

En este tipo de espectroscopía los reactantes se mezclan en una cámara de vacío. Con un láser ultrarrápido, se originan dos pulsos de muy corta duración (de unos cuantos femtosegundos de duración: un femtosegundo (fs) son 10^{-15} segundos. Para hacernos una idea de la escala en la que nos estamos moviendo, se puede decir que un femtosegundo es a un segundo como un segundo es a 32 millones de años). El pulso primario de gran potencia, inicia la reacción y con posterioridad llega un segundo pulso, más débil, a una determinada longitud de onda que sirve para analizar lo que está sucediendo. La emisión de luz producida por los reactantes, como consecuencia de la acción de este segundo pulso, lleva la información espectral necesaria para reconstruir lo que está sucediendo. Variando el intervalo de tiempo entre los dos pulsos, es posible ver la rapidez con que una molécula se transforma en los productos de reacción. El espectro obtenido es como la huella dactilar de la molécula estudiada.

Este área de la Química Física se ha bautizado como Femtoquímica, y

a través de ella se han podido comprender los mecanismos mediante los cuales unas reacciones químicas se producen y otras no, y por qué las velocidades de las reacciones químicas, así como sus rendimientos, dependen de la temperatura. En otras palabras, a través de la información extraída de la "película" vista a cámara lenta se puede adquirir nueva información sobre la dinámica de las reacciones químicas antes imposible de visualizar y estudiar.

En la primera serie de experimentos el Dr. Zewail estudió la reacción de desintegración unimolecular del cianuro de yodo: $ICN \rightarrow I + CN$, en un átomo de yodo y un radical cianuro. En 1987 Zewail y su equipo investigador publican un artículo en la revista *Journal of Chemical Physics* titulado "Real-time femtosecond probing of transition states in chemical reactions", señalando que han podido observar un estado de transición correspondiente al enlace I-C justamente cuando se produce la ruptura del mismo: la reacción tiene lugar en un tiempo de 200 femtosegundos.

Inspirados por los trabajos del Dr. Zewail, diversos investigadores han estudiado numerosos procesos utilizando la espectroscopía de femtosegundos en gases, líquidos, sólidos y *clusters*, en polímeros (para desarrollar nuevos materiales de uso electrónico) y en sistemas biológicos. Con el desarrollo de la Femtoquímica se ha cambiado fundamentalmente el punto de vista del estudio de las reacciones químicas: se ha pasado de hablar de fenómenos descritos de forma vaga en términos de "activación" y "estado de transición", a poder ver los movimientos de átomos individuales en el momento en que éstos se están produciendo, permitiendo comprender y predecir importantes procesos.

Una descripción más detallada de esta técnica y sus aplicaciones la podemos encontrar en el artículo del Profesor Bengt Nordén, que se encuentra en la siguiente dirección de Internet: [<http://www.nobel.se/announcement-99/chemback99.pdf>].

Jesús Senén Durand Alegría
Depto. de Ciencias Analíticas

EFEMÉRIDES

En Física

HACE 200 AÑOS

Alessandro Volta completa la primera batería eléctrica, que mostrará un año más tarde a Napoleón, siendo recompensado por éste con un título de conde y un nombramiento de senador del reino de Lombardía (a la caída del emperador, se retirará a una cátedra en la universidad de Padua). Con este descubrimiento ponía fin a la controversia entre los adherentes, como Alexander von Humboldt, a la electricidad como fenómeno de origen animal (recuérdese el famoso experimento de su amigo Galvani con el anca de rana) y aquellos que ligaban la electricidad a los metales, entre los que se encon-



Ballet: "Apoteosis de la Electricidad" en Frankfurt-am-Maim (1891), en el que se rinde tributo a Volta y a Galvani.

traba el propio Volta. Como resultado de ello, el estudio del potencial eléctrico en animales desapareció del panorama científico unos pocos años más tarde.

