do corpo negro. Conforme explicado lá, fui levado à opinião de que a luz de frequência ν pode ser absorvida e emitida apenas em quanta de energia $(R/N)\beta\nu$, onde R representa a constante absoluta da equação dos gases aplicada a uma mol, N é o número de moléculas efetivas em uma mol, β é o coeficiente exponencial da fórmula de radiação de Wien (ou de Planck) e ν é a frequência da luz em questão. Essa relação foi desenvolvida em um regime que corresponde ao de validade da fórmula de radiação de Wien. Naquela época, parecia-me que a teoria da radiação de Planck²⁾ constituísse, de certo modo, uma contrapartida ao meu trabalho. Novas reflexões, que são comunicadas no § 1 deste trabalho, mostraram-me, no entanto, que a base teórica sobre a qual fundamenta-se a teoria da radiação do Sr. Planck difere daquela que resultaria da teoria de Maxwell e do elétron, e precisamente porque a teoria de Planck faz uso implícito da hipótese quântica da luz que acabamos de mencionar.

No § 2 do presente trabalho uma relação entre o efeito Volta e a dispersão fotoelétrica é derivada com a ajuda da hipótese dos quanta de luz.

§ 1. A teoria de Planck da radiação e os quanta de luz.

No § 1 do meu trabalho citado acima, mostrei que a teoria molecular do calor, juntamente com a teoria maxwelliana da eletricidade e a teoria do elétron, leva à fórmula para a radiação do corpo negro:

$$\varrho_\nu = \frac{R}{N} \frac{8\pi\nu^2}{L^3} T, \quad (1)$$

que está em contradição com a experiência. Aqui ϱ_ν é a densidade da radiação na temperatura T , cuja frequência está entre ν e $\nu + d\nu$.

*Título original: *Zur Theorie der Lichterzeugung und Lichtabsorption*. Publicado em: *Annalen der Physik* 20 (1906): 199–206. Traduzido por Oliver F. Piattella.

¹A. Einstein, Ann. d. Phys. **17**. p. 132 1905.

²M. Planck, Ann. d. Phys. **4**. p. 561. 1901.

Como é possível que o Sr. Planck não tenha chegado à mesma fórmula, mas à expressão

$$\varrho_\nu = \frac{\alpha \nu^3}{e^{\frac{\beta \nu}{T}} - 1} ? \quad (2)$$

O Sr. Planck deduziu¹⁾ que a energia média $\bar{E}_\nu$ de um ressonador de frequência natural ν que está em um espaço preenchido com radiação desordenada é dada pela equação

$$\bar{E}_\nu = \frac{L^3}{8\pi\nu^2} \varrho_\nu . \quad (3)$$

Com isso, o problema da radiação do corpo negro foi reduzido à tarefa de determinar $\bar{E}_\nu$ em função da temperatura. Porém, esta tarefa já está resolvida, se for possível calcular a entropia de apenas um dentre um grande número de ressonadores que se encontram em equilíbrio dinâmico, interagindo uns com os outros da mesma maneira.

Imaginemos ressonadores como íons, que são capazes de executar oscilações sinusoidais lineares em torno de uma posição de equilíbrio. No cálculo dessa entropia, o fato de os íons terem carga elétrica não desempenha nenhum papel; devemos considerar esses íons simplesmente como massas pontuais (átomos) cujo estado momentâneo é determinado por seu deslocamento momentâneo x da posição de equilíbrio e por sua velocidade instantânea $dx/dt = \xi$.

Para que a distribuição dos estados desses ressonadores seja uma quantidade exclusivamente determinada em equilíbrio termodinâmico, deve-se supor que, além dos próprios ressonadores, haja um número arbitrariamente pequeno de moléculas em movimento livre, que podem transferir energia de um ressonador para outro, colidindo com os íons; tais moléculas não serão consideradas no cálculo da entropia.

Nós poderíamos derivar $\bar{E}_\nu$ como função da temperatura a partir da lei de partição de Maxwell-Boltzmann e assim chegaríamos à fórmula de radiação (1), que é incorreta. Somos conduzidos pelo caminho batido pelo Sr. Planck da seguinte maneira.

Sejam $p_1 \dots p_n$ variáveis de estado adequadamente escolhidas¹⁾ que determinam completamente o estado de um sistema físico (por exemplo, em nosso caso, as quantidades x e ξ de todos os ressonadores). A entropia S deste sistema na temperatura T é representada pela equação²⁾:

$$S = \frac{\bar{H}}{T} + \frac{R}{N} \lg \int e^{-\frac{N}{RT} H} dp_1 \dots dp_n , \quad (4)$$

onde $\bar{H}$ representa a energia média do sistema na temperatura T , H é a energia em função de $p_1 \dots p_n$, e a integral deve ser estendida sobre todas as combinações possíveis de $p_1 \dots p_n$. Se o sistema consiste em muitas estruturas moleculares — e somente neste caso a fórmula tem significado e validade, então contribuem de uma forma relevante para o valor da integral que aparece em S apenas aquelas combinações de valores de $p_1 \dots p_n$ cujo H difere muito pouco de $\bar{H}$.³⁾ Levando isso

¹⁾M. Planck, Ann. d. Phys. **1**, p. 99. 1900.

