

Història de la Física Quàntica a través dels experiments

semestre de tardor, curs 2017-2018

Apunts provisionals

Enric Pérez Canals

Apunts en procés de redacció. S'agrairan comentaris, crítiques, suggeriments, etc.



Índex

1	La Física de l'electró	1
1.1	Introducció a la Història de la Física Moderna	1
1.1.1	Algunes precaucions historiogràfiques	3
1.2	L'experiment de J.J. Thomson	4
1.2.1	Física del segle XX	4
1.2.2	Èter i electromagnetisme de Maxwell	5
1.2.3	Raigs catòdics	7
1.2.3.1	<i>Cathode Rays</i> , de J.J. Thomson	7
1.2.4	Descobriments i Positivisme	10
1.2.4.1	L'experiment de Thomson i l'atomisme	11
1.2.5	Anàlisi	11
1.3	L'experiment de Millikan	12
1.3.1	<i>De corpuscles a electrons</i>	12
1.3.2	L'atomisme químic	13
1.3.2.1	Mesures (relatives) de la massa. Pesos atòmics	13
1.3.2.2	Mesures (relatives) de la càrrega. Electròlisi	15
1.3.3	Les mesures absolutes	16
1.3.4	L'experiment de la gota d'oli	17
1.3.5	Anàlisi	19
	Apèndixs	20
1.A	L'aparició de la quantització	20
1.B	L'aïllament de l'electró (i de l'àtom)	20
1.C	Metàfores	21
	Bibliografia	21
2	Els quanta de llum	25
2.1	La llei de radiació de Planck	25
2.1.1	Calor radiant: la radiació del Sol	25
2.1.2	La llei de radiació	28
2.1.2.1	La llei de Planck i els elements d'energia de Planck, 1900	31
2.1.3	Anàlisi	34
2.2	L'efecte fotoelèctric	35
2.2.1	Reaccions a la llei de Planck	35
2.2.1.1	Els quanta d'energia d'Einstein	35
2.2.1.2	Recepció	39
2.2.2	L'efecte fotoelèctric	40

2.2.3	Anàlisi	41
Apèndixs		42
2.A	Nombre de modes propis	42
2.B	El concepte de fotó	42
2.C	Temperatura de la radiació	43
2.D	Hipòtesis sobre la dependència de l'entropia	43
2.E	Hipòtesis quàntiques	43
	Bibliografia	44
3	Models atòmics	47
3.1	L'experiment de Rutherford	47
3.1.1	Models atòmics	48
3.1.1.1	El model de Thomson	48
3.1.2	Rutherford	51
3.1.2.1	La distribució nuclear de la matèria	51
3.1.2.2	Impacte	55
3.1.3	Anàlisi	55
3.2	Sèrie de Balmer de l'hidrogen atòmic	56
3.2.1	El Congrés Solvay	56
3.2.2	Models planetaris: de Haas i Nicholson	57
3.2.3	Espectres atòmics	59
3.2.4	Bohr	60
3.2.5	Anàlisi	62
3.3	Experiment de Franck-Hertz	63
3.3.1	Recepció del model de Bohr	63
3.3.2	Noves evidències del model de Bohr	63
3.3.2.1	La llei de Moseley	64
3.3.2.2	Efectes d camps elèctrics i magnètics	66
3.3.2.3	L'experiment de Franck-Hertz	66
3.3.2.4	Les regles de quantització de Sommerfeld	67
3.3.2.5	Les probabilitats de transició d'Einstein	68
3.3.3	La nova teoria de Bohr	69
3.3.3.1	<i>On the Quantum Theory of Line Spectra</i> , 1918	69
3.3.4	Anàlisi	70
Apèndixs		71
3.A	Models	71
3.B	Probabilitats de transició	71
	Bibliografia	72
4	Difracció d'electrons	75
4.1	Primeres aparicions de la dualitat	75
4.1.1	Aplicació de la teoria quàntica al gas ideal (matèria)	79
4.2	La teoria quàntica del gas ideal	81
4.2.1	La hipòtesi de De Broglie	83
4.2.2	La difracció d'electrons	84
4.3	Anàlisi	84

Apèndixs	84
4.A Partícules i teoria quàntica de camps	84
Bibliografia	85

Capítol 1

La Física de l'electró

En aquest primer capítol començarem fent una petita introducció general a la història de la física moderna. Després dedicarem una secció a cadascun dels experiments que serveixen per determinar la relació càrrega/massa de l'electró, per un cantó, i la càrrega per separat de la massa, per l'altre.

1.1 Introducció a la Història de la Física Moderna

Quin interès pot tenir la història de la física? A de ser útil per tractar de demarcar què és la ciència, com funciona, també pot ser una eina de reflexió i anàlisi sobre els fonaments conceptuals, en aquest cas, de la física. No ens dedicarem a xafarderies, curiositats, ni a relatar un anecdotari, sinó que intentarem aprofitar la història per a pensar sobre els conceptes i les teories que hi ha al darrere. I la *Història de la Física Quàntica* es presta especialment a la discussió: problema de la causalitat, de la visualització, de la mesura, etc. En aquest curs ens centrarem especialment en la relació de tot això amb la idea d'*atomisme*.

Què és la 'física moderna' (del *Laboratori de Física Moderna*)? Relativitat i Quàntica? Què vol dir 'física clàssica'? Què volia dir 'física clàssica' pels físics del canvi de segle? Cap el 1900 no es pensava que estés tot acabat, ni molt menys: Kelvin, un dels físics més prestigiosos de la segona meitat del XIX, va detallar, en una verrada llegida el 1900 a la *Royal Institution*, el que per ell eren els punts foscos –*núvols*, els hi va dir– de la teoria dinàmica de la llum i la calor, tots ells relacionats amb la interacció matèria-radiació: el problema del cos negre, i l'experiment del cos negre [1.32]. El 1911 Planck usa 'clàssic' referint-se a les equacions diferencials en derivades parcials, en oposició a la quantització. En la primera dècada del s. XX també s'empra 'clàssic' per designar la física pre-relativista (amb èter), també la física amb corpuscles, a lo Newton, però també la física macroscòpica: elasticitat, termodinàmica, so, etc. Boltzmann parla de 'física clàssica' en contraposició a la nova física que fa anar notació vectorial.

En definitiva, és important veure que el concepte 'física clàssica' és problemàtic i falsejador: dóna la idea d'una mena de corpus tancat i coherent, previ a descobriments revolucionaris que esquerden l'estructura bàsica. No és així. No hi havia res semblant a 'física clàssica' abans que nasqués la 'física quàntica'. Passa com allò que diuen alguns historiadors: què és el s. XIX? Allò que va després –que es crea, que s'omple de contingut després– de la Primera Guerra Mundial; Què és l'Edat Fosca?

