

atomTIC Modelos atómicos con TIC

Contexto histórico (III) Historia de la Física de Desiderio Papp

A continuación se reproduce el capítulo La edad heroica de la espectroscopia del libro Historia de la Física de Desiderio Papp (Espasa Calpe)

La edad heroica de la espectroscopía

La historia de la espectroscopia se inicia con el hundimiento de una vieja, casa en un barrio pobre de Munich. Entre las víctimas sepultadas por las ruinas, los rescatadores encontraron como sobrevivientes a un huérfano de catorce años, J. Fraunhofer (1787-1826), hijo de un vidriero. Por raro azar, el elector de Baviera, José Maximiliano, presenció la catástrofe e impresionado por el milagroso salvamento del adolescente, le regaló una bolsa con 18 ducados de oro. Rara vez 18 ducados dieron mejores intereses. Permitieron al joven, entonces aprendiz en una fábrica de espejos, comprar libros y estudiar física. Los mejores telescopios de la época salieron más tarde de manos de este gran maestro de la óptica. En el curso de un ensayo con un prisma de excepcional claridad, Fraunhofer tropezó en 1814 con el mayor hallazgo de su vida: el prisma había extendido la luz solar en un amplio espectro que el sabio observó a través del telescopio de un teodolito. Vio con sorpresa el espectro atravesado verticalmente por numerosas líneas oscuras.

Por cierto, no era el primero en ver esas enigmáticas rayas; dos años antes que él, el físico y químico inglés Guillermo Hyde Wollaston (1766-1828) las percibió a lo largo de las bandas de los cuatro colores principales del espectro. Las tomó por las líneas divisorias que separan un matiz de otro y no les prestó atención. Fraunhofer contó más de quinientas rayas, y designó a las más aparentes con letras del abecedario, creando de este modo la base de una nomenclatura que sus sucesores no tuvieron más que ampliar. A cada raya, reconoció, corresponde una refrangibilidad exactamente determinada. Al examinar las líneas para diferentes posiciones de su aparato y distintas posiciones del Sol, vio que aquéllas no se movían; probablemente, sospechó Fraunhofer, son inherentes a la fuente misma de la luz. Su interés fue desde este momento poderosamente estimulado: hizo pasar los rayos de la Luna y del planeta Venus a través de un prisma. Sus espectros aparecieron cruzados por las mismas líneas que había encontrado en la luz solar. Los espectros de varias estrellas desfilan sobre la pantalla en los meses siguientes; algunas de estas estrellas, como la Cabra, muestran reproducciones, aunque más débiles, de las líneas solares; otras patentizan un diseño distinto. Justamente en esta época, hacia 1818, llegan de Francia noticias sobre las investigaciones de Fresnel; la evidente interpretación dada por el físico francés a la difracción impresiona profundamente al óptico bávaro, firmemente convencido del acierto de la teoría ondulatoria. En una serie de observaciones reemplaza el prisma por placas de cristal y de metal, sobre las cuales ha trazado estrías muy próximas las unas de las otras, hasta trescientas en un milímetro. Estas redes de difracción le sirven para, medir la longitud de onda de las líneas oscuras del espectro. Admirable es la exactitud de sus mediciones, cuyos errores son inferiores a un 1 por 1000. Fraunhofer no se limitó a observar las fuentes luminosas celestes; las llama de las bujías. y de las

lámparas de aceite le presentan espectros continuos y sin límites. No escapó a su atención que la introducción de una sal en la llama hacía aparecer en el espectroscopio rayas brillantes y vio que la raya amarilla dibujada por la llama del sodio se escindía en dos líneas al pasar a través de un prisma más poderoso. Las buscó en el espectro solar y no tardó en percatarse de que la raya doble se marcaba exactamente en el mismo sitio donde se encontraban en el espectro solar dos rayas negras, que lo habían intrigado desde el día de su descubrimiento y que había designado con la letra D. Presentía la importancia de la enigmática coincidencia, sin lograr interpretarla. Otras investigaciones de orden práctico le absorbieron y las misteriosas líneas le servían como señales de referencia en sus búsquedas de los índices de refracción de diferentes clases de cristales. Su arcano no lo perturbó más. Como Fresnel, Fraunhofer murió de tuberculosis y a la misma edad que el genial francés: a los treinta y nueve años.