HACE 150 AÑOS

En el año 1850 Rudolph Clausius publica una comunicación en la que resuelve el conflicto, puesto de manifiesto un año antes por Lord Kelvin, entre la base calórica de los argumentos de Carnot y los resultados sobre conversión calor-trabajo obtenidos por Joule en la década de 1840. Para ello propone explícitamente el primer y el segundo principios de la termodinámica, aunque su más famosa contribución, el concepto de entropía, no nacería hasta más tarde. Sin embargo, se considera que el artículo de 1850 marca el nacimiento de la termodinámica como ciencia independiente. El primer principio, en la forma elaborada por Clausius en 1850, contiene la siguiente proposición: "En todos los casos en los cuales se produce trabajo por medio de calor, la cantidad consumida de este último es proporcional al trabajo hecho; y, recíprocamente, proporcionando igual cantidad de trabajo se produce igual cantidad de calor. Clausius aplica esta proposición a un proceso cíclico en un sistema (idea que se atribuye a Carnot) con objeto de obtener una versión del primer principio en términos de calor y trabajo, sin que haya referencia a alteraciones en el estado del sistema. Esta idea llevará al concepto de energía, llamada "energía mecánica" por Kelvin y que Gibbs contraerá más tarde a "energía" a secas. La formulación del segundo principio, en su versión de 1850, afirma que "el paso de calor desde un cuerpo a otro más caliente no puede hacerse sin compensación".

Clausius, nacido en Köslin, Alemania, fue nombrado profesor de la Escuela de Artillería e Ingeniería de Berlín, el mismo año en que publica su artículo seminal. En 1855, se traslada al famoso Politécnico de Zurich (en el que trabajaría Einstein

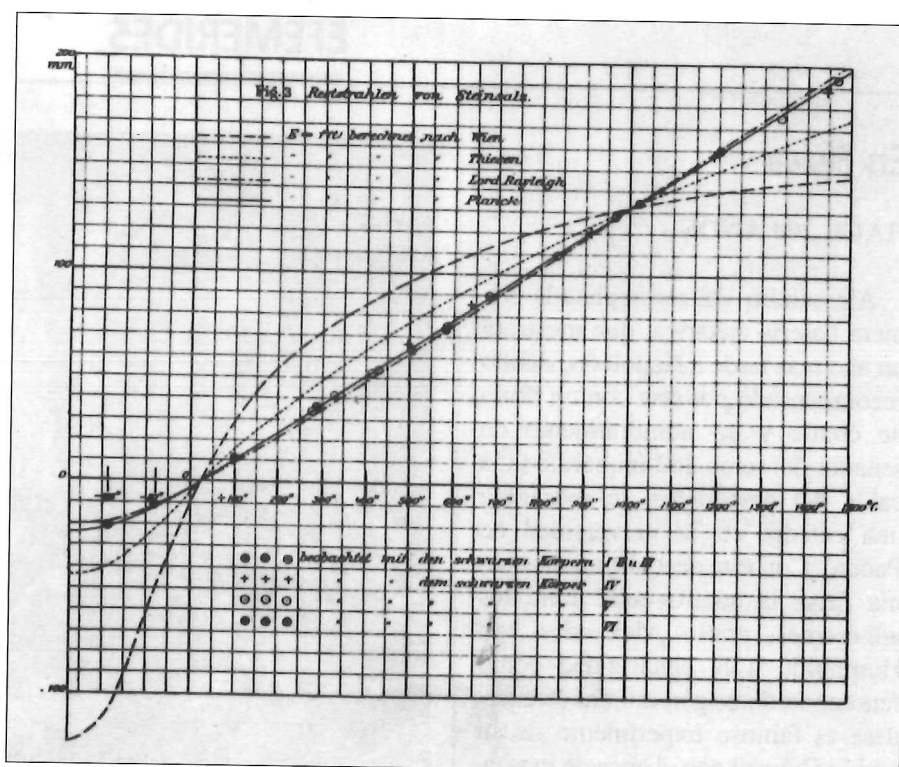
años más tarde), en el que lleva a cabo su trabajo en teoría de electrólisis, sugiriendo que las moléculas están constituidas de átomos que se intercambian continuamente y que las fuerzas eléctricas no causan sino gobiernan el intercambio. Este punto de vista constituyó más tarde la base de la teoría de disociación electrolítica. Es también en el Politécnico donde establece, en 1865, el concepto de entropía, desarrollando importantes consecuencias de la formulación del segundo principio que utiliza este concepto. En particular, la famosa frase: "la energía del universo es constante y su entropía siempre crece".