Allò que vé després de la Il·lustració. Què és la física clàssica? La física que neix després de la física quàntica.

El que sembla clar és que en un laboratori de Física Moderna esperem trobar experiments que calgui endollar. Com veurem de seguida, la física del segle XIX es pot fer, en general, sense electricitat. La física moderna no. De fet, això ja es trasllueix en els seus orígens:

- *Orígens de la Relativitat*: electrodinàmica del cossos en moviment. Des dels 1890's es mesura la velocitat de la llum en diferents direccions per detectar el vent de l'èter, però tots els experiments donen resultats negatius. L'any 1905 és la data important, la de l'article d'Einstein.
- *Orígens de la Quàntica*: Hi ha 2 vies:
 1. Radiació tèrmica. Termodinàmica. Quina és la temperatura de la radiació? Cal fer estadística de la radiació. De fet, encara no estava massa clar què és la temperatura de la matèria, però aquest és el punt de partida (treballs de Maxwell i Boltzmann). Aquí trobarem els treballs de Kirchhoff, Planck, Einstein, Ehrenfest, Lorentz,... [sessions III i IV].
 2. Radiacions de la matèria. Models atòmics, partícules elementals. [sessions I i II] Tot això s'origina amb el desenvolupament de l'electricitat i el descobriment de les ones electromagnètiques, per Hertz, el 1888. A finals del segle XIX hi ha l'apogeu de les màquines elèctriques després de la crisi energètica dels 1870's per canviar carbó per electricitat. Apareixen multitud de radiacions noves: RX , raigs catòdics, radioactivitat,... Aquestes investigacions, en les que destaquen W. Röntgen, els Curie, i, sobretot, Rutherford i J.J. Thomson, que venen a donar en l'establiment de l'electró i el nucli atòmic.

Niels Bohr, posdoctorant-se a Manchester amb Rutherford, presenta el seu model el 1913 basant-se en la quantització de Planck. Fins aleshores aquesta via no havia tingut res a veure amb la quàntica (excepte en la comparació de la determinació de e per part Rutherford i Geiger el 1908 amb la determinació de Planck el 1900). I és així com les dues vies conflueixen. La primera teoria quàntica general és de Bohr, i la va publicar el 1918 (*On the Quantum Theory of Line Spectra* [1.3]) [sessions V-VI-VII]. Intenta justificar totes les quantitzacions aparegudes fins aleshores (Planck, Sommerfeld, etc.) d'una manera general, agrupant-les en pocs postulats: existència d'estats estacionaris i transicions electròniques.

Aquest seria l'origen, diguéssim, temàtic. Pel que fa a la teoria quàntica, les etapes del seu naixement són:¹

1. *Prehistòria*, inicis (189...-1900), fins la formulació de la llei de Planck.
2. *Teoria Quàntica Antiga 1900-1925*. Inclou una primera fase entre la formulació de la llei de Planck i el Congrés Solvay. Fins aquí la cosa està en construcció, i els interessats ho saben i ho diuen. Bàsicament tindrem les teories "clàssiques" ("ordinàries") amb afegits "quàntics" (aquests dos conceptes no están encara ben delimitats). Cap el 1920 hi ha crisi: l'efecte Zeeman crea problemes greus als teòrics, així com els àtoms multieletrònics o el sistema de camps creuats (magnètic i elèctric) en l'hidrogen. També l'efecte Compton, de 1921. La nova Mecànica *acaba amb tot* i comença de nou.

¹Sobre la història de la física quàntica hi ha molts llibres. Els que hem fet servir més són el de M. Jammer [1.12], el de J. Mehra i H. Reichenberg [1.16], i el de J.M. Sánchez Ron [1.27].

3. 1925-1927. *Anys fundacionals*. Fins el 5è Congrés Solvay (octubre de 1927). El setembre de 1925 hi ha un trencament sobtat (...), un canvi d'orientació en les discussions i desenvolupaments molt gran, quan apareix publicat l'article de Heisenberg "Sobre la interpretació teòrico-quàntica de les relacions cinemàtiques i dinàmiques" [1.9]. També poc després es publica la primera entrega de la versió ondulatoria de Schrödinger [1.24], publicada el gener de 1926 [sessió VIII].
4. 1927-1932 *Època daurada*. Aplicacions a dojo. Neixen la física nuclear i l'electrodinàmica quàntica.

1.1.1 Algunes precaucions historiogràfiques

Abans de començar, introduïrem breument algunes nocions bàsiques d'historiografia que són molt útils (sinó imprescindibles) per apropar-se a articles originals.

1. *Context del descobriment vs. context de la justificació*. Un dels objectius principals de la història de la ciència és distingir el que s'anomena 'context del descobriment' i el 'context de la justificació'. Aquest últim fa referència a l'explicació que es dona d'un descobriment, ja sigui per part dels historiadors, o per part del propi autor. En contrast (doncs poques vegades coincideixen), el context del descobriment és aquell en el qual el descobriment va tenir lloc. L'interès que pot tenir aquesta distinció rau en estudiar el desenvolupament científic: com es fan descobriments, com s'expliquen, etc. Com la ciència avança (si és que avança), i com s'han assolit els resultats que avui dia considerem crucials. Aquesta informació no només la traiem del context del descobriment, sinó també del de la justificació, doncs ens il·lustra de manera molt explícita quines idees tenim de la ciència i dels científics, o sigui, dels nostres prejudicis al respecte. En història cal separar, en la mesura que es pugui, les fonts originals, de les fonts que parlen d'elles, els escrits d'historiadors. Aquests últims s'anomenen, de vegades, treballs historiogràfics. La distinció, però, no sempre és nítida. Per fer història cal, en la mesura que es pugui, acudir a fonts primàries (obra publicada, correspondència, notes *privades*...), per escatir el context del descobriment.
2. *Whiggisme*; consisteix en mirar el passat amb els ulls del present. Certament, sembla inevitable, però no per inevitable s'ha de deixar d'intentar evitar-lo. És una història *whigg* la que justifica el present, on sovint apareixen herois i brívalls, màrtirs, genis, etc. Aquest defecte no és exclusiu de la història de la ciència, és clar (per exemple, es fa Història de Catalunya –mil·lenària!– abans que hi hagués catalans, o es parla de la Reconquesta abans que hi hagués Espanya). En el cas de l'experiment de Thomson, per exemple, peca de cert whiggisme posar-lo a l'inici de una història de la física quàntica, doncs no hi havia res semblant quan Thomson, al laboratori Cavendish de Cambridge, va muntar el seu experiment. El mateix li passa a l'expressió "descobriments de l'electró". Això pressuposa que hi ha electrons abans de ser descoberts. O sigui, que la nostra visió actual és la correcta. De fet, que no és una 'visió', que és *la* realitat.