Tres decenios hubieron de transcurrir después de la muerte del descubridor antes de que Bunsen y Kirchhoff llegaran a descifrar el enigma de las rayas oscuras de Fraunhofer y crear el magnífico instrumento de exploración que es el análisis espectral. Durante ese tiempo muchos investigadores rozan el descubrimiento, que siempre se desliza de sus manos. Talbot y J. Herschel reconocen que una misma sustancia que colorea la llama del alcohol, emite siempre las mismas rayas. "Cuando en el espectro de una llama -enuncia Talbot- aparecen ciertas y determinadas rayas, éstas son seguras características del metal contenido en la llama.". Wheatsatone amplía las observaciones estudiando la luz del arco eléctrico, y encuentra rayas diferentes según los metales empleados en los electrodos. Miller hace atravesar rayos solares por vapores de yodo y bromo para examinar las líneas de absorción. Atisbos de conocimientos nacen sin dar una certeza. Foucault, tan hábil en otros experimentos, tantea esta vez en la oscuridad y no llega más allá de la especie de la raya D del sodio. Sigue el sueco Angström los ingleses Swan, Stokes, Brewster El último reconoce que ciertas líneas oscuras en el espectro solar son engendradas por la absorción de los rayos en la atmósfera terrestre. Mas todos estos sabios sólo hacen hallazgos aislados e incoherentes; por último, en 1859, surge el capital descubrimiento de Bunsen y Kirchhoff: enuncian con claridad la ley y logran las primeras aplicaciones.

El químico R. G. Bunsen (1811-1899), experimentador tan inventivo como incansable, y el brillante teórico de la física G. Kirchhoff (1824-1887), ambos profesores de la vieja y renombrada Universidad de Heidelberg, se completaron del modo más feliz y su colaboración no pudo ser más fértil. Las llamas coloreadas por sustancias dadas llamaron la atención de Bunsen que se esforzó en obtener de ellas un medio seguro para identificar cuerpos químicos. Evidentemente, era menester ante todo disponer de una llama realmente pura. La del alcohol, con las inevitables impurezas introducidas por la mecha, no se prestaba; el gas de alumbrado parecía más adecuado. De los ensayos de Bunsen para mezclar aire con gas de alumbrado sin explosión, salió en 1844 el mechero que lleva su nombre, fuente de una llama constante, pura, sin luminosidad, auxiliar indispensable desde entonces en los laboratorios. Bunsen no se contenta con observar a simple vista los colores engendrados por diferentes sustancias en la llama de su mechero: los examina, siguiendo el consejo de Kirchhoff, a través de prismas. Los resultados le condujeron muy pronto a reconocer que las rayas brillantes emitidas por vapores metálicos e incandescentes son independientes de la temperatura, independientes también de los elementos con los cuales los metales están combinados y ofrecen características seguras y constantes de los

cuerpos químicos, aunque se presenten en cantidades mínimas. Basta menos de una diezmillonésima de gramo de sodio para producir la doble raya amarilla que sigue indicando todavía la presencia de este elemento cuando la química analítica no llega a descubrir el más leve vestigio del mismo. El estudio de las rayas emitidas por varios cuerpos, sea en la llama, sea en el arco voltaico o sea en la chispa eléctrica, convencieron a Bunsen de la seguridad de su método, muy pronto brillantemente confirmado por el descubrimiento de dos nuevos elementos. El rubidio y el cesio, encontrados por Bunsen, en 1860 y 1861 respectivamente, recibieron sus correspondientes nombres por las rayas espectrales que permitieron encontrarlos. El análisis espectral por emisión estaba fundado. Exigía ser completado para convertirse en un instrumento cuyo alcance –una vez más como en los tiempos de Newton- se extiende de la Tierra a las lejanías del cielo. La trascendental amplificación de la eficacia del análisis espectral significó la solución del enigma todavía abierto de las líneas de Fraunhofer y fue la obra de Kirchhoff.