¹⁾A. Einstein, Ann. d. Phys. **11**, p. 170. 1903.

²⁾l. c. § 6.

³⁾Segue do § 3 e do § 4 l. c.

em consideração, é fácil perceber que, além de quantidades desprezíveis, pode-se estabelecer:

$$S = \frac{R}{N} \lg \int_H^{H+\Delta H} dp_1 \dots dp_n , \quad (5)$$

onde ΔH é escolhido muito pequeno, mas também grande o suficiente para que $R \lg(\Delta H)/N$ seja uma quantidade insignificante. Portanto, S é independente da grandeza ΔH .

Inserindo agora as variáveis x_α e ξ_α dos ressonadores no lugar de $dp_1 \dots dp_n$ na equação e considerando que para o α -ésimo ressonador a equação se mantém

$$\int_{E_\alpha}^{E_\alpha+dE_\alpha} dx_\alpha d\xi_\alpha = \text{constante} \cdot dE_\alpha , \quad (6)$$

(pois E_α é uma função quadrática e homogênea de x_α e ξ_α), obtemos para S a expressão:

$$S = \frac{R}{N} \lg W , \quad (7)$$

onde é colocado

$$W = \lg \int_H^{H+\Delta H} dE_1 \dots dE_n . \quad (8)$$

Se S for calculado de acordo com esta fórmula, obter-se-ia novamente a fórmula de radiação errada (1). No entanto, à fórmula de Planck é obtida assumindo que a energia E de um ressonador não pode assumir qualquer valor arbitrário, mas apenas valores que são múltiplos inteiros de ε , onde

$$\varepsilon = \frac{R}{N} \beta \nu . \quad (9)$$

Colocando agora $\Delta H = \varepsilon$, vemos imediatamente pela equação (8) que W torna-se, além de um fator irrelevante, justamente aquela quantidade que o Sr. Planck chamou de “compleição”.

Portanto, devemos considerar a partir disso a seguinte afirmação como a base da teoria da radiação de Planck:

A energia de um ressonador elementar só pode assumir valores que são múltiplos inteiros de $(R/N)\beta\nu$; a energia de um ressonador varia em saltos através da absorção e emissão, e precisamente por um múltiplo inteiro de $(R/N)\beta\nu$.

Esse pressuposto, entretanto, envolve também um outro, pois está em contradição com o fundamento teórico a partir do qual a equação (3) é desenvolvida. Se a energia de um ressonador só pode mudar em saltos, então a teoria usual da eletricidade não pode ser usada para calcular a energia média de um ressonador que está em um espaço irradiado, uma vez que ele não conhece nenhum valor *particular* de energia de um ressonador. Portanto, está também na base da teoria de Planck a suposição:

Embora a teoria maxwelliana não possa ser aplicada ao caso de ressonadores elementares, a energia *média* de um ressonador elementar localizado em um espaço irradiado é exatamente a mesma calculada com a teoria maxwelliana da eletricidade.

A última proposição certamente seria plausível se em todas as partes do espectro que são consideradas na observação $\varepsilon = (R/N)\beta\nu$ fosse pequeno em comparação com o valor médio da energia $\bar{E}_\nu$ de um ressonador; entretanto, este não é absolutamente o caso. Dentro do limite de validade da fórmula de radiação de Wien, $e^{\beta\nu/T}$ é de fato grande em comparação com 1. Agora, é facilmente provado que, de acordo com a teoria da radiação de Planck, $\bar{E}_\nu/\varepsilon$ tem o valor $e^{-\beta\nu/T}$, no regime de validade da fórmula de radiação de Wien; então $\bar{E}_\nu$ é muito menor que ε . Portanto, um valor de energia diferente de zero atinge um número muito pequeno de ressonadores.

Os argumentos acima não refutam, em minha opinião, a teoria da radiação de Planck; em vez disso, eles parecem-me mostrar que o Sr. Planck introduziu um novo elemento hipotético em sua teoria da radiação — a hipótese dos quanta de luz.

§ 2. É de esperar uma relação quantitativa entre a dispersão fotoelétrica e o efeito Volta.

