

6. Sobre de um ponto de vista heurístico concernente a geração e a transformação da luz*

por A. Einstein

Há uma profunda diferença formal entre os modelos teóricos que os físicos conceberam sobre gases e outros corpos ponderáveis e a teoria maxwelliana dos processos eletromagnéticos no chamado espaço vazio. Na verdade, embora consideremos o estado de um corpo completamente determinável através das posições e velocidades de um número certamente grande, mas finito de átomos e elétrons, em vez disso usamos funções espaciais contínuas para a determinação do estado eletromagnético de um espaço, de modo que um número finito de quantidades não deve ser considerado suficiente para a determinação completa do estado eletromagnético de um espaço. Segundo a teoria maxwelliana, em todos os fenômenos puramente eletromagnéticos, portanto também para a luz, a energia deve ser interpretada como uma função contínua do espaço, enquanto a energia de um corpo ponderável deve ser representada, de acordo com a interpretação atual dos físicos, como uma soma das energias dos átomos e elétrons. A energia de um corpo ponderável não pode ser dividida em um número arbitrário de pequenas partes à vontade, enquanto a energia da radiação de luz emitida por uma fonte pontual, de acordo com a teoria Maxwelliana da luz (ou mais geralmente de acordo com qualquer teoria das ondas), é continuamente distribuída em um volume cada vez maior.

A teoria ondulatória da luz que faz uso de funções contínuas do espaço confirmou-se de forma excepcional no que diz respeito à representação dos puros fenômenos ópticos e certamente nunca será substituída por outra teoria. No entanto, devemos considerar que as observações ópticas referem-se a valores médios ao longo do tempo, não a valores instantâneos, e, portanto, é bem possível pensar, apesar da confirmação completa da teoria da difração, reflexão, refração, dispersão, etc., que a teoria da luz baseada nas funções contínuas do espaço leve a contradições com a experiência quando aplicada aos fenômenos de geração e transformação da luz.

Na verdade, parece-me que as observações sobre a “radiação de corpo negro”, fotoluminescência, a geração de raios catódicos através da luz ultravioleta e outros grupos de fenômenos que afetam a produção ou a transformação da luz parecem mais compreensíveis sob a hipótese de que a energia da luz é distribuída no espaço de forma descontínua. De acordo com a hipótese a ser aqui considerada, a energia da radiação luminosa emitida por um ponto não se distribui, durante a propagação, por um espaço cada vez maior, mas essa radiação é formada por um número finito

*Título original: *Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt*. Publicado em: *Annalen der Physik* 17 (1905): 132–148. Traduzido por Oliver F. Piattella.

de quantos de energia localizados em pontos do espaço, que se movem sem se desfazer e podem ser absorvidos e emitidos apenas como um todo.

A seguir pretendo explicar o raciocínio e citar os fatos que me conduziram por esse caminho, na esperança de que o ponto de vista que será apresentado venha a ser útil para alguns pesquisadores em suas investigações.

§ 1. Sobre uma dificuldade que aflige a teoria da “radiação do corpo negro”.

Primeiramente, nos colocamos no âmbito da teoria Maxwelliana e da teoria do elétron e observamos a seguinte situação. Em um espaço cercado por paredes perfeitamente refletoras há um certo número de moléculas de gás e de elétrons que se movem livremente e exercem forças conservativas quando estão muito próximos, ou seja, podem colidir da mesma forma que as moléculas de gás colidem, de acordo com a teoria cinética dos gases.¹⁾ Seja também um certo número de elétrons ligados a pontos distantes no espaço por meio de forças direcionadas para esses pontos e proporcionais às distâncias. Esses elétrons devem interagir também de forma conservadora com os elétrons livres e com as moléculas livres, quando estas estão muito próximas a eles. Chamamos os elétrons vinculados a um ponto espacial de “ressonadores”; eles emitem e absorvem ondas eletromagnéticas de um determinado período.

De acordo com a teoria atual de geração de luz, a radiação no espaço considerado, conforme encontrada com base na teoria Maxwelliana no caso de equilíbrio dinâmico, deve ser idêntica à “radiação de corpo negro” — pelo menos se houver ressonadores de todas as frequências a serem consideradas.