Producir en el laboratorio, artificialmente, líneas de Fraunhofer en el espectro, fue el primero y decisivo éxito que dio la clave del problema. Kirchhoff y Bunsen ejecutaron la hazaña de manera que una vez realizada parece muy sencilla. Kirchhoff encendió una intensa llama engendradora de un espectro continuo: en el trayecto de los rayos colocó una lámpara de alcohol con solución de sales de sodio, emisora de la característica doble raya amarilla. Instantáneamente, las líneas amarillas y brillantes se convirtieron en líneas negras D, idénticas a las del espectro solar. Si en lugar de sales de sodio tomaba cloruro de litio, veía la raya roja característica del litio volverse oscura. Reconoció que basta colocar llamas coloreadas, fuentes de líneas brillantes, entre una fuente luminosa suficientemente intenso y la pantalla de un espectroscopio para ver que las llamas absorben los rayos de la misma longitud de onda que emiten, e introducen en el espectro, en su lugar, rayas negras.

“Concluyo -escribió Kirchhoff en octubre de 1859 a la Academia de Berlín- que las líneas oscuras del espectro solar que no están producidas por la atmósfera terrestre, se originan por la presencia en la candente atmósfera solar de aquellas sustancias que en el espectro de una llama presentan líneas brillantes en el mismo lugar. Podemos admitir que las líneas brillantes del espectro de una llama, que coinciden con las líneas D, se deben siempre al contenido de sodio de las mismas. Las líneas oscuras D en el espectro solar permiten concluir, por ello, que se encuentra sodio en la atmósfera del Sol.”

Como los gases de la envoltura solar son más fríos que el astro, un elemento dado de la atmósfera solar es incapaz de reemplazar por su propia radiación los rayos que ha absorbido. Así nacen las líneas oscuras en el espectro solar, lagunas que traducen la ausencia en la luz de rayos de elementos dados, y su presencia en el Sol.

El enigma de las líneas de Fraunhofer estaba, pues, resuelto, y al mismo tiempo abierta la posibilidad del análisis químico del Sol, posibilidad considerada algunas décadas antes por el filósofo francés Augusto Comte, como un sueño fuera del alcance humano. Mas aquí no se detuvo Kirchhoff; dos meses después de su primera comunicación a la Academia de Berlín procedió a la generalización y a la prueba rigurosa de la ley que había encontrado. Introdujo una nueva noción, la del cuerpo perfectamente negro, susceptible de absorber por completo los rayos de todas las longitudes de onda y no reflejar ninguno. Tal cuerpo, un radiador integral, no existía en ese momento más que en la imaginación de Kirchhoff, y

fue realizado técnicamente más tarde, en 1895, por Wien y Lummer. Una vez definido el cuerpo negro, Kirchhoff demostró la validez de la igualdad $\frac{e}{a} = \frac{E}{A}$ donde e es el poder emisivo, a el poder absorbente de un cuerpo cualquiera, y E y A los poderes de emisión y absorción del cuerpo negro. Como éste absorbe todos los rayos, A es igual a la unidad, de modo que el cociente de los poderes de emisión y absorción de un cuerpo dado $\frac{e}{a}$ es una constante bien determinada.

Y Kirchhoff enuncia su ley: para las radiaciones de la misma longitud de onda, a la misma temperatura, la relación entre el poder de emisión y el poder de absorción es siempre la misma.

La idea, convertida en realidad por el descubrimiento de Kirchhoff y Bunsen, de que es dado al hombre penetrar la naturaleza química de sustancias separadas de nosotros por infranqueables abismos del espacio, pareció no sólo a Augusto Comte, el profeta desmentido, sino a los testigos mismos de la hazaña, increíble y utópica. Divertido es leer las palabras de Kirchhoff en una carta escrita en 1859 a su hermano Otón: "Mi tentativa, el análisis químico del Sol, parece a muchos muy atrevida. No estoy enojado con un filósofo de la Universidad por haberme contado, mientras paseábamos, que un loco pretende haber descubierto sodio en el Sol. No pude resistir la tentación de revelarle que ese loco era yo".

