

Sobre a teoria quântica da radiação*

(Zum Quantum Theorie der Strahlung)

A. Einstein

Publicado em Physikalische Zeitschrift 18, 121 (1917)

A similaridade formal entre a curva de distribuição cromática da radiação de corpo negro e a distribuição de velocidades de Maxwell é impressionante demais para ter permanecido escondida por muito tempo. De fato, quando em seu importante artigo teórico Wien deduziu sua lei do deslocamento

$$\rho = \nu^3 f\left(\frac{\nu}{T}\right), \quad (1)$$

ele, conduzido por esta similaridade, foi além e determinou uma fórmula mais geral para a radiação. É bem sabido que ele obteve a fórmula

$$\rho = \alpha \nu^3 e^{-\frac{h\nu}{kT}}, \quad (2)$$

a qual hoje ainda é reconhecida como correta no limite de altos valores de ν/T (lei da radiação de Wien). Hoje nós sabemos que não há consideração baseada na mecânica e na eletrodinâmica clássicas que possa fornecer uma fórmula para a radiação que seja utilizável, mas que na verdade a teoria clássica necessariamente conduz à fórmula de Rayleigh

$$\rho = \frac{k\alpha}{h} \nu^2 T. \quad (3)$$

Quando então Planck em sua investigação fundamental criou sua fórmula de radiação

$$\rho = \alpha \nu^3 \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}, \quad (4)$$

pressupondo elementos discretos de energia, e da qual em rápida seqüência se desenvolveu a teoria quântica, aquela idéia de Wien que havia conduzido à Eq. (2) naturalmente caiu de novo no esquecimento.

Eis que recentemente¹ eu elaborei uma dedução para a fórmula da radiação de Planck[1], que se relaciona às reflexões originais de Wien e se apoia no

pressuposto básico da teoria quântica; nesta dedução teve papel importante a relação entre a distribuição de Maxwell e a distribuição cromática da radiação de corpo negro. Esta dedução é interessante não apenas porque é simples, mas especialmente porque parece que ela elucida fenômenos até então inexplicáveis de emissão e absorção de radiação pela matéria. A partir de poucas suposições acerca da emissão e absorção de radiação pelas moléculas, as quais são intimamente relacionadas com a teoria quântica, mostrei que moléculas que são distribuídas em estados de equilíbrio térmico compatíveis com a teoria quântica, encontram-se em equilíbrio dinâmico com a radiação de Planck. Assim, deduzi a fórmula de Planck (4) de uma maneira impressionantemente simples e geral. Isso foi conseqüência da condição que a distribuição das moléculas entre seus estados de energia interna, o que é exigido pela teoria quântica, deve ser estabelecida tão somente pela absorção e emissão da radiação.

Se as hipóteses introduzidas sobre a interação entre radiação e matéria forem corretas, elas devem fornecer mais do que a correta distribuição das energias internas das moléculas. De fato, na absorção e emissão de radiação, transfere-se momento para as moléculas; isto implica que através da mera interação de radiação com moléculas, estas adquirem uma certa distribuição de velocidades. Claramente, esta distribuição deve ser igual àquela adquirida pelas moléculas através de suas interações mútuas, isto é, ela deve ser igual à distribuição de Maxwell. Deve-se exigir que a energia cinética média (por grau de liberdade) adquirida por uma molécula no campo de radiação de Planck a uma temperatura T , seja igual a $kT/2$; isto deve ser verdadeiro independentemente da natureza das moléculas consideradas e independentemente das freqüências por elas emitidas ou

*A presente versão resultou dos seguintes procedimentos: (i) C.A. dos Santos (Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, Brasil) traduziu a versão inglesa que apareceu em *The Old Quantum Theory*, editada por D. Ter Haar (Pergamon, Nova York, 1967), p. 167-183. Existe outra versão em *The World of the Atom*, editada por H.A. Boorse (Basic Books, Nova York, 1966), v. 2, p. 888-901. (ii) R. Axt (Departamento de Física, Estatística e Matemática, Universidade Regional do Noroeste do Estado do Rio Grande do Sul, Ijuí, RS, Brasil) e C.A. dos Santos compararam a versão traduzida com o original em alemão e fizeram as correções necessárias para garantir a fidelidade ao texto original

¹No presente trabalho são repetidas as considerações dadas naquele artigo.

absorvidas. No presente trabalho, desejamos mostrar que essa exigência abrangente é de fato plenamente atendida; através disso nossas simples hipóteses sobre processos elementares de emissão e absorção ganham novo suporte.