Não nos preocupamos, por enquanto, com a radiação emitida e absorvida pelos ressonadores e nos perguntamos sobre a condição do equilíbrio dinâmico correspondente à interação (colisões) entre moléculas e elétrons. A teoria cinética dos gases dá para isso a condição de que a força viva² média de um ressonador deve ser igual à energia cinética média do movimento de uma molécula de gás. Se dividirmos o movimento de um elétron ressonador em três movimentos de oscilação mutuamente ortogonais, encontramos o seguinte valor médio \bar{E} da energia de tal movimento oscilatório linear:

$$\bar{E} = \frac{R}{N}T, \quad (1)$$

onde R é a constante absoluta dos gases, N é o número de “moléculas reais” em um equivalente em gramas e T é a temperatura absoluta. A energia \bar{E} é então, devido à igualdade dos valores médios temporais da energia cinética e potencial do

¹Esta suposição é equivalente à suposição de que as energias cinéticas médias das moléculas de gás e dos elétrons são iguais entre si quando há equilíbrio térmico. Com a ajuda da última hipótese H. Drude derivou teoricamente, como é conhecido, a relação entre as capacidades térmicas e elétricas dos metais.

²**Nota do tradutor:** Eu acredito que Einstein aqui use “força viva” e energia cinética como sinônimos.

ressonador, os $2/3$ da força viva de uma molécula de gás monoatômica livre.³ Por alguma razão - no nosso caso devido a processos de radiação - aconteça agora que a energia de um ressonador possua um valor médio temporal maior ou menor que \bar{E} , então as colisões com os elétrons e as moléculas livres levariam a uma transferência de energia para o gás, ou a uma subtração de energia do gás, em média diferente de zero. No caso que estamos considerando, o equilíbrio dinâmico só é possível se todos os ressonadores tiverem a mesma energia média \bar{E} .

Agora vamos fazer um raciocínio semelhante sobre a interação entre ressonadores e a radiação presente no espaço. O Sr. Planck derivou a condição de equilíbrio dinâmico para este caso⁴) sob a premissa de que a radiação possa ser considerada como um processo o mais desordenado possível.⁵) Ele descobriu que:

$$\bar{E}_\nu = \frac{L^3}{8\pi\nu^2} \rho_\nu . \quad (5)$$

Aqui \bar{E}_ν é a energia média de um ressonador de frequência natural ν (por componente de oscilação), L é a velocidade da luz, ν é a frequência e $\rho_\nu d\nu$ é a energia por unidade de volume daquela parte da radiação cuja frequência está entre ν e $\nu + d\nu$.

Uma vez que a energia de radiação de frequência ν , como um todo, não pode

³**Nota do tradutor:** R/N também pode ser escrito como k , a constante de Boltzmann. O teorema da equipartição da energia diz que em um banho térmico de temperatura T , cada grau de liberdade tem $kT/2$ de energia. O oscilador harmônico linear (unidimensional) possui dois graus de liberdade (um de movimento e outro de potencial), portanto temos a equação (1). Por outro lado, uma partícula livre no espaço tem três graus de liberdade, então $3kT/2$.

⁴M. Planck, Ann. d. Phys. **1**, p. 99. 1900.

⁵Esta suposição pode ser formulada da seguinte maneira. Desenvolvemos a componente Z da força elétrica (Z) em um ponto arbitrário do espaço em questão entre os limites de tempo $t = 0$ e $t = T$ (onde T representa um grande tempo em relação a todos os períodos de oscilação em questão) em uma série de Fourier:

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

onde $A_\nu \geq 0$ e $0 \leq \alpha_\nu \leq 2\pi$. Imaginando tal desenvolvimento realizado no mesmo ponto do espaço tantas vezes quanto desejado para valores iniciais de tempo arbitrariamente escolhidos, obtemos, portanto, diferentes sistemas de valores para as quantidades A_ν e α_ν . Portanto existem, para as frequências com as quais ocorrem as diferentes combinações de valores das quantidades A_ν e α_ν , probabilidades (estatísticas) da forma:

$$dW = f(A_1, A_2 \dots \alpha_1, \alpha_2 \dots) dA_1 dA_2 \dots d\alpha_1 d\alpha_2 \dots \quad (3)$$