HACE 100 AÑOS

El 14 de diciembre de 1900, en una reunión de la Sociedad Alemana de Física en Berlín, Max Planck anuncia la sensacional deducción teórica de su famosa fórmula de la distribución de energía en un cuerpo negro, en consonancia con las medidas hechas en todas las longitudes de onda del espectro electromagnético. La ha obtenido en apenas dos meses: los que median entre el 19 de

octubre y la fecha anterior. El mismo 19 de octubre, en otra reunión de la misma Sociedad había ya hecho la presentación de ésta, obtenida con una hábil combinación de las propuestas de Wien, unos años antes, y Lord Rayleigh, apenas unos meses antes, válidas, respectivamente, en los rangos de longitudes de onda cortas y largas. Sin embargo, Planck, en aquella reunión de octubre de 1900, no es capaz de dar una argumentación teórica que sustente su construcción fenomenológica. Lo consigue sin embargo rápido, ya lo hemos visto, y con una osadía argumental que desafía los conceptos universalmente aceptados en aquel fin de siglo.

A causa de su ruptura con la física clásica, la argumentación de Planck (no podemos hablar de física cuántica todavía) fue rechazada por una gran parte de la comunidad de físicos. La mayoría de ellos consideró que Planck había formulado sin más una hipótesis *ad hoc* y de conveniencia para probar la distribución correcta. Hasta que Einstein (quien tiene la paternidad del término *cuanto*) con su interpretación del efecto fotoeléctrico, y sobre todo



Gráfica en la que Planck demuestra que su curva se ajusta mejor a los datos experimentales que las de Wien, Thiesen y Lord Rayleigh.

**9. Ueber das Gesetz
der Energieverteilung im Normalspectrum;
von Max Planck.**

Hierbei sind h und k universelle Constante.

Durch Substitution in (9) erhält man:

$$\frac{1}{\phi} = \frac{k}{h\nu} \log \left(1 + \frac{h\nu}{U} \right),$$

$$(11) \quad U = \frac{h\nu}{e^{k\phi} - 1}$$

und aus (8) folgt dann das gesuchte Energieverteilungsgesetz:

$$(12) \quad u = \frac{8\pi h\nu^3}{e^{\phi}} \cdot \frac{1}{e^{k\phi} - 1}$$

oder auch, wenn man mit den in § 7 angegebenen Substitutionen statt der Schwingungszahl ν wieder die Wellenlänge λ einführt:

$$(13) \quad E = \frac{8\pi ch}{\lambda^5} \cdot \frac{1}{e^{k\lambda\phi} - 1}$$

Hieraus und aus (14) ergeben sich die Werte der Naturconstanten:

$$(15) \quad h = 6,55 \cdot 10^{-27} \text{ erg} \cdot \text{sec},$$

$$(16) \quad k = 1,346 \cdot 10^{-16} \frac{\text{erg}}{\text{grad}}.$$

Das sind dieselben Zahlen, welche ich in meiner früheren Mitteilung angegeben habe.

Extractos del trabajo de Planck, publicado en 1901 en Annalen der Physik.

Bohr, con su modelo atómico, no se produjo el éxito definitivo de la hipótesis cuántica. Pero lo realmente curioso de todo este asunto es que Planck podía considerarse como lo más alejado de una mente revolucionaria. Era un científico conservador, plenamente integrado en el *establishment* de los físicos de la época clásica. Una ilustración de esta actitud es su rechazo a la interpretación probabilística en termodinámica, siendo uno de los adversarios, aunque no de los más virulentos, de Ludwig Boltzmann. Sin embargo, no dudó en utilizar su particular aproximación estadística cuando vio que no había otra posibilidad de sustentar teóricamente su fórmula.