La separació de 'física clàssica' i 'física moderna' aplicada a la narració del que va esdevenir al voltant de 1900 seria un exemple de whiggisme. S'ha d'anar amb compte.

3. *Internalisme vs. externalisme.* Són dues aproximacions a la història de la ciència. La primera es centra més en els desenvolupaments pròpiament científics, anàlisi dels articles, discussions als congressos, treball al laboratori, etc. La segona tracta la relació d'aquesta recerca amb qüestions polítiques, sociològiques o filosòfiques. El que farem es correspon més a la primera, perquè es presta més a una discussió dels fonaments conceptuals de les teories. Però no oblidarem el context històric general.
4. *Experiment crucial.* Aquesta expressió dona nom a l'assignatura. Tot i això, cal anar amb compte al emprar-la. Dóna per bona una visió falsacionista de la ciència: un experiment crucial és un experiment que descarta teories, dirimeix disputes, etc. Això, en la història, rarament passa. Poques teories (potser cap) explica absolutament tots els experiments que li incumbeixen. Per això cal tenir en compte qüestions no pròpiament científiques (funcionament tancat d'una comunitat, principi d'autoritat, influències filosòfiques, etc.) i barrejar els enfocaments internalista i externalista. Molts dels experiments avui considerats crucials no ho van ser en el seu moment. I alguns d'ells els veurem en les properes sessions. Aquesta i altres categories condueix a enaltir el paper dels individus en el decurs del desenvolupament científic, plantejant la narració en termes d'herois i brivalls.

1.2 L'experiment de J.J. Thomson

L'electró és la primera partícula elemental que es va identificar (1897).² L'article que es presenta com a “crucial” és de J.J. Thomson: “Cathode Rays”, i es va publicar a *Philosophical Magazine* [1.29]). L'electró és la única partícula atòmica –crec– que a dia d'avui s'ha resistit a ser dividida. És doncs una peça clau en la visió actual de la constitució de la matèria i de la física de partícules. A més, en la història de la física quàntica és el protagonista indiscutible. Nosaltres agrupem 3 pràctiques sota l'epígraf *Física de l'electró*. En mesurem la relació càrrega/massa [sessió I], la càrrega [sessió II], i els difractem [sessió VIII]. Però en altres sessions també apareix, i no tangencialment: efecte fotoelèctric, espectres atòmics, i Franck-Hertz. Abans de començar, esmentarem una mostra de l'interès que pot tenir l'estudi de la història de l'electró: J.J. Thomson va rebre el premi Nobel 1906 “en reconeixement dels grans mèrits de les seves investigacions teòriques i experimentals sobre la conducció de l'electricitat per gasos” i –suposadament– acabar amb els dubtes de si els raigs catòdics eren ones o partícules. El seu fill George va rebre el premi Nobel el 1937 juntament amb l'americà Clinton Davisson per l'experiment amb que tancarem aquestes sessions, on es posen de manifest les propietats ondulatòries dels electrons.

1.2.1 Física del segle XX

Per posar-nos en context, farem cinc cèntims de la física del s. XIX. La Física es pot dir que neix pròpiament el s. XIX, amb la física napoleònica (primer terç del segle). Apareixen els laboratoris, la professionalització, la secularització, la divulgació, l'educació obligatòria, i, en general, s'estableixen les disciplines modernes tal i com les coneixem ara. Sense pretendre, ni de lluny, ser exhaustius, podem dir que en línies generals, a finals del segle XIX la física constava de:

²La bibliografia per aquest capítol és: [1.1, 1.2, 1.4–1.6, 1.18, 1.19]

1. *Electromagnetisme*. L'obra de referència és el *Treatise* de Maxwell, de 1873 [1.15]. La seua gran confirmació són les ones herzianes, detectades el 1888. Molt abans, el 1820, l'experiment d'Oersted havia posat en relació electricitat i magnetisme. L'èxit de la disciplina a finals del segle fomenta una visió electromagnètica de la natura. Un dels seus exponents és la teoria de l'electró de Lorentz. L'èter n'és un component imprescindible.
2. *Mecànica*. Des de Newton, molt prestigiada. El segle XIX, s'ha reformulat per encabir-la en la nova matemàtica. Hi ha reformulacions molt rellevants, com les de Lagrange o Hamilton.
3. *Termodinàmica*. Neix tot just els 1860's. Des de poc més que 1840 es dona per fet que la calor no és un fluid. La termodinàmica té un èxit fulgurant a tots els nivells: social, polític, etc.
4. *Estadística*. A finals del XIX pròpiament no ha nascut. Sí hi ha teoria cinètica, amb els treballs de Boltzmann i Maxwell: llei de distribució i interpretació probabilística. Però tot això encara no està molt estès. De fet, l'atomisme no triomfa. L'estadística sí: s'aplica a tot: demografia, crims, malalties... i gasos.

Cal dir, també, que l'avenç tecnològic del s. XIX és espectacular a tots els nivells. S'inventen, per exemple, bombetes i làmpades espectrals, però també el ferrocarril, el telègraf (s'inventa el 1833 i es perfecciona per unir els continents) o la ràdio (1890's). I a nivell científic hi ha un altre canvi molt important: els experiments passen d'explicar lo visible a lo invisible: Galileu veia els plans inclinats, Newton veia mecanismes (no la gravetat!), i els colors amb els prismes; en termodinàmica es veuen les expansions i les contraccions, etc. Cap a finals del XIX es comença a discutir molt sobre les entitats microscòpiques. Els positivistes més convençuts hi estan en contra: anar més enllà de l'experiència no és científic, sinó metafísic (amb intenció despectiva), especulatiu, innecessari.

1.2.2 Èter i electromagnetisme de Maxwell

Com és que algú se li acut estudiar raigs catòdics? Un pot entendre que s'estudiïn els astres, les pomes caient, les onades del mar, etc. Però, els tubs de descàrrega? Per justificar-ho, cal comentar alguns aspectes de la història de l'electricitat.

La paraula *electró* és posterior a la paraula *electricitat*, que ve de la paraula que els grecs feien anar per l'ambre. Fregant aquest material ja s'havia observat feia segles que adquiria certes propietats atractives. Però no és fins després de l'èxit dels *Principia* de Newton, que hi ha alguna temptativa de fer una teoria de l'electricitat comparable. Fins el s. XIX això no s'aconseguirà. El propi Newton suggereix (*Optiks*) que hi ha un èter que tot ho empapa i que s'encarrega de transmetre les forces elèctriques. Aquest èter estaria format de petites partícules. Amb el magnetisme passaria el mateix. A mesura que passen els anys, els "èters" agafen importància, doncs en general no s'admet, en una teoria racional (il·lustrada) cap mena d'acció a distància. Ja en el segle XIX, hi havia partidaris d'un èter fet de partícules i un èter fluid, amb propietats elàstiques requerides. Però, de fet, hi havia moltes propostes diferents.