A radiação é a mais desordenada possível quando:

$$f(A_1, A_2 \dots \alpha_1, \alpha_2 \dots) = F_1(A_1)F_2(A_2) \dots f_1(\alpha_1)f_2(\alpha_2) \dots , \quad (4)$$

isto é, quando a probabilidade de ter um certo valor de uma das quantidades A e α é independente de quais valores as outras quantidades A e α possuem. Quanto mais aproximadamente for satisfeita a condição de que as duplas das quantidades A e α dependem dos processos de emissão e absorção de grupos *particulares* de ressonadores, melhor se torna a aproximação segundo a qual podemos considerar a radiação em nosso caso “mais desordenada possível”.

ser diminuída nem aumentada, ela deve, portanto, valer:

$$\frac{R}{N}T = \bar{E} = \bar{E}_\nu = \frac{L^3}{8\pi\nu^2}\varrho_\nu, \quad (6)$$

$$\varrho_\nu = \frac{R}{N} \frac{8\pi\nu^2}{L^3} T. \quad (7)$$

Essa relação encontrada como condição de equilíbrio dinâmico não só carece de concordância com a experiência, mas também indica que em nossa teoria não pode haver a possibilidade de uma certa distribuição de energia entre a matéria e o éter. Na verdade, quanto mais extenso o domínio da frequência dos ressonadores é escolhido, maior se torna a energia de radiação do espaço, e encontramos no limite:

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

§ 2. Sobre a determinação planckiana dos quanta elementares.

Queremos mostrar a seguir que a determinação dos quantos elementares dada pelo Sr. Planck é independente, até certo ponto, da teoria da “radiação de corpo negro” desenvolvida por ele.

A fórmula de Planck,⁶⁾ que é verificada experimentalmente até hoje, é

$$\varrho_\nu = \frac{\alpha\nu^3}{\beta\nu e^{\frac{\alpha}{T} - 1}}, \quad (9)$$

onde

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

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

Para grandes valores de T/ν , ou seja, para grandes comprimentos de onda e densidades de radiação, esta fórmula se torna, no limite, da seguinte maneira:

$$\varrho_\nu = \frac{\alpha}{\beta} \nu^2 T. \quad (12)$$

Reconhece-se que esta fórmula está de acordo com a do § 1, desenvolvida a partir da teoria Maxwelliana e do elétron. Equacionando os coeficientes das duas fórmulas, obtemos:

$$\frac{R}{N} \frac{8\pi}{L^3} = \frac{\alpha}{\beta} \quad (13)$$

ou

$$N = \frac{\beta}{\alpha} \frac{8\pi R}{L^3} = 6,17 \cdot 10^{23}, \quad (14)$$

⁶⁾M. Planck, Ann. d. Phys. **4**, p. 561. 1900.

o que significa que um átomo de hidrogênio pesa $1/N$ gramas = $1,62 \cdot 10^{-24}$ g. Este é exatamente o valor encontrado pelo Sr. Planck, valor que está em concordância satisfatória com os valores desta quantidade encontrados por outros métodos.

Portanto, chegamos à conclusão: quanto maior a densidade de energia e o comprimento de onda de uma radiação, mais adequados são os fundamentos teóricos que usamos; no entanto, eles próprios falham completamente para pequenos comprimentos de onda e pequenas densidades de radiação.

A seguir, a “radiação de corpo negro” será considerada em relação à experiência, sem o pressuposto de uma teoria sobre a produção e propagação da radiação.

§ 3. Sobre a entropia da radiação.

A consideração a seguir está contida em um famoso artigo do Sr. Wien e se encaixa aqui apenas por uma questão de integridade.

Considere uma radiação que ocupa o volume v . Suponha que as características mensuráveis da radiação em questão sejam completamente determinadas se a densidade de radiação $\varrho(\nu)$ estiver dada para todas as frequências.⁷⁾ Uma vez que as radiações de frequências diferentes devem ser consideradas separáveis umas das outras sem realização de trabalho e sem troca de calor, a entropia da radiação pode ser representada na forma

$$S = v \int_0^{\infty} \varphi(\varrho, \nu) d\nu \quad (15)$$

onde φ é uma função das variáveis ϱ e ν . Podemos reduzir φ a uma função de uma única variável formulando a hipótese de que a compressão adiabática de uma radiação entre paredes refletoras não altera sua entropia. Não queremos entrar nessa questão, porém, mas investigar logo como a função φ pode ser determinada pela lei de radiação do corpo negro.