Para obter o resultado mencionado acima devemos, contudo, completar as hipóteses sobre as quais nosso trabalho anterior foi baseado, visto que as hipóteses anteriores foram concebidas somente com a troca de energia. Surge a questão: a molécula recebe um impulso quando ela absorve ou emite uma energia ε ? Consideremos alguns exemplos de emissão, do ponto de vista da eletrodinâmica clássica. Se um corpo emite a energia ε , ele recebe o recuo (momento) ε/c se toda a radiação é emitida na mesma direção. Se, no entanto, a emissão resultar de um processo espacialmente simétrico, por exemplo ondas esféricas, não haverá recuo nenhum. Esta alternativa também desempenha um papel na teoria quântica da radiação. Quando durante uma transição de um estado quântico teoricamente possível para outro, uma molécula recolhe a energia ε a forma de radiação, ou se ela emite essa energia na forma de radiação, então um tal processo elementar pode ser imaginado como sendo parcial ou completamente direcionado no espaço, ou também como um processo simétrico (não-direcional). Então, o que se constata é que só atingiremos uma teoria consistente se assumirmos que os processos elementares são completamente direcionais; nisso consiste o principal resultado das considerações que se seguem.

1. Hipóteses básicas da teoria quântica. Distribuição canônica de estados

De acordo com a teoria quântica, uma molécula de determinado tipo, independentemente da sua orientação e movimento translacional, pode assumir apenas um conjunto discreto de estados $Z_1, Z_2, \dots, Z_n, \dots$ cujas energias (internas) são $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_n, \dots$. Se moléculas deste tipo formam um gás com temperatura T , a quantidade relativa W_n desses estados Z_n é dada pela fórmula da distribuição canônica da mecânica estatística:

$$W_n = p_n e^{-\frac{\varepsilon_n}{kT}}. \quad (5)$$

Nesta equação $k = R/N$ é a conhecida constante de Boltzmann, e p_n é um número característico do n -ésimo estado quântico da molécula, independente de T , que pode ser denominado o “peso” estatístico desse estado. A fórmula (5) pode ser deduzida a partir do princípio de Boltzmann ou através de técnicas puramente termodinâmicas. A Eq. (5) é a expressão da mais ampla generalização da lei da distribuição de velocidades de Maxwell.

Os últimos progressos importantes da teoria quântica estão relacionados com a determinação teórica dos possíveis estados quânticos Z_n e seus pesos estatísticos p_n . Para o que é mais importante na presente investigação, não é necessária uma determinação mais detalhada dos estados quânticos.

2. Hipóteses sobre troca de energia através da radiação

Sejam, no sentido da teoria quântica, Z_n e Z_m dois estados quânticos possíveis da molécula de um gás, com energias ε_n e ε_m satisfazendo a desigualdade $\varepsilon_m > \varepsilon_n$. Suponhamos que a molécula esteja em condições de passar do estado Z_n para o estado Z_m mediante a absorção da energia radiante $\varepsilon_m - \varepsilon_n$; suponhamos também possível uma transição do estado Z_m para o estado Z_n mediante emissão dessa mesma energia de radiação. Na radiação assim absorvida ou emitida pela molécula, seja ν a frequência característica para a combinação de índices (m, n) em questão.

Sobre as leis que determinam esta transição, introduzimos algumas hipóteses resultantes da transferência das conhecidas relações de um ressonador de Planck² baseadas na teoria clássica, para as ainda desconhecidas relações baseadas na teoria quântica.

Emissão espontânea. É bem sabido que um ressonador de Planck emite energia conforme a previsão de Hertz, independentemente se ele é excitado ou não por um campo externo. Neste sentido, consideremos a possibilidade de que, sem estímulo externo, uma molécula apresente uma transição do estado Z_m para o estado Z_n , em razão do que emite energia radiante $\varepsilon_m - \varepsilon_n$, com frequência ν . Seja dW , a probabilidade de que esta transição ocorra no intervalo de tempo dt ,

$$dW = A_m^n dt \quad (A)$$

na qual A_m^n é uma constante característica da combinação de índices considerados.