La teoria de Benjamin Franklin (l'inventor del parallamps i un dels qui va signar la declaració d'independència dels EUA) és la més reeixida o, al menys, que es va establir com a paradigma, i data dels anys 1750's: "Experiments i observacions en electricitat" [1.7]. Poc després, cap a finals de segle (1780's: mentre s'estava fent

la Revolució Francesa!) Charles Coulomb (tècnic i enginyer) refina i matematitza la teoria, fent anar 2 fluids, un positiu i un negatiu. Crea l'electrostàtica, o com encabir l'electricitat en la mecànica de Lagrange.

El magnetisme es coneixia també des d'antic, i és l'experiment de 1821 d'Oersted el que inicia la unificació electromagnètica. Bàsicament hi ha dues vies de dur això a terme: la newtoniana/matemàtica, que intenta André-Marie Ampère a França (crea la paraula *electromagnetisme*; recordem que França era aleshores La Meca de la Física Mundial) i la més experimental i antinewtoniana: Michael Faraday a Londres. En els experiments i explicacions de Faraday es pot trobar l'origen del concepte de camp i les línies de força.

James Clerk Maxwell matematitza el que va fer Faraday, i crea el que es diu *Síntesi Electromagnètica*. La seva recerca culmina en una obra avui clàssica: *A Treatise on Electricity and Magnetism*, de 1873 [1.15]. L'electricitat s'havia convertit en un camp de recerca molt i molt actiu. Tècnicament la cosa va molt accelerada, i el mateix Maxwell en parla al pròleg. Hi ha una barbaritat de radiacions desconegudes: raigs X, raigs β , raigs α , llum negra,³ raigs-N, raigs canal, radioactivitat... Maxwell presenta una visió unitària dels diferents fenòmens electromagnètics coneguts fins aleshores. Ens interessa destacar:

1. La velocitat de la llum sembla coincidir amb la velocitat de fase de l'èter (medi elàstic) sobre el paper. Això ho havia descobert Maxwell el 1862. El 1888 Heinrich Hertz a Karlsruhe detecta les ones electromagnètiques.
2. Al *Treatise* no hi apareix l'electró ni cap càrrega mínima: no està contingut a les equacions de Maxwell. Podem dir que les equacions són macroscòpiques. De fet, la noció de càrrega no està clara. Uns creuen que és un fluid, d'altres partícules. De 1834 data la *Llei de l'electròlisi de Faraday*, segons la qual l'acció química és exactament proporcional a la quantitat de matèria que passa: el pas de corrent elèctric és degut a la migració de ions (cations/anions) cap el ànode/càtode. Faraday, però, es resisteix a parlar d'àtoms. Es limita a parlar de porcions de matèria. Maxwell sí creu que hi ha partícules d'electricitat (*Treatise* i a *Theory of Heat*, [1.14, 1.15]), però admet que és un concepte una mica forçat, no en harmonia amb la seva obra. En qualsevol cas, dels experiments de Faraday es dedueix que, si hi ha àtoms, hi ha àtoms d'electricitat.
3. A més de la càrrega, un altre problema que queda obert és la interacció matèria-radiació. El mateix Maxwell admet que el mecanisme no està clar. Suggereix que els recentment descoberts tubs de descàrrega, que produeixen raigs catòdics, poden ser una bona forma d'investigar aquesta qüestió. Es planteja definitivament la dualitat matèria/radiació: fins aleshores les ones no eren quelcom oposat a la matèria: eren pertorbacions de la matèria que es propagaven. Les ones electromagnètiques ja no són pertorbacions de la matèria. Com a conseqüència (que apareix sempre que hi ha una dualitat) també es planteja la qüestió: com interactuen? Què fa d'intermediari? La càrrega?

³Evidentment, no totes les radiacions van sobreviure al pas del temps. La llum negra s'atribueix a Gustave Le Bon, qui la va descobrir el 1896 [1.21]. Els raigs N, a Prosper-René Blondlot, qui els presentà el 1903; avui es diu que aquesta radiació no existeix. En el seu moment altres científics van intentar mesurar el que Blondlot havia mesurat i van fracassar; finalment, un enviat de *Nature* va comprovar que treient peces importants del muntatge els científics de Nancy seguien veient raigs-N.

1.2.3 Raigs catòdics

Els raigs catòdics es produeixen en tubs amb gas a baixa densitat entre dos elèctrodes. Els raigs catòdics s'emeten des del càtode (no per efecte termoiònic, doncs no es veurà que es tracta de la mateixa partícula fins més endavant, el 1899). Venen a ser els tubs fluorescents. Es diuen raigs per què es posen objectes en la trajectòria i fan ombra. Es detecten amb fluorescències al final del tub. Són possibles gràcies a la bomba de buit, que és un dels invents importants del XVII (juntament amb el telescopi, el microscopi, i el rellotge de pèndol); es perfecciona el XIX, juntament amb les tècniques de bufar vidre. En els inicis els investigadors estudien, per exemple, què passa si es fan anar gasos diferents, i veuen colors canviants. Faraday en va fabricar uns de rudimentaris als anys 1830's.

W. Röntgen és un dels que els va estudiar amb deteniment. Va ser mentre els estudiava que es va adonar que hi havia una altra radiació inesperada que travessava la protecció que impedia el pas dels raigs catòdics (el descobriment dels RX és de 1895). A les illes Britàniques William Crookes (nascut a Londres) n'és l'expert. Inicialment (1878) creu que són partícules que han adquirit càrrega i són repel·lides pel càtode. Comença a investigar-ho sistemàticament (terreny fins aleshores monopolitzat pels alemanys) i descobreix:

- Es poden fer ombres (Fig. 1.1).
- Es deflecten amb imans.
- Poden moure un molinet que funciona com una nòria.

En conclou la natura corpuscular. Per contra, a Alemanya, en general els consideren vibracions transversals de l'èter. Segons J.J. Thomson –[1.30], p. 419– el primer en observar raigs catòdics va ser Julius Plücker, el 1859, i ho va fer gràcies al buit aconseguit per Heinrich Geissler; Johann W. Hittorf el primer que va veure ombres i Eugen Goldstein el primer que en va estudiar amb detall la nitidesa. Hertz (1883 i 1891) no observa desviació amb un camp elèctric, i sí amb un magnètic. La falta de deflexió amb camps elèctrics contribueix a què es descarti que siguin partícules. A l'article –[1.29], p. 298– J.J. Thomson explica per què és difícil: cal que hi hagi un bon buit, sinó el medi s'electrifica i la deflexió va desapareixent paulatinament. Amb el temps es produeix alguna millora experimental: per exemple Jean Perrin (1895) fa que els raigs dipositin la càrrega en una mena de col·lector.