Para a “radiação de corpo negro” ϱ é uma função de ν tal que a entropia, para uma dada energia, é máxima, isto é

$$\delta \int_0^{\infty} \varphi(\varrho, \nu) d\nu = 0, \quad (16)$$

se

$$\delta \int_0^{\infty} \varrho d\nu = 0. \quad (17)$$

Daqui segue que para cada escolha de $\delta\varrho$ como função de ν

$$\int_0^{\infty} \left(\frac{\partial \varphi}{\partial \varrho} - \lambda \right) \delta\varrho d\nu = 0, \quad (18)$$

onde λ é independente de ν . Para a radiação de corpo negro então $\partial\varphi/\partial\varrho$ é independente de ν .

⁷Esta suposição é arbitrária. É claro que nós nos ateremos a essa suposição muito simples, desde que o experimento nos não obrigue a abandoná-la.

Para o aumento de temperatura de uma radiação de corpo negro de volume $v = 1$ de dT vale a equação:

$$dS = \int_{\nu=0}^{\nu=\infty} \frac{\partial \varphi}{\partial \varrho} d\varrho d\nu, \quad (19)$$

ou, como $\partial \varphi / \partial \varrho$ é independente de ν :

$$dS = \frac{\partial \varphi}{\partial \varrho} dE. \quad (20)$$

Como dE é igual ao calor trocado e o processo é reversível, vale também:

$$dS = \frac{1}{T} dE. \quad (21)$$

Por comparação obtém-se:

$$\frac{\partial \varphi}{\partial \varrho} = \frac{1}{T}. \quad (22)$$

Esta é a lei da radiação de corpo negro. Podemos então determinar a lei de radiação de corpo negro a partir da função φ e, vice-versa, a função φ da lei de radiação de corpo negro por integração, levando em consideração que φ se torna zero para $\varrho = 0$.

§ 4. Lei limite da entropia da radiação monocromática para pequenas densidades de radiação.

A partir das observações sobre a “radiação de corpo negro” realizadas até agora, certamente parece que a lei originalmente proposta pelo Sr. W. Wien para a “radiação de corpo negro”

$$\varrho = \alpha \nu^3 e^{-\beta \frac{\nu}{T}} \quad (23)$$

não vale exatamente. No entanto, a mesma foi totalmente confirmada pelo experimento para grandes valores de ν/T . Tomamos essa fórmula como base para nossos cálculos, mas sempre tendo em mente que nossos resultados só se mantêm dentro de certos limites.

A partir desta fórmula, primeiro obtemos:

$$\frac{1}{T} = -\frac{1}{\beta \nu} \lg \frac{\varrho}{\alpha \nu^3} \quad (24)$$

e, em seguida, usando as relações encontradas no parágrafo anterior

$$\varphi(\varrho, \nu) = -\frac{\varrho}{\beta \nu} \left\{ \lg \frac{\varrho}{\alpha \nu^3} - 1 \right\}. \quad (25)$$

Seja dada agora uma radiação de energia E , cuja frequência está entre ν e $\nu + d\nu$. A radiação ocupa o volume v . A entropia desta radiação é:

$$S = v \varphi(\varrho, \nu) d\nu = -\frac{E}{\beta \nu} \left\{ \lg \frac{E}{v \alpha \nu^3 d\nu} - 1 \right\}. \quad (26)$$

Limitando-nos a investigar a dependência da entropia com o volume ocupado pela radiação, e indicando a entropia da radiação com S_0 quando ocupa o volume v_0 , obtemos assim:

$$S - S_0 = \frac{E}{\beta\nu} \lg \left(\frac{v}{v_0} \right) . \quad (27)$$

Esta equação mostra que a entropia de uma radiação monocromática de densidade suficientemente pequena varia com o volume de acordo com a mesma lei com a qual varia a entropia de um gás ideal ou de uma solução diluída. A equação que acabamos de encontrar será interpretada a seguir com base no princípio introduzido na física pelo Sr. Boltzmann, segundo o qual a entropia de um sistema é função da probabilidade de seu estado.

§ 5. Estudo baseado na teoria molecular da dependência do volume da entropia de gases e soluções diluídas.