A lei estatística considerada aqui corresponde à lei de uma reação radioativa, pressupondo-se que no processo elementar de uma tal reação apenas raios- γ sejam emitidos. Não é necessário assumir que este processo deva ser instantâneo; é apenas necessário que o tempo em que ele ocorre seja desprezível comparado com o tempo durante o qual a molécula permanece no estado Z_1, Z_2, \dots, Z_n .

Processos de radiação induzida. Se um ressonador de Planck encontra-se em um campo de radiação, a energia deste ressonador pode ser mudada pela transferência de energia do campo eletromagnético para o ressonador; esta energia pode ser positiva ou negativa, dependendo das fases do ressonador e do campo oscilante. De acordo com isso, introduzimos a seguinte

²Einstein usa a expressão “Planckschen Resonator”. Literalmente seria “Ressonador de Planck”. Embora a expressão não seja usada na literatura brasileira, a manteremos por questões de fidelidade ao original (N.T.).

hipótese quântica. Sob a influência de uma densidade de radiação ρ , de frequência ν , uma molécula pode passar do estado Z_n para o estado Z_m , no que ela absorve a energia radiativa $\varepsilon_m - \varepsilon_n$ de acordo com a lei de probabilidade

$$dW = B_n^m \rho dt. \quad (B)$$

De modo análogo, que seja possível a transição $Z_m \rightarrow Z_n$ sob a influência da radiação em que a energia radiativa $\varepsilon_m - \varepsilon_n$ será liberada de acordo com a lei de probabilidade

$$dW = B_m^n \rho dt. \quad (B')$$

na qual B_n^m e B_m^n são constantes. Denominaremos esses dois processos de “mudança de estado induzida por radiação”.

Pergunta-se então: qual é o momento transferido para a molécula nessas mudanças de estado em questão? Iniciemos pelos processos de emissão induzida. Se um feixe de radiação com uma direção bem definida realiza trabalho em um ressonador de Planck, então será extraída do feixe a correspondente energia. De acordo com a lei de conservação do momento, esta energia transferida corresponde também a uma transferência de momento do feixe para o ressonador. Este último é então submetido à ação de uma força na direção do feixe. Se a energia transferida é negativa, a ação da força sobre o ressonador também se dará na direção oposta. No caso da hipótese quântica, isto significa evidentemente o seguinte. Se através da irradiação por um feixe de luz ocorrer a transição $Z_n \rightarrow Z_m$, então será transferido para a molécula o momento $(\varepsilon_m - \varepsilon_n)/c$, na direção de propagação do feixe. Na transição induzida $Z_m \rightarrow Z_n$ o momento transferido tem o mesmo módulo mas está na direção oposta. Para o caso em que a molécula é simultaneamente submetida a diversos feixes de radiação, nós pressupomos que a energia total $\varepsilon_m - \varepsilon_n$ de um processo elementar é absorvida de, ou eventualmente adicionada a um desses feixes, de modo que também neste caso, o momento $(\varepsilon_m - \varepsilon_n)/c$ é transferido para a molécula.

No caso de um ressonador de Planck, quando a energia é emitida através de um processo de emissão espontânea, não há transferência de momento para o ressonador, visto que de acordo com a teoria clássica a emissão se dá sob a forma de ondas esféricas. No entanto, já foi notado que só podemos obter uma teoria quântica consistente na medida em que estabelecemos que o processo de emissão espontânea também é direcional. Neste caso, em cada processo elementar de emissão espontânea ($Z_m \rightarrow Z_n$) momento com módulo $(\varepsilon_m - \varepsilon_n)/c$ é transferido para a molécula. Sendo esta última isotrópica, devemos assumir que todas as direções de emissão são igualmente prováveis. Se a molécula não é isotrópica, chegaremos à mesma conclusão se a variação temporal da direção for aleatória.

De resto, devemos fazer uma consideração similar para as leis estatísticas (B) e (B') para os processos induzidos, porque caso contrário as constantes dependeriam da direção, o que podemos evitar mediante a suposição de que a molécula seja isotrópica ou pseudo-isotrópica (através de uma média temporal).