Antes de hablar del contexto científico en el que Planck establece su hipótesis, es bueno resumir su biografía, tantas veces eclipsada ante el gran público por la de personalida-

des como Einstein. Max Planck nació en Kiel, Alemania, el 23 de abril de 1858. Sus estudios escolares y universitarios los hace en Munich, sin más incidencia que una difícil elección entre la física y la música. Es su estancia en Berlín la que supone un salto cualitativo, teniendo, entre otros, como profesor al famoso Kirchhoff. Ya, de regreso en Munich, pasa su doctorado con la calificación de *suma cum laude*. Después de algunos años de enseñanza en Munich, Planck es llamado, en 1885, a ocupar una cátedra en la Universidad de Kiel, hasta que en 1889 es invitado a tomar posesión de la plaza que la muerte de Kirchhoff había dejado libre en la Universidad de Berlín. Permanecerá 37 años en ella. En Berlín, Planck centra su atención en problemas no resueltos de la física, con especial preferencia por la termodinámica. Uno de esos problemas es el de la

radiación del cuerpo negro, pero ya conocemos cuál es el final de la historia. Sólo resta añadir que se le concederá por ello el Premio Nobel de Física en 1918. Sin embargo, fiel a sí mismo, Planck no toma parte en el desarrollo posterior de la teoría cuántica. Al contrario, critica frecuentemente las nuevas ideas que él mismo incentivó y seguirá perteneciendo toda su vida al grupo de físicos clásicos que, aunque reconociendo los éxitos de la siguiente generación, nunca aceptará los presupuestos teóricos que éstos últimos construyeron.

Ahora, volvamos al contexto del trabajo de Planck. Apenas una década después de la confirmación experimental de la teoría de Maxwell sobre la identidad entre la luz y las ondas electromagnéticas (Hertz, 1888), se hizo evidente que la teoría de la radiación era insatisfactoria. La evidencia procedía de diferentes fenómenos, entre los cuales estaban los espectros atómicos, inexplicables con la teoría clásica. Sin embargo, la mayor contradicción entre los experimentos y una teoría aparentemente bien sustentada apareció en conexión con el fenómeno de la radiación de los cuerpos sólidos.

Todas las sustancias sólidas emiten y absorben radiación térmica, dependiendo la eficiencia con la que esta absorción de luz se produce de la longitud de onda. La eficiencia máxima se alcanza para un objeto que absorbe completamente todas las longitudes de onda. A este objeto se le denomina cuerpo negro, y su idealización consiste en una cavidad de paredes perfectamente absorbentes a una temperatura uniforme, que contiene energía radiante en equilibrio con las paredes. La distribución de energía a una temperatura dada es una función de la longitud de onda, determinándose ésta con el análisis de la radiación que escapa de la cavidad a través de un pequeño agujero (véase, por ejemplo, "Los ojos del diablo" en la portada de la revista). La cuestión es que las teorías propuestas a finales del siglo XIX para la explicación de esta dependencia de la radiación con la

longitud de onda no concordaban completamente con los experimentos. Lo que sí, sin embargo, estaba claro es que la densidad total de energía es proporcional a la cuarta potencia de la temperatura. Este resultado, encontrado experimentalmente por J. Stefan (1879), se denomina la ley de Stefan-Boltzmann, al haberla, este último, deducido teóricamente a partir del segundo principio de la termodinámica. También, consideraciones termodinámicas llevaron a Wien (1893) a establecer que la distribución de energía radiante debía variar con la longitud de onda de la siguiente forma:

$$du = u_\lambda d\lambda = C_1 \lambda^{-5} f(\lambda T) d\lambda =$$

$$C_1 T^5 \frac{f(\lambda T)}{(\lambda T)^5} d\lambda$$

La función u_λ debe tener un máximo en un valor λ_m , de forma que se cumpla la ley universal. Esta ley está totalmente confirmada por los experimentos. Sin embargo, la forma de la función $f(\lambda T)$ no era susceptible de ser obtenida a partir de argumentos generales. El propio Wien pudo establecer, partiendo de consideraciones sobre un gas en equilibrio con la radiación térmica, una distribución de energía que resultó en consonancia con los experimentos en el rango de bajas longitudes de onda, pero que discrepaba totalmente en el de altas. Más tarde, Rayleigh empleó un argumento mucho más incidente. Partiendo del cálculo del número n_ν de modos electromagnéticos de radiación por unidad de frecuencia en una cavidad resonante, supuso que el teorema de equipartición de la energía le permitía repartir ésta de forma igual entre todos los modos obtenidos. Siendo este número, por unidad de frecuencia, proporcional al cuadrado de ésta, y dado que $\lambda = c/\nu$ ($\nu^2 d\nu$ es proporcional a $\lambda^{-4} d\lambda$), el resultado para la distribución buscada es $du = CT\lambda^{-4} d\lambda$, con C constante. Esta expresión es consistente con la forma general dada por Wien haciendo $f(\lambda T) = \lambda T$, aunque sólo concuerda con los experimentos para longitudes de onda largas.