Se separarmos os metais em uma fileira de acordo com sua sensibilidade fotoelétrica, obtemos, como sabemos, a série galvânica, onde os metais são tanto mais fotosensíveis quanto mais próximos estão da extremidade positiva da série.

Este fato é compreendido até certo ponto sob a única suposição básica de que as forças, que não trataremos aqui, que dão origem às camadas duplas elétricas, não se encontram na superfície de contato entre metal e metal, mas na superfície de contato entre metal e gás.

Essas forças podem gerar uma dupla camada elétrica na superfície de uma peça de metal adjacente a um gás, para a qual uma dupla camada elétrica corresponde a uma diferença de potencial V entre o metal e o gás — considerada positiva se o metal tiver o maior potencial.

Sejam V_1 e V_2 as diferenças de tensão de dois metais M_1 e M_2 em equilíbrio eletrostático, no caso de os metais serem isolados uns dos outros. Ao colocar os dois metais em contato, o equilíbrio eletrostático é perturbado e ocorre um nivelamento completo da tensão entre os dois metais.¹⁾ Ao mesmo tempo, camadas simples serão sobrepostas às camadas elétricas duplas mencionadas acima nas superfícies de separação metal-gás; a essas camadas simples corresponde um campo eletrostático no espaço, cuja integral de linha corresponde à diferença de tensão.

Chamando, respectivamente, V_{l_1} e V_{l_2} os potenciais elétricos nos pontos do gás que são imediatamente adjacentes aos metais em contato, e V' o potencial no interior dos metais, então, temos:

$$V' - V_{l_1} = V_1, \quad (10)$$

$$V' - V_{l_2} = V_2, \quad (11)$$

portanto

$$V_{l_2} - V_{l_1} = V_1 - V_2. \quad (12)$$

¹Ignoramos o efeito das forças termoeletricas.

A diferença de potencial mensurável é, portanto, numericamente igual à diferença de potencial que os metais assumem no gás, quando estão isolados uns dos outros.

Ionizando o gás ocorre assim uma migração dos íons causada pelas forças elétricas nele presentes, que corresponde a uma corrente nos metais, que no ponto de contato dos metais é dirigida pelo metal com maior V (mais fracamente eletropositivo) para o metal com menor V (mais fortemente eletropositivo).

Encontre-se agora um metal M isolado em um gás. Seja V sua diferença de potencial em relação ao gás, correspondendo à dupla camada elétrica. Para extrair a unidade de eletricidade negativa do metal no gás, deve-se fornecer um trabalho numericamente igual ao potencial V . Quanto maior V , ou seja, quanto menos eletropositivo o metal, mais energia é necessária para a difusão fotoelétrica e menos fotoeletricamente sensível será o metal.

Até aqui consideramos os fatos sem fazer hipóteses sobre a natureza do espalhamento fotoelétrico. No entanto, a hipótese dos quanta de luz também carrega uma relação quantitativa entre o efeito Volta e o espalhamento fotoelétrico. De fato, uma energia de pelo menos $V\varepsilon$ deve ser fornecida a um quantum elementar negativo (com carga ε) para movê-lo para fora do metal e entrar no gás. Portanto, será possível para um tipo de luz extrair eletricidade negativa do metal somente se o “quantum de luz” da luz incidente tiver pelo menos o valor $V\varepsilon$. Portanto, obtemos:

$$V\varepsilon \leq \frac{R}{N}\beta\nu, \quad (13)$$

ou

$$V \leq \frac{R}{A}\beta\nu, \quad (14)$$

onde A é a carga de uma mol de um íon monovalente.

Assumimos agora que alguns dos elétrons absorventes sejam capazes de deixar o metal assim que a energia dos quanta de luz exceder $V\varepsilon^1$) — a qual suposição é perfeitamente plausível —, obtemos então

$$V = \frac{R}{A}\beta\nu, \quad (15)$$

onde ν representa a menor frequência fotoelétrica efetiva.

Portanto, sejam ν_1 e ν_2 as menores frequências de luz que atuam nos metais M_1 e M_2 , de modo que a equação válida para a diferença de tensão V_{12} dos dois metais deve ser:

$$-V_{12} = V_1 - V_2 = \frac{R}{A}\beta(\nu_1 - \nu_2), \quad (16)$$

ou, se V_{12} for medido em Volts:

$$V_{12} = 4,2 \cdot 10^{-15}(\nu_2 - \nu_1). \quad (17)$$

Essa fórmula contém a seguinte afirmação, válida em geral: quanto mais eletropositivo é um metal, menor é a frequência mínima da luz eficaz para o metal em questão. Seria de grande interesse saber se a fórmula deve ser considerada em concordância experimental também quantitativamente.

¹A energia térmica dos elétrons é aqui negligenciada.

Berna, março de 1906.

(Recebido em 13 de março de 1906)