3. Dedução da lei de radiação de Planck

Agora perguntamos por aquela densidade de radiação ρ a qual deve estar presente de modo que a troca de energia entre radiação e moléculas, conforme as leis estatísticas (A), (B) e (B'), não perturbe a distribuição de estados das moléculas prevista pela Eq. (5). Para isto é necessário e suficiente que por unidade de tempo, em média, o número de processos do tipo (B) seja igual ao número de processos (A) e (B') combinados. Essa condição, em virtude de (5), (A), (B) e (B'), fornece para os processos elementares correspondendo à combinação de índices (m, n) , a equação

$$p_n e^{-\frac{\varepsilon_n}{kT}} B_n^m \rho = p_m e^{-\frac{\varepsilon_m}{kT}} (B_m^n \rho + A_m^n).$$

Se, além disso, ρ crescer infinitamente com T , o que iremos admitir, então, a relação

$$p_n B_n^m = p_m B_m^n \quad (6)$$

deve manter-se entre as constantes B_n^m e B_m^n .

Obteremos então, da nossa equação, a seguinte condição para o equilíbrio dinâmico:

$$\rho = \frac{A_m^n / B_m^n}{e^{\frac{\varepsilon_m - \varepsilon_n}{kT}} - 1}. \quad (7)$$

Isto nada mais é do que a dependência com a temperatura da densidade de radiação da lei de Planck. Da lei do deslocamento de Wien (1) segue-se imediatamente que

$$\frac{A_m^n}{B_m^n} = \alpha \nu^3, \quad (8)$$

e

$$\varepsilon_m - \varepsilon_n = h\nu, \quad (9)$$

onde α e h são constantes universais. Para obter o valor numérico da constante α , dever-se-ia ter uma teoria exata dos processos eletrodinâmicos e mecânicos; mas fica-se restrito por ora à situação limite de alta temperatura de Rayleigh, para a qual a teoria clássica é válida.

A Eq. (9) retrata, obviamente, a segunda principal hipótese da teoria de Bohr para os espectros, a respeito da qual, seguindo a generalização de Sommerfeld e Epstein, já se pode afirmar que pertence àquela parte da nossa ciência confirmadamente consistente. Ela também contém implicitamente a lei da equivalência fotoquímica, como eu demonstrei.

4. Método para calcular o movimento de moléculas no campo de radiação

Vamos voltar agora à investigação dos movimentos executados pelas nossas moléculas sob a influência da radiação. Para isso usaremos um método que é bem conhecido da teoria do movimento Browniano, e que já foi por mim utilizado por diversas vezes para fazer cálculos no estudo de movimentos em campos de radiação. Para simplificar o cálculo, esta investigação somente é realizada para o caso em que movimentos só ocorrem em uma direção, a direção X do sistema de coordenadas. Além disso, nos contentaremos em calcular o valor médio da energia cinética do movimento progressivo, renunciando assim, à comprovação de que estas velocidades v distribuem-se conforme a lei de Maxwell. Seja a massa M da molécula suficientemente grande para podermos desprezar altas potências de v/c em comparação com potências menores; então, podemos aplicar a mecânica ordinária à molécula. Além disso, sem qualquer perda real de generalidade, podemos efetuar nossos cálculos como se os estados com índices m e n fossem os únicos possíveis para a molécula.

O momento Mv da molécula varia de duas maneiras no curto intervalo de tempo. Embora a radiação seja a mesma em todas as direções, em consequência do seu movimento, a molécula sentirá a ação de uma força na direção oposta, devida à radiação. Seja Rv esta força, onde R é uma constante a ser determinada mais tarde. Esta força levaria a molécula ao repouso, se a irregularidade da ação da radiação não tivesse como consequência que durante o tempo τ um momento Δ com direção e módulo variáveis fosse transferido para a molécula; esta influência não-sistemática, contraposta à antes mencionada, manterá um certo movimento da molécula. Ao final do curto intervalo τ em consideração, o momento da molécula terá o valor