No cálculo da entropia de acordo com os métodos da teoria molecular, a palavra “probabilidade” é frequentemente usada com um significado que não coincide com a definição de probabilidade dada no cálculo das probabilidades. Em particular, “eventos equiprováveis” são frequentemente teorizados nos casos em que os modelos teóricos empregados são suficientemente precisos para fornecer uma dedução em vez dessa suposição. Mostrarei em outro trabalho que o estudo dos processos térmicos pode ser realizado integralmente com a chamada “probabilidade estatística” e com isso espero remover uma dificuldade lógica que ainda impede a aplicação do princípio de Boltzmann. Aqui, porém, essa formulação geral será apresentada e aplicada apenas para casos particulares.

Se faz sentido falar sobre a probabilidade de um estado de um sistema, e se qualquer aumento na entropia pode ser interpretado como uma transição para um estado mais provável, então a entropia S_1 de um sistema é uma função da probabilidade W_1 de seu estado momentâneo. Portanto, considerem-se dois sistemas S_1 e S_2 estacionários e não interagindo um com o outro, para que possamos estabelecer:

$$S_1 = \varphi_1(W_1) , \quad (28)$$

$$S_2 = \varphi_2(W_2) . \quad (29)$$

Se consideram-se esses dois sistemas como um só de entropia S e de probabilidade W , se tem então:

$$S = S_1 + S_2 = \varphi(W) \quad (30)$$

e

$$W = W_1 \cdot W_2 . \quad (31)$$

A última relação expressa o fato de que os estados dos dois sistemas são eventos independentes um do outro.

A partir dessas equações, segue que:

$$\varphi(W_1 \cdot W_2) = \varphi_1(W_1) + \varphi_2(W_2) \quad (32)$$

e daqui finalmente

$$\varphi_1(W_1) = C \lg(W_1) + \text{const.} , \quad (33)$$

$$\varphi_2(W_2) = C \lg(W_2) + \text{const.} , \quad (34)$$

$$\varphi(W) = C \lg(W) + \text{const.} \quad (35)$$

A quantidade C é, portanto, uma constante universal; tem o valor R/N , conforme segue da teoria cinética dos gases, onde as constantes R e N têm o mesmo significado acima. Ao indicar com S_0 a entropia de um certo estado inicial de um sistema em observação e W a probabilidade relativa de um estado de entropia S , obtemos em geral:

$$S - S_0 = \frac{R}{N} \lg W . \quad (36)$$

Tratemos primeiro do seguinte caso especial. Em um volume v_0 seja dado um número (n) de pontos em movimento (por exemplo moléculas), ao quais o nosso raciocínio fará referimento. Além desses, muitos outros pontos de algum tipo podem ser dados no espaço conforme desejado. Nada há de predeterminado na lei segundo a qual os pontos considerados se movem no espaço, além do fato de que em relação a esse movimento não há porção privilegiada do espaço (e nenhuma direção privilegiada). O número de pontos em movimento considerados (os primeiros mencionados acima) também é tão pequeno que o efeito dos pontos uns sobre os outros pode ser desprezado.

O sistema considerado, que pode ser por exemplo um gás ideal ou uma solução diluída, tem uma certa entropia S_0 . Vamos imaginar uma parte do volume v_0 de tamanho v e todos os n pontos em movimento colocados no volume v , mas nada mais é modificado no sistema. Esta configuração obviamente tem outro valor de entropia (S) e agora queremos determinar a diferença na entropia com a ajuda do princípio de Boltzmann.

Nós nos perguntamos: qual é a probabilidade do último estado em relação ao antigo? Ou: qual é a probabilidade de que em um instante de tempo escolhido aleatoriamente todos os n pontos que se movem em um determinado volume v_0 independentemente uns dos outros estejam (por acaso) no volume v ?

Para esta probabilidade, que é uma “probabilidade estatística”, obviamente obtemos o valor:

$$W = \left(\frac{v}{v_0} \right)^n ; \quad (37)$$

daqui obtém-se, usando o princípio de Boltzmann:

$$S - S_0 = R \left(\frac{n}{N} \right) \lg \left(\frac{v}{v_0} \right) . \quad (38)$$

É notável que para a derivação desta equação, da qual se obtém facilmente, no campo da termodinâmica, a lei de Boyle-Gay-Lussac e a lei da pressão osmótica,⁸ não seja preciso fazer suposições sobre a lei do movimento das moléculas.