1.2.3.1 Cathode Rays, de J.J. Thomson

L'interès principal de J.J. Thomson (1856-1940) és la interacció èter-matèria. El tema de la constitució de la matèria, dels models atòmics, en aquell moment no li interessava per a res. Fa el descobriment al recentment inaugurat Laboratori Cavendish (1873-74), a Cambridge. Aquest serà un dels laboratoris més importants durant molt de temps. Els primers directors van ser: Maxwell, Rayleigh, J.J. Thomson, Rutherford i W. L. Bragg.

El 30 d'abril de 1897, a una *Friday Evening Lecture* de la *Royal Institution* (Londres) anuncia el descobriment: els raigs catòdics es deflecten en camps elèctrics [1.30]. Sis mesos després apareix l'article de *Philosophical Magazine* [1.29]. El mateix any, l'alemany Emil Wiechert va fer uns experiments molt semblants, i alguns autors consideren que caldria repartir el mèrit d'aquests experiment entre ell i Thomson. El segon



Figura 1.1: Figura de la creu de Malta projectada amb raigs catòdics.

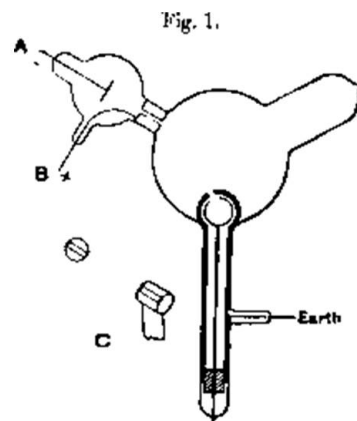


Figura 1.2: Primer muntatge de l'experiment de Thomson (??, p. 294)

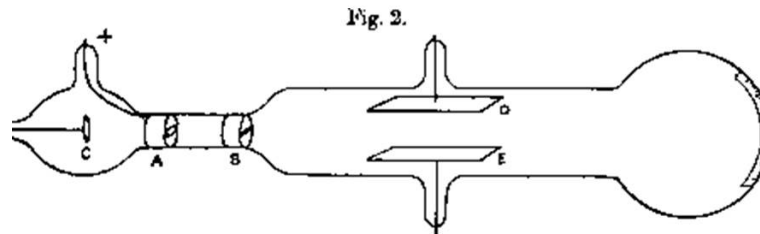


Figura 1.3: Segon muntatge experimental de Thomson ([1.29], p. 296).

article de Thomson, més complet, és el que es considera la partida de naixement de l'electró. En donarem uns apunts:⁴

- *Introducció.* Parla de les 2 hipòtesis de constitució dels raigs: corpuscular i pertorbació etèria. Fins ara els experiments no han dirimit la qüestió. Segons Thomson, però, en favor de la tesi corpuscular cal dir que prediu algun efecte, cosa que la tesi etèrea no fa. L'autor aportarà noves proves a favor de la tesi corpuscular.
- *Charge carried by the Cathode Rays.* Modifica uns experiments previs de Perrin –on fa anar un acumulador de càrrega– per mostrar clarament que les partícules carregades (corpuscles) i els raigs catòdics són el mateix (Fig. 1.2). Els deflexta i mesura la càrrega. Mostra així que els raigs catòdics i la càrrega van indefectiblement lligats. Per explicar aquest punt fa anar la imatge d'un tret: la bala que surt disparada no és el mateix que l'explosió que es veu quan es prem el gallet.
- *Deflexion of the Cathode Rays by an Electrostatic Field.* Explica per què és difícil obtenir deflexió amb camps elèctrics: el medi es carrega i la càrrega es desplaça als elèctrodes anul·lant així el camp elèctric. Cal fer un bon buit. Aquest experiment correspon al muntatge 2 (Fig. 1.3).
- *Conductivity of a Gas through which Cathode Rays are passing.* Amb el muntatge experimental de l'apartat anterior mesura la conductivitat del gas quan passen raigs catòdics; veu que és diferent de zero.
- *Magnetic Deflection of the Cathode Rays in Different Gases.* Càlcul de m/e . Proposa dos mètodes. El primer es basa en la deflexió provocada per un camp magnètic (Fig. 1.3). El segon, amb un camp elèctric. m/e és molt menor que el 10^{-4} corresponent a l'hidrogen. Thomson recorre a experiments de Lennard sobre l'adsorció de raigs catòdics per argumentar que la partícula de què estan fets els raigs catòdics és molt petita: el recorregut lliure mig és molt major.

⁴Es pot consultar un article que comenta la física des d'una perspectiva moderna a "Thomson's e/m experiment revisited" [1.8]. Una anàlisi històrica interessant es troba a [1.26].

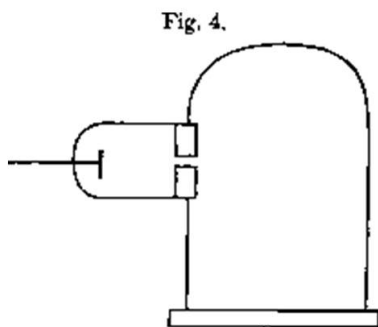


Figura 1.4: Muntatge experimental 3

Recupera la tesi de William Prout, de 1815: tots els elements estan fets a partir de partícules molt més petites, i iguals entre elles: els protons (del grec).

- *Velocity of the Cathode Rays*. El 1894, amb un altre mètode havia obtingut $2 \cdot 10^7$, ara 10^9 cm/s.
- *Experiments with Electrodes of Different Materials* [Alumini, Ferro, Platí i altres; veu que e/m és igual per tots]. La relació càrrega/massa no depèn del material. El recorregut lliure mig només depèn de la densitat del gas. La diferència de potencial necessària per provocar la descàrrega sí (els raigs catòdics es creen aplicant una diferència de potencial molt gran entre ànode i càtode; un cop creada la descàrrega ja no cal que el potencial sigui tan gran com al principi). Aquest sembla l'argument que té més pes per Thomson.