$$Mv - Rv\tau + \Delta.$$

Como a distribuição de velocidade deve permanecer a mesma ao longo do tempo, esta quantidade deve ser em média igual a Mv ; portanto, o valor quadrático médio de ambas as grandezas, tomadas em um longo intervalo de tempo, ou sobre um grande número de moléculas, devem ser iguais entre si:

$$\overline{(Mv - Rv\tau + \Delta)^2} = \overline{(Mv)^2}.$$

Como tomamos particularmente em consideração a influência sistemática de v sobre o momento da molécula, teremos de desprezar a média $\overline{\Delta v}$. Expandindo o lado esquerdo da equação, obtemos

$$\overline{\Delta^2} = 2FM\overline{v^2}\tau. \quad (10)$$

A média $\overline{v^2}$ para nossas moléculas, que é causada pela radiação de temperatura T , através da sua interação com as moléculas, deve ser igual ao valor médio

$\overline{v^2}$, o qual é atribuído à molécula de um gás à temperatura T , de acordo com a teoria cinética dos gases. Do contrário, a presença das nossas moléculas perturbaria o equilíbrio térmico entre a radiação de corpo negro e um dado gás à mesma temperatura. Então, devemos ter

$$\frac{1}{2}\overline{Mv^2} = \frac{1}{2}kT. \quad (11)$$

A Eq. (10) torna-se

$$\frac{\overline{\Delta^2}}{\tau} = 2RkT. \quad (12)$$

A investigação deve agora proceder assim. Para uma dada radiação $[\rho(\nu)]$ podemos calcular Δ^2 e R , com nossas hipóteses acerca da interação entre radiação e moléculas. Inserindo esses resultados em (12), esta equação será satisfeita se ρ , como uma função de ν e T , for dada pela equação de Planck (4).

5. Cálculo de R

Seja uma molécula do tipo considerado, movendo-se uniformemente com velocidade v ao longo do eixo X do sistema de coordenadas K . Desejamos saber o momento médio por unidade de tempo transferido para a molécula, por meio da radiação. Para podermos calcular isso devemos avaliar a radiação a partir de um sistema de referência K' , o qual está em repouso relativo à molécula, porque nossas hipóteses sobre emissão e absorção foram formuladas apenas para moléculas em repouso. A transformação para o sistema K' tem sido freqüentemente apresentada na literatura, e de modo especialmente preciso na tese berlinense de Mosengeil[2]. Contudo, a título de completeza repetirei aqui as considerações simples.

Relativamente a K , a radiação é isotrópica, isto é, para a radiação por unidade de volume, na faixa de freqüência $d\nu$ e propagando-se em uma direção dentro de um ângulo sólido infinitesimal dk , temos:

$$\rho d\nu \frac{dk}{4\pi}, \quad (13)$$

na qual ρ depende apenas da freqüência ν , mas não da direção. Esta dada radiação corresponde, relativamente ao sistema K' , a uma outra dada radiação, a qual é igualmente caracterizada por uma faixa de freqüência $d\nu'$ e um certo ângulo sólido dk' . A densidade volumétrica desta dada radiação é

$$\rho'(\nu', \phi') d\nu' \frac{dk'}{4\pi}. \quad (13')$$

Através disto, ρ' está definido. Ela depende da direção a qual é definida na forma usual pelo ângulo ϕ' com o eixo X' e o ângulo ψ' entre a projeção do plano $Y'Z'$ com o eixo Y' . Esses ângulos correspondem

aos ângulos ϕ e ψ , os quais de modo similar fixam a direção de dk com respeito a K .

Antes de tudo, é claro que a mesma lei de transformação válida entre (13) e (13') também deve ser válida entre os quadrados das amplitudes, A^2 e A'^2 , de uma onda plana de direção de propagação apropriada. Portanto, na aproximação que queremos, temos

$$\frac{\rho'(\nu', \phi') d\nu' dk'}{\rho(\nu) d\nu dk} = 1 - 2\frac{\nu}{c} \cos \phi, \quad (14)$$

ou

$$\rho'(\nu', \phi') = \rho(\nu) \frac{d\nu}{d\nu'} \frac{dk}{dk'} \left(1 - 2\frac{\nu}{c} \cos \phi\right). \quad (14')$$