Con la ley de Kirchhoff, la interpretación de los espectros recibió una sólida base, y el desciframiento de las señales espectrales pudo iniciarse, apoyado de una parte por el conocimiento cada vez más profundo de los espectros de emisión de los elementos químicos, y de otra parte por el creciente poderío de los aparatos. Al espectroscopio de Kirchhoff y Bunsen se asoció la red de difracción; con los progresos de la máquina de dividir, el físico americano Enrique Rowland creó en 1882 las redes formadas por estrías de sorprendente sutileza, hasta 1.100 en un milímetro. Rowland aplicó también la división en surcos a espejos cóncavos.

Kirchhoff trazó un mapa del espectro solar, asignando a un gran número de líneas los elementos químicos que las engendran. El sueco A. J. Angström le siguió; fue el primero que describió las rayas solares en términos de longitud de onda. En el mismo año, 1868, el astrónomo inglés G. Huggins dirigió el espectroscopio hacia Sirio y aplicando el efecto Doppler midió el corrimiento de las líneas, provocado por el alejamiento del astro. Así evaluó por primera vez la velocidad radial de una estrella. Pocos meses antes, todavía en el mismo año de 1868, un eclipse total de Sol dio una evidente prueba de la certidumbre del descubrimiento de Bunsen y Kirchhoff: durante pocos segundos la fotosfera del Sol estuvo cubierta por la Luna y repentinamente aparecieron, en lugar de las líneas oscuras, las correspondientes líneas brillantes del espectro relámpago emitidas por la atmósfera solar, que gracias al eclipse, era la única que resplandecía. Una nueva ciencia nació: la astrofísica. En las décadas que siguieron a la hazaña de Kirchhoff y Bunsen, dicha ciencia puso, en medida creciente, al alcance de la exploración fisicoquímica, no sólo el Sol y las estrellas, sino que también el ojo espectroscópico penetró hasta el interior de las nebulosas, alejadas de la Tierra por varios millones de años luz. Contrariamente a lo esperado, ningún cuerpo químico desconocido en la naturaleza terrestre dibujó sus rayas sobre las placas de los espectrógrafos. Cuando en 1869 las líneas del helio fueron señaladas por el inglés J. Lockyer y atribuidas de primera intención a un elemento que sólo existiría en el Sol, se terminó por encontrarlo (1895) como formando parte integrante de la atmósfera del globo. El análisis

espectral reveló la analogía química entre los astros y elevó al rango de certeza la concordancia sustancial de la Tierra con las estrellas más remotas de la Vía Láctea y aún de las galaxias lejanas. La demostración de la unidad material del cosmos explorable es la sublime lección, históricamente la primera, que nos fue concedida por el espectroscopio, gracias a Kirchhoff y a Bunsen. Sin embargo, este éxito, a pesar de lo magnífico, sólo es uno de los numerosos aspectos de los conocimientos abiertos por el desciframiento de las líneas espectrales. Éstas nos suministran también mensajes de procesos en el mecanismo atómico engendrador de las rayas espectrales. Son como el eco lejano de los cambios de configuración que se cumplen en el universo de lo infinitamente pequeño. Casi la totalidad de los progresos realizados en el transcurso del siglo XX, en la exploración del interior atómico, los debemos a la profundizada interpretación de las rayas espectrales. ¡Haber extendido los alcances de la investigación a la vez a las lejanías del macrocosmo y a las profundidades no menos insondables del microcosmo es la trascendencia de la obra de Kirchhoff y Bunsen, comparable, en su majestuosa amplitud, a los descubrimientos de Newton.