1.2.4 Descobriments i Positivisme

Ja hem dit que és trampós posar l'experiment de Thomson en la Història de la Física Quàntica quan cap "revolució" havia començat, i ningú defensava, arrel de l'aparició de l'electró, que calgués reformar la física de cap manera (això seria un exemple de *whigisme*). De fet, com vam dir l'altre dia, aquesta via de la història de la Física Quàntica relacionada amb els models atòmics no conflueix amb la de la radiació (la més anomenada: Planck, Einstein, Sommerfeld...) fins el 1913, any en què Bohr presenta el seu model atòmic.

D'altra banda, és qüestionable que amb aquest experiment J.J. Thomson *descobris* l'electró. Què vol dir "descobrir"? A la literatura historiogràfica sobre aquest episodi es fan anar verbs diversos: descobrir, identificar, crear, inventar... No són pocs els qui neguen que Thomson descobrí l'electró. S'argumenta que:

Concepte El que avui anomenem electró no té res a veure amb el que Thomson tenia en ment. Què és un electró? Què és el què s'ha descobert? De fet, posteriors descobriments qüestionen que es pugui parlar amb claredat d'electrons com a partícules: en parlarem a la darrera sessió. És l'electró una partícula? A l'època de l'experiment 'electró' es feia anar també com a una mena de singularitat de l'èter a partir de la qual es construïa una visió electromagnètica de la natura (Lorentz, Larmor). A Thomson se li va donar el premi Nobel de física de 1906

“in recognition of the great merits of his theoretical and experimental investigations on the conduction of electricity by gases”. Sembla ser que es va evitar l'expressió ‘electró’ expressament. Paradoxalment, Thomson va ser dels últims en fer anar la paraula electró: sempre es referia als corpuscles. Ho feia per diferenciar-los dels electrons entesos només com a càrrega (immaterial).

Impacte La rebuda dels treballs no va ser ni molt menys entusiasta. L'electró no es va establir fins els 1905-1910. Cal tenir present que el mateix 1897 Walter Kaufmann, a Berlin, publica a *Annalen der Physik* un article (amb E. Aschkinass: “Über die Deflection der Kathodenstrahlen”) on mesura el mateix que Thomson (de fet, amb un resultat més proper a l'actual), però no en dedueix la natura corpuscular dels raigs catòdics. També Emil Wiechert, a Königsberg, havia fet bones mesures només amb camps magnètics els anys anteriors. Res de tot això sembla que es convertís immediatament, al continent, en prova definitiva de la corpuscularitat dels raigs catòdics. En definitiva, fins el 1900 la interpretació de Thomson no s'accepta de forma majoritària.

Prioritat Quan Helmholtz va proposar que tenia que haver-hi 2 fluids elèctrics, va dir que dels experiments de Faraday es desprenia que, si hi havia àtoms, també hi havia d'haver àtoms d'electricitat. Ara bé, va ser l'irlandès Georg John Stoney qui en va reivindicar la prioritat: el 1874 ho havia dit en una carta, el 1891 va encunyar el terme a una trobada de la BAAS (*British Association for the Advancement of Science*) a Cardiff, i el 1894 en un article [1.28]. Explicarem el seu mètode en la sessió següent. Però ja abans Svante Arrhenius ho havia insinuat. Altres denominacions que es van quedar pel camí: *mònada elemental* (Silvanus P. Thomson), *ions univalents*, *electrió* (Kelvin), *subàtom*.

1.2.4.1 L'experiment de Thomson i l'atomisme

Aquest ‘descobriment’ cal posar-lo entre els arguments de pes que es van donar per a dirimir la aleshores polèmica hipòtesi atomista: William Crookes, el 1899, defensa que els raigs catòdics són partícules, una mena de quart estat de la matèria, doncs els àtoms no poden ser ni líquid, ni sòlid, ni gas. Aquests tres estats es defineixen a partir del moviments dels àtoms, que, per tant, no n'estan a cap. Els àtoms són la matèria verdadera. Hi ha, però, diversos tipus, definicions, d'àtoms: els àtoms de Newton són sòlids esfèrics, els de Faraday i Boscovich són centres de força, els de Kelvin, vòrtex. Però al voltant de 1900 la hipòtesi atomista no estava, ni molt menys, majoritàriament admesa.

1.2.5 Anàlisi

L'experiment de Thomson mesura la deflexió dels raigs catòdics. Quines coses no semblen preocupar-li del seu experiment?

1. Lleis emprades. La força de Lorentz i la definició de camp elèctric (força per unitat de càrrega).
2. En els dos articles, [1.29] i [1.30], Thomson comenta que en la deflexió deguda a un camp magnètic s'observa que el feix es divideix en una mena de ventall, unes línies anomenades per Birkeland “espectre magnètic”. Les mesures les pren fent una mena de promig. En la presentació a la *Royal Institution* diu que

potser és degut a que hi ha agregats de corpuscles. En l'article de *Philosophical Magazine* no en diu res. L'explicació que havia donat no era vàlida, perquè això no variaria la trajectòria. O sigui, que sembla que Thomson està obcecado amb la universalitat dels corpuscles. Smith ([1.26], p. 42) explica que fins l'any següent no es va explicar aquest fenomen, i va ser a partir de les bobines d'inducció que provocaven la descàrrega: el potencial no era clar i definit. Per això hi ha molècules amb velocitats diferents. Poden ser partícules diferents però amb igual relació q/m ? Pot ser un fluxe continu de massa? Ho raona Thomson?

3. Smith, [1.26], defensa que l'objectiu de Thomson realment no és discernir si els raigs catòdics són o no partícules, sinó veure quin tipus de partícules són. És a dir, que dona per fet la seva natura corpuscular en els raonaments.
4. Model atòmic. No sembla investigar què vol dir que un àtom es ionitzi. Quan s'anul·la el camp elèctric que hauria de deflectar els raigs per l'efecte de les càrregues creades, ¿com pensa Thomson aquesta ionització?

1.3 L'experiment de Millikan

L'experiment de Millikan consisteix en mesurar la càrrega de l'electró. El físic americà va iniciar aquesta recerca el 1908, i va obtenir el primer resultat el 1910. Aleshores, però, l'electró estava bastant ademès entre els físics com a portador elemental de càrrega.

1.3.1 De corpuscles a electrons

J.J. Thomson diu que fins 1899 els seus col·legues no comencen a acceptar els seus *corpuscles*. En general, es considera que cap el 1900 s'han convertit en el fonament d'una visió electromagnètica del món. Això té molt a veure amb les teories que hi ha al darrere. Els intents més reeixits són els de Hendrik A. Lorentz i Joseph Larmor. El primer va postular l'ió (partícula carregada mínima) a principis dels 1890's, i el 1898 passa a parlar d'*electrons*; Larmor és el primer en proposar que la massa no sigui altra cosa que un fenomen electromagnètic. Els dos estan d'acord en l'existència d'una massa electromagnètica, una mena d'inèrcia que depèn de la velocitat.