A teoria da relatividade adicionalmente fornece as seguintes fórmulas, válidas na aproximação desejada aqui,

$$\nu' = \nu \left(1 - \frac{\nu}{c} \cos \phi\right), \quad (15)$$

$$\cos \phi' = \cos \phi - \frac{\nu}{c} + \frac{\nu}{c} \cos^2 \phi, \quad (16)$$

$$\psi' = \psi. \quad (17)$$

De (15), com correspondente aproximação, segue

$$\nu = \nu' \left(1 + \frac{\nu}{c} \cos \phi'\right).$$

Portanto, igualmente na desejada aproximação,

$$\rho(\nu) = \rho(\nu') + \frac{\nu}{c} \nu' \cos \phi',$$

ou

$$\rho(\nu) = \rho(\nu') + \frac{\partial \rho(\nu')}{\partial \nu'} \frac{\nu}{c} \nu' \cos \phi'. \quad (18)$$

Portanto, temos, devido a (15), (16) e (17)

$$\frac{d\nu}{d\nu'} = 1 + \frac{\nu}{c} \cos \phi',$$

$$\frac{dk}{dk'} = \frac{\sin \phi d\phi d\psi}{\sin \phi' d\phi' d\psi'} = \frac{d(\cos \phi)}{d(\cos \phi')} = 1 - 2\frac{\nu'}{c} \cos \phi'.$$

Usando essas duas relações e (18), (14') transforma-se em

$$\rho(\nu', \phi') = \left[\rho(\nu) + \frac{\nu}{c} \nu' \cos \phi' \frac{\partial \rho(\nu)}{\partial \nu} \right] \left(1 - 3\frac{\nu}{c} \cos \phi'\right). \quad (19)$$

Com o auxílio de (19) e nossa hipótese acerca da emissão espontânea e os processos induzidos da molécula, podemos facilmente calcular o momento

médio transferido para a molécula por unidade de tempo. Contudo, antes de fazer isso, devemos dizer algo mais para justificar o caminho escolhido. Podemos objetar que as Eqs. (14), (15) e (16) são baseadas na teoria do campo eletromagnético de Maxwell, a qual é incompatível com a teoria quântica. Contudo, esta objeção atinge a forma e não a essência da questão. Qualquer que seja a forma da teoria dos processos eletromagnéticos, certamente o princípio de Doppler e a lei da aberração permanecerão válidos, e também as Eqs. (15) e (16). Além disso, a validade da relação de energia (14) certamente se estende além da teoria ondulatória; pela teoria da relatividade, esta lei de transformação também vale, por exemplo, para a densidade de energia de um corpo tendo uma massa de repouso infinitesimal e se movendo com a (quase-) velocidade da luz. Podemos então reivindicar a validade da Eq. (19) para qualquer teoria da radiação.

De acordo com (B), a radiação por segundo correspondente ao ângulo espacial dk' ,

$$B_n^m \rho'(\nu', \phi') \frac{dk'}{4\pi},$$

induzirá processos elementares do tipo $Z_n \rightarrow Z_m$, desde que a molécula volte ao estado Z_n imediatamente após cada um desses processos elementares. Na realidade, contudo, o tempo de permanência por segundo no estado Z_n é, de acordo com (5), igual a

$$\frac{1}{S} p_n e^{-\varepsilon_n/kT},$$

na qual, para abreviar usamos

$$S = p_n e^{-\varepsilon_n/kT} + p_m e^{-\varepsilon_m/kT}. \quad (20)$$

De fato, o número desses processos por segundo é

$$\frac{1}{S} p_n e^{-\varepsilon_n/kT} B_n^m \rho'(\nu', \phi') \frac{dk'}{4\pi}.$$

Em cada um de tal processo elementar, o momento

$$\frac{\varepsilon_m - \varepsilon_n}{c} \cos \phi'$$

é transferido para o átomo na direção positiva do eixo X' . Por caminho análogo, encontramos, usando (B')³, que o correspondente número de processos elementares induzidos, do tipo $Z_m \rightarrow Z_n$, por segundo é

$$\frac{1}{S} p_m e^{-\varepsilon_m/kT} B_m^n \rho'(\nu', \phi') \frac{dk'}{4\pi},$$

e em cada um de tais processos elementares o momento

$$-\frac{\varepsilon_m - \varepsilon_n}{c} \cos \phi'$$

é transferido para a molécula. Levando em conta (6) e (9), o momento total por unidade de tempo transferido para a molécula, através de processos induzidos é então,