La hermosa simplicidad de los espectros, tal como se manifestaron en las experiencias de los dos iniciadores, debió pronto ceder el paso a la comprensión de que el espectro depende no sólo de los cuerpos en presencia, sino también de la manera en que están excitados. El espectro de un elemento dado cambia según sea vaporizado en un arco voltaico o excitado a la radiación por descargas eléctricas. A los simples espectros de llama se agregaron los espectros de arco y los de chispa, a mayor temperatura que ellos, los últimos estudiados desde 1865 por los alemanes Julio Plucker y Guillermo Hittorf. Aquí comenzó una larga serie de trabajos descriptivos destinados a fijar exactamente los espectros de emisión de los diferentes elementos, varios de los cuales, como los del hierro, revelaron su extrema complejidad. Imposible es seguir aquí la crónica de las laboriosas y pacientes investigaciones que condujeron, sobre todo gracias a Kayser y Runge, en Bonn, y más tarde a Exner y Eder, en Viena, a verdaderas enciclopedias de las rayas espectrales.

Una vez medidas, después de un gigantesco trabajo, las rayas espectrales, y asignadas a cada elemento las suyas, surgió la cuestión de si la distribución de las líneas características de un elemento dado, dispersadas en toda la longitud del espectro, no está sometida a un orden rítmico. Podíase presumir que una cierta periodicidad les era propia. Una cuerda vibrante guarda en sus sonidos un cierto número de notas que pueden abarcarse en una fórmula. La simple fórmula que la teoría había establecido para las vibraciones sonoras, ¿sería imposible encontrarla para las vibraciones luminosas?

El sabio suizo J. J. Balmer (1825-1898) no fue el primero en proponerse esta tarea, pero sus émulos no tenían su inagotable paciencia ni compartían su inquebrantable convicción de que la ley buscada existía. Balmer, maestro de dibujo, tan artista como sabio, estaba persuadido de la omnipresencia de relaciones armónicas en los fenómenos físicos y no admitía que el espectro pudiera ser una excepción. Su perseverancia suiza acabó por triunfar en 1885, cuando tropezó, después de muchos cálculos, con la relación numérica que rige entre las rayas del hidrógeno en la parte visible del espectro.

La fórmula empírica de Balmer describe con extraordinaria exactitud la longitud de onda (λ) de las rayas del hidrógeno. $\lambda = k \frac{m^2}{m^2 - 2^2}$ donde k es una constante y

m puede tomar valores enteros a partir de tres. Kayser y Runge reemplazaron en la ley de Balmer la longitud de onda por la frecuencia (ν) y obtuvieron la fórmula que se traduce en la notación actual por: $\nu = R\left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2}\right)$ donde R es una constante y n un número entero superior a 2; a cada valor de n corresponde una raya. Las frecuencias de las rayas del hidrógeno obedecen admirablemente a la fórmula de Balmer. En su descubrimiento se escondían además conocimientos que el investigador suizo estaba lejos de sospechar. Su hallazgo se convirtió pronto en un verdadero instrumento de profecías. La fórmula, generalizada ya en nuestro siglo por Walter Ritz (1908) permitió prever no sólo una, sino un conjunto de series de rayas de hidrógeno en el espectro ultravioleta e infrarrojo. La experiencia ha justificado magníficamente los pronósticos y por lo menos en el espectro del más sencillo de los átomos, el de hidrógeno, el caos cedió al orden rítmico y todas sus rayas reunidas en una fórmula se sometieron a la ley de Balmer Ritz. Además, se reveló que las líneas de otros elementos también obedecen a fórmulas semejantes, aunque más complejas. Son representables por diferencias de expresiones cuadráticas. Particularmente, la constante R de la ley se encuentra en la serie de rayas espectrales de todos los elementos; es un dato universal y fundamental, como lo ha demostrado el físico sueco Rydberg, cuyo nombre quedó vinculado con la constante R .

Al establecer una relación fija entre emisión y absorción de la radiación, Kirchhoff abrió, como acabamos de ver, el camino al magnífico surgimiento de la espectroscopia; su ley aclaró muchos problemas, mas también hizo nacer otros. Los cuerpos negros que absorben por completo rayos de todas las longitudes de ondas, los emiten también de todas, estando pues, dotados del máximo poder emisor. Éste depende sólo de la temperatura. ¿Cuál es la ley de esta dependencia? La ley que vincula la radiación total del cuerpo negro con la temperatura. Apoyado en las mediciones de J. Tyndall y de otros, el físico austriaco J. Stefan (1835-1893) dedujo en 1879 que la radiación total del cuerpo negro es proporcional a la cuarta potencia de su temperatura absoluta. Una vez determinado el número de calorías irradiadas en un segundo por un centímetro cuadrado de cuerpo negro, la ley de Stefan permitió calcular la temperatura del Sol, en cifras redondas, en 6000°C , a condición de que el Sol sea un cuerpo negro, que absorba toda radiación, condición que parece, según recientes experiencias, conforme en la realidad.