Thomson, el 1897, no pretén haver demostrat l'existència dels *corpuscles* d'una vegada per sempre (fins el 1911/1912 no els hi diu electrons). Senzillament presenta una prova més en favor d'ells. Ara bé, hem vist que això no vol dir que no n'estigui convençut: pensa que poden ser els autèntics àtoms i remet a la hipòtesi del químic anglès William Prout segons la qual tots els elements estan fets a partir d'un àtom elemental, l'àtom d'hidrogen, que anomena *protil* (*protyle*). Thomson pensa que el corpuscle que constitueix els raigs catòdics pot ser aquest primordi.

Fins aleshores, els arguments a favor eren:

1. Experiments de Philip Lenard, de 1894: el recorregut lliure mig dels raigs catòdics és molt superior al dels àtoms. (Premi Nobel 1905 "for his work on cathode rays"). Thomson s'hi refereix.
2. Els resultats de Zeeman de 1896, que venen a corroborar el predit per Lorentz el 1892. Tenen a veure amb els desdoblaments de línies espectrals deguts a

camps magnètics. Lorentz ho havia calculat a partir de la relació càrrega/massa dels portadors de càrrega (ions), fent anar la teoria de Larmor. Per això els hi donen el Nobel el 1902 als dos “in recognition of the extraordinary service they rendered by their researches into the influence of magnetism upon radiation phenomena”.

3. El 1897, Thomson constata la independència del quocient e/m del material del càtode (alumini, platí) i de la diferència de potencial aplicada.

Després de l'experiment de Thomson apareixeran altres indicis:

1. El 1899 Thomson identifica les partícules emeses per *efecte termoelèctric* i també les que participen a l'*efecte fotoelèctric* amb els *corpuscles*. Per això ara es fa l'experiment de Thomson amb un filament que s'escalfa per emetre electrons, i no com l'original amb un arc voltaic.
2. El 1901, Becquerel i Kaufmann identifiquen els raigs β amb els *corpuscles* de Thomson. Això els relaciona amb la radioactivitat.

Però per caracteritzar aquesta partícula elemental, el candidat a esdevenir l'autèntic àtom, calia mesurar m i e per separat. Això és el que van començar a fer al Cavendish a partir de 1900. Prèviament, però, ja s'havien fet mesures relatives de càrrega i massa en àtoms. Vegem-ne els rudiments.

1.3.2 L'atomisme químic

1.3.2.1 Mesures (relatives) de la massa. Pesos atòmics

Les primers mesures quantitatives de magnituds atòmiques tenen a veure amb els pesos atòmics: al voltant de 1800, l'anglès John Dalton (1766-1844) n'és el promotor, però no fa mesures molt bones. Introdueix la idea de les proporcions en els pesos. El setembre de 1803 escriu al seu llibre de notes la primera taula de masses atòmiques de la història que es coneix.⁵ La primera publicada apareix al seu llibre, de 1808, que es titula “A new system of chemical philosophy”. Dalton, interessat en absorció de gasos per líquids i la composició de l'aire, és com el pare de l'atomisme químic modern: caracteritza els elements per les seves propietats, no per la seva constitució. La definició moderna d'element s'acostuma a atribuir a R. Boyle, contemporani de Newton: element és la substància que no es pot descomposar en altres. I la llei de conservació de la massa a Lavoisier, el 1785.

Dalton parteix d'àtoms indivisibles, diferents en mida, massa i altres propietats segons l'espècie. Defineix la molècula com un nombre definit d'àtoms que s'agrupen. La seva aportació principal és la *llei de composició constant* o *proporció definida* (que alguns atribueixen a Joseph Proust, qui l'hauria enunciat amb anterioritat): que en una reacció les proporcions dels materials que intervenen en el compost resultant sempre es mantenen. Per exemple, per fer aigua: 8 d'oxigen i 1 d'hidrogen.⁶ Mica en mica Dalton va fent taules i dedueix el que anomena pesos atòmics. L'hidrogen és el patró, el de massa (relativa) 1. També enuncia la *llei de proporcions múltiples*: podria haver-hi compostos amb proporcions diferents, com el monòxid o el diòxid de carboni.

⁵Sobre l'àtom de Dalton podeu consultar [1.23].

⁶En notació moderna escriuríem ${}^8_{16}\text{O}$; ${}^1_1\text{H}$.

ELEMENTS		Wt.
Hydrogen	Strontian	86
Azote	Barytes	68
Carbon	Iron	50
Oxygen	Zinc	56
Phosphorus	Copper	56
Sulphur	Lead	90
Magnesia	Silver	190
Lime	Gold	190
Soda	Platina	190
Potash	Mercury	167

Figura 1.5: Símbols atòmics utilitzats per Dalton en el seu llibre de 1808.

El 1808 el francès Joseph Louis Gay-Lussac enuncia que, en gasos, les proporcions també es satisfan en volum. És la llei dels *volums combinats*. A més, observa que no són les mateixes que en la massa: en l'aigua, per exemple, són 2/1. Quina és la relació bona?

El 1811 Amadeo Avogadro, professor de física a Torí, proposa una hipòtesi: volums iguals de gasos a una certa temperatura i pressió contenen igual nombre de molècules. És la llei dels gasos ideals. Si es necessita el doble de *H* que de *O* és que n'hi ha el doble:

$$N \propto V. \quad (p, T \text{ cts.})$$

D'aquesta manera s'arreglen les proporcions en les fórmules químiques (H_2 , NH_3 , CO_2 , etc.). Jöns Berzelius passa per ser qui introdueix la notació química moderna i fa anar lleis *ad hoc* (per exemple, Dulong-Petit: la massa d'un element per la capacitat calorífica és una constant) per fixar els nombres entre 1814 i 1830. El 1858 Stanislao Canizzaro estableix que molt gasos són diatòmics, i moltes fórmules s'acaben d'ajustar. Tant Avogadro com el suec Jöns Jakob Berzelius mesuren, ara sí, pesos atòmics (relatius) molt acuradament. Tot i que molta gent no creia en els àtoms, es fan anar, des de la segona meitat del segle XIX, taules amb pesos atòmics. Al cap i a la fi no impliquen l'existència d'àtoms, sinó certa relació de densitats. La hipòtesi de W. Prout (1815) que citava J.J. Thomson es basava en què els pesos atòmics eren, aparentment, múltiples del pes de l'hidrogen (no tots: per exemple, el clor donava 35,5). Per això tots els elements es constitueixen d'hidrogen.