³No texto original, encontra-se (B), provavelmente um erro de composição (N.T.).

$$\frac{h\nu'}{cS} p_n B_n^m (e^{-\varepsilon_n/kT} - e^{-\varepsilon_m/kT}) \int \rho'(\nu', \phi') \cos \phi' \frac{dk'}{4\pi},$$

na qual a integração é feita sobre todos os elementos de ângulos sólidos. Resolvendo esta última, resulta por intermédio de (19), o valor

$$-\frac{h\nu}{c^2 S} \left(\rho - \frac{1}{3} \nu \frac{\partial \rho}{\partial \nu} \right) p_n B_n^m (e^{-\varepsilon_n/kT} - e^{-\varepsilon_m/kT}) \nu$$

E ali é a frequência novamente designada por ν (em vez de ν').

Esta expressão representa o momento médio total transferido por unidade de tempo para uma molécula movendo-se com a velocidade v . Pois está claro que os processos elementares de emissão espontânea, os quais ocorrem sem a ação da radiação, não têm uma direção preferencial, quando vistos do sistema K' , portanto eles em média não podem transferir momento para a molécula. Obtemos daí, como resultado final da nossa consideração:

$$R = \frac{h\nu}{c^2 S} \left(\rho - \frac{1}{3} \nu \frac{\partial \rho}{\partial \nu} \right) p_n B_n^m e^{-\varepsilon_n/kT} (1 - e^{-h\nu/kT}). \quad (21)$$

6. Cálculo de $\overline{\Delta^2}$

Muito mais simples é calcular a influência da irregularidade dos processos elementares sobre o comportamento mecânico da molécula. Pois, no grau da aproximação que aceitamos desde o início, podemos basear este cálculo numa molécula em repouso.

Seja algum evento que cause transferência de um momento λ para uma molécula, na direção X . Que este momento tenha sinais diferentes e intensidades diferentes em diferentes casos. Contudo, deve valer para λ uma lei estatística tal em que o valor médio de λ se anula. Sejam então $\lambda_1, \lambda_2, \dots$ os valores desses momentos, os quais transferem, na direção X , diversas ações independentes entre si sobre a molécula, tal que, ao todo, o momento Δ transferido seja dado por

$$\Delta = \sum \lambda_v.$$

Então, quando para os individuais λ_v os valores médios, $\bar{\lambda}_v$, desaparecem, vem:

$$\overline{\Delta^2} = \sum \bar{\lambda}_v^2. \quad (22)$$

Se os valores médios $\bar{\lambda}_v^2$ dos momentos individuais são iguais entre si ($= \bar{\lambda}^2$), e se l é o número total de eventos de transferência de momento, então vale a relação

$$\overline{\Delta^2} = l \bar{\lambda}^2. \quad (22a)$$

De acordo com nossas hipóteses, em cada processo elementar, induzido ou espontâneo, o momento

$$\lambda = \frac{h\nu}{c} \cos \phi$$

é pois transferido para a molécula. Aqui ϕ representa o ângulo entre o eixo X e uma direção escolhida aleatoriamente. Daí resulta,

$$\bar{\lambda}^2 = \frac{1}{3} \left(\frac{h\nu}{c} \right)^2. \quad (23)$$

Como assumimos que todos os processos elementares que ocorrem devem ser entendidos como eventos independentes entre si, podemos aplicar (22a). Neste caso, l é o número de todos os processos elementares ocorrendo durante o tempo τ . Este é o dobro do número de processos induzidos $Z_n \rightarrow Z_m$ no tempo τ . Então,

$$l = \frac{2}{S} p_n B_n^m e^{-\varepsilon_n/kT} \rho \tau \quad (24)$$

De (23), (24) e (22), resulta

$$\frac{\overline{\Delta^2}}{\tau} = \frac{2}{3S} \left(\frac{h\nu}{c} \right)^2 p_n B_n^m e^{-\varepsilon_n/kT} \rho. \quad (25)$$