¿Cómo está distribuida la radiación del cuerpo negro sobre las diferentes longitudes de onda del espectro? Este problema ya preocupaba a Kirchhoff. Si se calienta un trozo de carbón o hierro, junto a los rayos infrarrojos y rojos, que son los primeros en aparecer, surgen con la temperatura creciente amarillos, azules y violetas. El dominio de los rayos emitidos se desplaza, pues, de la baja a la alta frecuencia. G. Wien estudió esta relación, encontrando en 1894 la ley del corrimiento que lleva su nombre: con temperatura creciente el máximo de la intensidad de radiación se desplaza de las longitudes de onda mayores a las menores, de modo que el producto de la temperatura absoluta por la longitud de onda correspondiente al máximo es una constante.

La ley de Stefan es un hallazgo empírico; el físico austriaco L. Boltzmann le dio el apoyo necesario, conforme a la teoría electromagnética de la luz, sólidamente asentada por Maxwell. Mas el éxito se reveló bien pronto precario. Ninguno de los pensadores del siglo XIX que se volvieron hacia el problema de la radiación del cuerpo negro fue capaz de dar una satisfactoria interpretación de la

repartición espectral de la energía. Mientras que la característica curva en campana obtenida experimentalmente presentó un máximo cuya posición estaba reglada por la indicada ley de Wien, la teoría exigía una curva cuyas ordenadas crecen hasta el infinito, cuando la longitud de onda aumenta. La naturaleza reveló una vez más que sus leyes no siempre se acomodan a los razonamientos de nuestro espíritu.

Sólo el siglo XX libera a la física del atolladero a que la condujera la patente contradicción entre teoría y experiencia. Con la nueva centuria nace la nueva doctrina; el 14 de diciembre de 1900 sugiere Max Planck (1858-1947) la innovadora idea de considerar la emisión radiante como un proceso discontinuo que se efectúa mediante elementos aislados de energía, poseedores de una determinada magnitud. Tal elemento, el cuanto, es proporcional a la frecuencia del rayo, siendo el factor de proporcionalidad una constante universal de la naturaleza, la famosa constante h que debía más tarde inmortalizar el nombre de su descubridor. Así, la energía de un cuanto está dada por la fórmula $E = h\nu$. La lucidez de este pensamiento aclaró de golpe el enigma de la radiación del cuerpo negro, explicando inmediatamente la variación de la curva en campana, cuyos caprichos habían desconcertado a los investigadores. Tal éxito no fue más que la primera proeza de la nueva teoría. En la hipótesis de Planck se escondía el fértil germen de la mayoría de las inauditas y maravillosas ideas que debieron transformar, hasta hacerla irreconocible, la imagen del mundo físico. Una de sus más resonantes victorias debía ser la explicación de las rayas espectrales por la cambiante configuración de los electrones intraatómicos. La ley de Balmer-Ritz describió admirablemente las rayas del hidrógeno, pero nada reveló de por qué un elemento irradia cierta línea y no otra; dejó por completo en sombras el misterioso lazo que une a radiación con el átomo radiador. Sólo cuando el agudo danés Niels Bohr (1913) introdujo el cuanto en el interior atómico, dando a los electrones circulantes trayectorias regidas por la constante de Planck y cuando supuso, con una atrevida hipótesis, que el electrón emite luz al saltar de una órbita a la otra, logró obtener de las diferencias energéticas de las órbitas la frecuencia de la radiación emitida. Como por encanto aparecieron en su cálculo las frecuencias de las líneas espectrales. Pero en este momento la edad heroica de la espectroscopia hacía mucho tiempo que pertenecía al pasado.