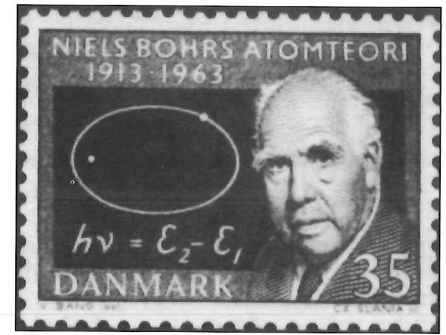
Planck cuestionó la equiparación de energía. Al contrario, un modo de frecuencia ν debía tener una energía media dada por un múltiplo entero de una cantidad, siendo h una constante a determinar experimentalmente. También, los intercambios sólo podían hacerse en consonancia: por múltiplos enteros de esa cantidad. La energía media por modo se convierte en $h\nu/(e^{h\nu/kT}-1)$ y la ley de radiación obtenida es la famosa distribución de Planck:

$$u_\lambda = \frac{8\pi ch\lambda^{-5}}{e^{hc/\lambda kT} - 1}$$

HACE 75 AÑOS

Siguiendo una sugerencia de W. Pauli, a principios de 1925, sobre la necesidad de un cuarto número cuántico que describiese una característica no clásica, cual es el doble valor de las propiedades del estado de un electrón, G. Uhlenbeck y S. Goudsmit propusieron ese mismo año la adscripción al electrón de un momento angular intrínseco, el espín, de magnitud $h/4\pi$. Este vector vendría caracterizado por su alineación en los dos sentidos de una determinada dirección, dando así lugar al doble valor que se pretendía justificar. Al serle asociado un momento magnético, se podían explicar la estructura fina del espectro del hidrógeno y el llamado efecto Zeeman anómalo.

Bohr, en su cuarto postulado, había introducido un primer número cuántico, conocido como número cuántico principal. En 1915, Sommerfeld hizo notar que la asignación de un número cuántico podía extenderse a cualquier variable que, clásicamente, sufría un movimiento periódico. En su tratamiento de los efectos relativistas en órbitas elípticas define un segundo número cuántico, asociado esta vez al momento angular. Un tercero será necesario para dar cuenta de la frecuencia de precesión de los planos orbitales cuando el átomo está en presencia de un campo magnético. El electrón, en su órbita, queda asimilado así a un imán que interaccio-



Sello danés en homenaje a Niels Bohr.

na con dicho campo, permitiéndose con ello explicar la división en tres de las líneas espectrales bajo la influencia de un campo magnético (efecto Zeeman). Sin embargo, aún con estas extensiones, la teoría de Bohr era incapaz de dar cuenta del efecto Zeeman anómalo, en el cual son más de tres las rayas del espectro en las que degenera una sola cuando hay un campo magnético. Esta dificultad indujo a W. Pauli a sugerir la necesidad de un cuarto número cuántico y a Uhlenbeck y Goudsmit a definirlo propiamente.

Víctor Fairén Le Lay

Depto. de Física Matemática y Fluidos

En Matemáticas

HACE 100 AÑOS

Han pasado ya cien años desde el día en que David Hilbert impartía, en el 2.º Congreso Internacional de Matemáticos que tuvo lugar en París (1900), la conferencia titulada "The Problems of Mathematics". Probablemente él no sabía hasta qué punto los problemas abiertos que en ella había presentado marcarían el desarrollo de las matemáticas del siglo XX (véase el número cero de esta revista, pág. 51).

Es razonable la hipótesis de que no sólo fuera a dar un paso más en sus investigaciones sino también la atmósfera científica que se vivía en su universidad lo que motivara el sistemático planteamiento de lo que él intuía que eran los problemas sin resolver que conformarían el futuro de la investigación. En efecto, Hil-