⁸Sendo E a energia do sistema, obtém-se:

$$-d(E - TS) = pdv = TdS = TR \frac{n}{N} \frac{dv}{v} ; \quad (39)$$

§ 6. Interpretação da expressão para a dependência da entropia da radiação monocromática com o volume segundo o princípio de Boltzmann.

Encontramos no § 4 a expressão para a dependência da entropia da radiação monocromática com o volume:

$$S - S_0 = \frac{E}{\beta\nu} \lg \left(\frac{v}{v_0} \right) . \quad (41)$$

Escrevendo essa expressão na forma:

$$S - S_0 = \frac{R}{N} \lg \left[\left(\frac{v}{v_0} \right)^{\frac{N}{R} \frac{E}{\beta\nu}} \right] . \quad (42)$$

e comparando-a com a fórmula geral que expressa o princípio de Boltzmann

$$S - S_0 = \frac{R}{N} \lg W , \quad (43)$$

chega-se na seguinte conclusão:

Se uma radiação monocromática de frequência ν e energia E for encerrada (por meio de paredes refletoras) no volume v_0 , então a probabilidade de que em um instante de tempo arbitrariamente escolhido toda a energia de radiação seja encontrada na porção de volume v do volume v_0 é:

$$W = \left(\frac{v}{v_0} \right)^{\frac{N}{R} \frac{E}{\beta\nu}} . \quad (44)$$

A partir daqui também concluímos:

A radiação monocromática de baixa densidade (dentro do regime de validade da fórmula de radiação de Wien) se comporta, em relação à teoria do calor, como se fosse constituída por quantos de energia de magnitude $R\beta\nu/N$, independentes um do outro.

Também queremos comparar a magnitude média dos quantos de energia da “radiação de corpo negro” com a força viva média do centro de gravidade de uma molécula, sob a mesma temperatura. A última é $\frac{3}{2}(R/N)T$, enquanto para o tamanho médio do quanto de energia, com base na fórmula de Wien, obtemos:

$$\frac{\int_0^\infty \alpha \nu^3 e^{-\frac{\beta\nu}{T}} d\nu}{\int_0^\infty \frac{N}{R\beta\nu} \alpha \nu^3 e^{-\frac{\beta\nu}{T}} d\nu} = 3 \frac{R}{N} T . \quad (45)$$

então

$$pv = R \frac{n}{N} T . \quad (40)$$

Agora, se a radiação monocromática (de densidade suficientemente pequena) em relação à dependência da entropia do volume se comporta como um meio descontínuo, que é formado por quantos de energia de magnitude $R\beta\nu/N$, então o passo é breve para investigar se as leis de produção e transformação de luz também são tais, como se a luz fosse feita desse tipo de quantos de energia. Queremos lidar com esse problema no que segue.

§ 7. Sobre a regra de Stokes.

Uma luz monocromática seja transformada por luminescência em luz de outra frequência e assumamos, de acordo com o resultado que acabamos de obter, que tanto a luz produtora como a luz produzida são formadas por quantos de energia de magnitude $(R/N)\beta\nu$, onde ν é a frequência em questão. O processo de transformação será, portanto, interpretado da seguinte forma. Cada quanto de energia gerador de frequência ν_1 é absorvido e dá por si só — pelo menos para densidades de distribuição dos quantos geradores suficientemente pequenas — a possibilidade de originar um quanto de luz de frequência ν_2 ; possivelmente durante a absorção do quanto gerador, quantos de luz de frequências ν_3, ν_4 , etc., podem também surgir ao mesmo tempo, bem como outros tipos de energia (por exemplo, calor). Sob a mediação de quais processos intermediários esse resultado final é alcançado, é indiferente. Se a substância fotoluminescente não pode ser vista como uma fonte contínua de energia, então, de acordo com o princípio da energia, a energia de um quanto produzido não pode ser maior da de um quanto gerador; portanto, deve valer a relação:

$$\frac{R}{N}\beta\nu_2 \leq \frac{R}{N}\beta\nu_1 \quad (46)$$

ou

$$\nu_2 \leq \nu_1 . \quad (47)$$

Essa é a famosa regra de Stokes.