7. Resultados

Para mostrar agora que os momentos transferidos pela radiação para as moléculas, conforme nossas hipóteses básicas, jamais perturbam o equilíbrio termodinâmico, necessitamos apenas inserir em (25) e (21), os valores calculados para $\overline{\Delta^2}/\tau$ e R , após o que, devido à (4), é substituída em (21) a quantidade

$$\left(\rho - \frac{1}{3} \nu \frac{\partial \rho}{\partial \nu} \right) (1 - e^{-h\nu/kT})$$

por $\rho h\nu/3kT$. Mostra-se então de imediato que nossa equação fundamental (12) é identicamente satisfeita.

As considerações ora finalizadas fornecem um forte suporte para as hipóteses apresentadas na Seção 2, acerca da interação entre matéria e radiação através de processos de emissão e absorção, ou seja, através de processos radiativos espontâneos e induzidos. Eu fui conduzido a essas hipóteses através da minha tentativa de postular, do modo mais simples possível, um comportamento quântico das moléculas, o qual seria análogo ao comportamento de um ressonador de Planck na teoria clássica. Resultou ao natural, da hipótese quântica geral para a matéria, a segunda regra de Bohr (Eq. 9), bem como a fórmula de radiação de Planck.

Mais importante, parece-me contudo, o resultado relativo ao momento transferido para a molécula em processos radiativos espontâneos ou induzidos. Se uma das nossas considerações acerca desta transferência de

⁴No original, aparece λv , ao invés de λ_v (N.T.).

momento fosse mudada, isto teria como conseqüência a violação da Eq. (12); parece dificilmente possível permanecer de acordo com esta relação exigida pela teoria do calor, de outro modo que não seja com base nas nossas suposições. Podemos então contemplar o seguinte como certamente provado.

Se ao interagir com uma molécula, um raio de luz provocar absorção ou emissão de uma quantidade de energia $h\nu$ (processo de radiação induzido), o momento $h\nu/c$ é sempre transferido para a molécula, e de tal modo que o momento tem a direção de propagação do raio se há absorção de energia, e a direção oposta se há emissão de energia. Se a molécula é sujeita à ação de raios de luz em diferentes direções, somente um deles participará em um processo induzido elementar; apenas este raio define então a direção do momento transferido para a molécula.

Se a molécula sofre uma perda de energia $h\nu$ sem influência externa, emitindo esta energia na forma de radiação (emissão espontânea), este processo também é *direcional*. Não existe emissão em ondas esféricas. Durante o processo espontâneo, a molécula apresenta um recuo igual $h\nu/c$, em uma direção, a qual no presente estágio da teoria é unicamente determinada pelo “acaso”.

Essas propriedades dos processos elementares exigidas pela Eq. (12) tornam praticamente inevitável a construção de uma teoria da radiação essencialmente quântica. A fragilidade da teoria reside, de um lado, ela não nos aproxima de uma conexão com a teoria on-

dulatória, e de outro lado no fato de que ela delega ao “acaso” o tempo e a direção dos processos elementares; mesmo assim, eu tenho completa confiança na validade do caminho utilizado aqui.

Mais uma observação geral pode ser feita aqui. Quase todas as teorias de radiação de corpo negro são baseadas na consideração da interação entre radiação e moléculas. Contudo, geralmente nos contentamos com a análise de troca de energia sem levar em conta troca de momento. Nos sentimos facilmente justificados nesse aspecto porque a pequena intensidade dos momentos transferidos pela radiação implica de que esses momentos são praticamente desprezíveis em comparação a outros processos causadores de mudança do movimento. No entanto, para a discussão *teórica* essas pequenas ações devem ser em tudo consideradas tão importantes como a óbvia ação da *troca de energia* através da radiação, pois energia e momento são fortemente conectados; podemos, portanto, considerar que a teoria seja justificada somente quando for demonstrado que de acordo com ela os momentos transferidos pela radiação para a matéria levem a movimentos tais como aqueles requeridos pela teoria do calor.

Referências

- [1] Verh. D. Deutschen physikal. Gesellschaft Verh. **13/14**, S. 318 (1916).
- [2] K. Von Mosengeil, Ann. d. Physik **22**, 867 (1907).