Deve ser enfatizado de forma especial que no caso de uma exposição fraca, mas de outra forma em circunstâncias idênticas, de acordo com nossa interpretação, a quantidade de luz produzida deve ser proporcional à intensidade da luz estimulante, pois cada quanto de energia estimulante causará um processo elementar do tipo mencionado acima, independentemente do efeito dos outros quantos de energia estimulantes. Em particular, não haverá limite inferior para a intensidade da luz estimulante, salvo aquele para o qual a luz seja inadequada a atuar como luz estimulante.

Desvios da regra de Stokes são concebíveis, de acordo com a interpretação dos fenômenos aqui exposta, nos seguintes casos:

1. quando o número de quantos de energia que estão em transformação ao mesmo tempo é tão grande por unidade de volume que um quanto de energia luminosa produzida pode receber sua energia por mais de um quanto de energia gerador;
2. quando a luz que produz (ou a produzida) não é daquela natureza energética que corresponde a uma “radiação de corpo negro” no regime de validade da lei de Wien, quando então, por exemplo, a luz excitante é produzida por um corpo

de temperatura tão alta que, para os comprimentos de onda que passam a ser considerados, a lei de Wien não é mais válida.

A possibilidade mencionada por última adquire algum interesse. De acordo com a interpretação desenvolvida, não se pode descartar que uma “radiação não do tipo Wien ” mesmo em grande diluição se comporte de maneira diferente, em relação à energia, de uma “radiação de corpo negro” no regime de validade da lei de Wien.

§ 8. Sobre a produção de raios catódicos através da iluminação de corpos rígidos.

A interpretação comum de que a energia da luz seja continuamente distribuída no espaço irradiado encontra dificuldades excepcionalmente grandes na tentativa de explicar os fenômenos fotoelétricos descritos em um trabalho pioneiro do Sr. Lenard.⁹⁾

De acordo com a interpretação de que a luz estimulante é composta por quantos de energia $(R/N)\beta\nu$, a produção de raios catódicos pela luz pode ser interpretada da seguinte maneira. Quantos de energia penetram na camada superficial do corpo e as suas energias são transformadas, pelo menos em parte, na energia cinética dos elétrons. A ideia mais simples é que um quanto de luz cede toda a sua energia a um único elétron; queremos supor que isso aconteça. No entanto, não se pode descartar que os elétrons absorvam apenas parcialmente a energia dos quantos de luz. Um elétron dentro do corpo e dotado de energia cinética, ao atingir a superfície terá perdido parte dela. Também imagine-se que cada elétron, para deixar o corpo, deva exercer um trabalho P (característico do corpo). Com a velocidade normal mais alta, deixarão o corpo os elétrons excitados imediatamente na superfície. A energia cinética desses elétrons é:

$$\frac{R}{N}\beta\nu - P . \quad (48)$$

Se o corpo está carregado com potencial Π e rodeado por condutores com potencial zero e se Π também é capaz de prevenir a perda de eletricidade do corpo, então é necessário:

$$\Pi\varepsilon = \frac{R}{N}\beta\nu - P , \quad (49)$$

onde ε indica a massa elétrica do elétron, ou

$$\Pi E = R\beta\nu - P' , \quad (50)$$

onde E denota a carga de um equivalente em gramas de um íon monovalente e P' o potencial desta quantidade de eletricidade negativa em relação ao corpo.¹⁰⁾

Se $E = 9,6 \cdot 10^3$, então $\Pi \cdot 10^{-3}$ é o potencial em Volts que o corpo adquire no vácuo quando irradiado.

⁹P. Lenard, Ann. d. Phys. **8**. p. 169. u. 170. 1902.

¹⁰Se for assumido que o único elétron deve ser liberado da luz por uma molécula neutra com o dispêndio de um determinado trabalho, então não há nada a mudar na relação derivada; apenas P' deve, portanto, ser entendido como a soma de dois adendos.

Primeiro, para ver se a relação derivada concorda em ordem de magnitude com a experiência, colocamos $P' = 0$, $\nu = 1.03 \cdot 10^{15}$ (correspondendo à fronteira do espectro solar, em direção ao ultravioleta) e $\beta = 4.866 \cdot 10^{-11}$. Obtemos $\Pi \cdot 10^7 = 4,3$ Volts, cujo resultado concorda em ordem de magnitude com os resultados do Sr. Lenard.¹¹⁾

Se a fórmula obtida está correta, então Π deve ser uma linha reta quando representada em função da frequência da luz estimulante em coordenadas cartesianas, cuja inclinação independe da natureza da substância sob investigação.

Nossa interpretação, até onde posso ver, não está em contradição com as características do efeito fotoelétrico observadas pelo Sr. Lenard. Se cada quanto de energia da luz estimulante dá a sua energia aos elétrons independentemente de todos os outros, então a distribuição da velocidade dos elétrons, ou seja, a qualidade da radiação catódica produzida, será independente da intensidade da luz estimulante; por outro lado, o número de elétrons deixando o corpo será proporcional à intensidade da luz estimulante sob circunstâncias idênticas.¹²⁾

Sobre os limites de validade das consequências mencionadas, haveria comentários semelhantes aos relativos a possíveis desvios da regra de Stokes.

Até agora, foi assumido que a energia de pelo menos uma parte de cada um dos quantos de energia da luz estimulante é completamente transferida para um único elétron. Se não fizermos essa suposição óbvia, obteremos a seguinte equação em vez da acima

$$\Pi E + P' \leq R\beta\nu . \quad (51)$$

Para a luminescência catódica, que representa o processo inverso ao que acabamos de considerar, obtem-se por meio de uma análise semelhante à feita:

$$\Pi E + P' \geq R\beta\nu . \quad (52)$$

Para as substâncias estudadas pelo Sr. Lenard PE é sempre significativamente maior que $R\beta\nu$, pois a voltagem que os raios catódicos devem ter circulado para gerar luz quase invisível chega a centenas em alguns casos, em outros a milhares de volts.¹³⁾ Portanto, deve-se presumir que a energia cinética de um elétron é usada para a produção de muitos quantos de energia.

§ 9. Sobre a ionização de gases por meio da luz ultravioleta.

Teremos que assumir que para a ionização de um gás através da luz ultravioleta cada quanto de energia é utilizado para a ionização de cada molécula. A partir daqui, segue primeiro que o trabalho de ionização (ou seja, o trabalho em teoria necessário para a ionização) de uma molécula não pode ser maior que a energia de um quanto de energia de luz realmente absorvido. Indicando com J o trabalho (teórico) de ionização por equivalente em gramas, deve ser:

$$R\beta\nu \geq J . \quad (53)$$

¹¹P. Lenard, Ann. d. Phys. **8**. p. 165. u. 184. Tab. I, Fig. 2. 1902.

¹²P. Lenard, l. c. p. 150 e p. 166–168.

¹³P. Lenard, Ann. d. Phys. **12** p. 469. 1903.

De acordo com as medições de Lenard, o maior comprimento de onda efetivo para o ar é cerca de $1,9 \cdot 10^{-5}$ cm, então:

$$R\beta\nu = 6,4 \cdot 10^{12} \text{ Erg} \geq J. \quad (54)$$

Um limite superior para o trabalho de ionização também é obtido a partir da tensão de ionização em gases diluídos. De acordo com J. Stark¹⁴) a menor voltagem de ionização medida (em ânodos de platina) para o ar é de cerca de 10 Volts.¹⁵) Obtemos assim para J o limite superior de $9,6 \cdot 10^{12}$, que é praticamente igual ao que acabamos de encontrar. Há também outra consequência, cuja prova através da experiência me parece ser de maior importância. Se cada quanto de energia de luz absorvida ioniza uma molécula, então deve existir a seguinte relação entre a quantidade de luz absorvida L e o número j das gramomoléculas por ela ionizadas:

$$j = \frac{L}{R\beta\nu}. \quad (55)$$

Esta relação, se a nossa interpretação corresponder à realidade, deve valer para qualquer gás que (para uma certa frequência) não apresente absorção relevante acompanhada de ionização.

Berna, 17 março 1905

(Recebido no 18 de março 1905)

¹⁴J. Stark, *eletricidade em gases* p. 57. Leipzig 1902.

¹⁵Dentro do gás, no entanto, a voltagem de ionização é cinco vezes maior para íons negativos.