El 1866 John Newlands proposa agrupar els elements en octaus: ordenats per massa apareix una periodicitat de 7 elements en propietats. La primera taula periòdica és de Lothar Mayer i Dimitri Mendeleev, de 1870. En ella apareixen els halògens, els alcalins, els metalls, l'hidrogen va sol. Mendeleev fa anar forats per predir l'existència de elements desconeguts i alguns d'ells –no tots– es troben. Alguns, com el cobalt i el níquel apareixen en ordre invertit a l'esperat. El 1890 Lord Rayleigh i William Ramsey afegeixen els gasos nobles (excepte el Radon, que el descobrirà Rutherford). Són els últims en arribar perquè són tan poc reactius.

Ara bé, ni els defensors de l'atomisme tenien clar si els pesos atòmics eren un

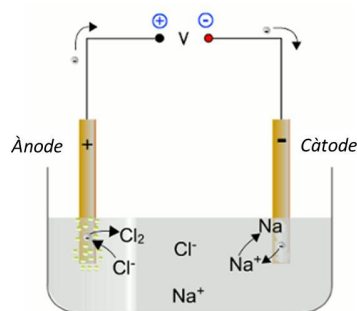


Figura 1.6: Esquema d'un experiment d'electròlisi amb clorur de sodi.

valor mig o exacte. Crookes, per exemple, pensava que eren valors mitjos. Com a curiositat: Maxwell creia que no, que valia per a cada àtom (*Theory of Heat*, 1871, [1.14]).⁷ Ja en segle XX les discrepàncies de la hipòtesi de Prout amb les mesures van justificar-se amb el concepte d'isòtop.

1.3.2.2 Mesures (relatives) de la càrrega. Electròlisi

L'electròlisi es descobreix per accident el 1800: els anglesos William Nicholson i Anthony Carlisle posen una gota d'aigua en els contactes d'una pila de Volta (inventada feia poc) per millorar-ne la conducció i troben que en un pol s'hi creen bombolles d'hidrogen. Ho estudien en detall i veuen que en l'altre connexió es crea oxigen, i de seguida comproven que tot això es pot fer amb d'altres substàncies. A Londres, a la *Royal Institution*, Sir Humphrey Davy fa molts experiments d'aquest tipus amb sals diluïdes i sals humides; en aquests episodis descobreix, per exemple, el sodi i el potasi (com són molt reactius no es coneixien aïllats).

Cal esperar Michael Faraday (1791-1867) per entendre una mica què passa en aquest procés. Ell és, en el marc de les seves investigacions químiques, qui introdueix la terminologia *catió*, *anió*, *ió*⁸, *ànode*, *elèctrode*, després de demanar consell al polígraf anglès William Whewell, del *Trinity*. Als anys 30, Faraday proposa una explicació per l'electròlisi: hi ha càrregues voltant pel líquid, que s'acaben apropant a cada pol quen es connecta la pila (Fig. 1.6). Quan els ions arriben als electrodos, agafen (o donen) els electrons necessaris, mantenint així la corrent. D'aquesta manera la càrrega és *fàcilment* mesurable a partir de la matèria acumulada als pols. Faraday enuncia dues lleis (1833-1836):

1. La massa és proporcional a la càrrega, i
2. per una càrrega determinada, la massa és proporcional al pes atòmic.

Faraday associa un cert nombre de càrregues a la càrrega total, o sigui, que parla d'una càrrega fonamental o irreductible. Però en realitat lo únic que es pot mesurar és la relació càrrega/massa. És així com s'obté, per exemple, que la plata és 108 cops més pesada que l'hidrogen.⁹

⁷De fet, contraposa els àtoms a les espècies, recentment convertides en quelcom contingent; els àtoms sí són eterns i immutables: res millor per evidenciar que hi ha un Creador.

⁸*ió* ve del grec *caminant*, *anant*. El *catió* aniria avall i l'*anió* amunt.

⁹₁₀₈Ag.

Maxwell, al *Treatise* [1.15], també diu que l'electròlisi convida a pensar que hi ha àtoms d'electricitat, perquè les lleis de Faraday no depenen del material. Però es preocupa que quedi clar que això no és un fet sinó una especulació. Segons les lleis de l'electromagnetisme de Maxwell res impedeix que la càrrega sigui un continu.

En general, l'atomicitat de la càrrega és vista com una hipòtesi heurística de Faraday, fins als treballs de Zeeman, Lorentz, Thomson, Lennard, Larmor, i d'altres que hem comentat més amunt.

1.3.3 Les mesures absolutes

Les primeres estimacions de la mida d'un àtom no arriben –que jo sàpiga– fins que la teoria cinètica camina una mica. Només quan el recorregut lliure mig es relaciona amb mesures de la viscositat es pot deduir la mida de la fracció del volum ocupat. Josef Loschmidt, el 1865, fa anar un argument que esquemàticament va com segueix. Es pot raonar, a partir del model d'esferes dures que el recorregut lliure mig és:

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}N/V\pi d^2}.$$

N/V és la densitat de partícules, d el seu diàmetre). D'altra banda, el volum d'un gas és, aproximadament:

$$V_g = \frac{4}{3}\pi\lambda^3 N,$$

i el d'un líquid:

$$V_l = \frac{4}{3}\pi\left(\frac{d}{2}\right)^3 N.$$

D'aquí es pot deduir d :

$$d = 2\lambda\left(\frac{V_l}{V_g}\right)^{1/3}.$$

A partir d'aquí calculem allò que als països de parla alemanya s'anomena nombre de Loschmidt: nombre de molècules d'un gas ideal que hi ha en 1 m^3 a 0°C : $2\cdot 10^{25}$.¹⁰ Als llocs de parla anglesa (i satèl·lits) es fa anar més el nombre d'Avogadro: nombre de molècules en 1 mol ($T = 298^\circ\text{K}$, $p = 1\text{ atm}$, $V = 24,45\text{ l}$). Òbviament, són equivalents. Loschmidt –crec– no calcula el valor, però des d'aleshores s'associa l'àtom a dimensions de l'ordre de 10 Å .

Més o menys pels mateixos anys l'escocès William Thomson (Lord Kelvin) i l'irlandès George Johnstone Stoney fan estimacions similars. És en aquest context que aquest últim determina, el 1874, la unitat mínima de càrrega a partir dels experiments d'electròlisi i el recorregut lliure mig. El 1874 anomena *electrine* a la unitat de càrrega i proposarà el nom *electró* el 1893 [1.28];¹¹ en reivindicarà la paternitat quan se l'atribueixin a Helmholtz. L'*electrine* seria la quantitat d'electricitat que travessa la solució per cada enllaç químic que es trenca. A partir de la massa d'un litre d' H_2 , on sap –gràcies a la teoria cinètica– que hi ha 10^{24} molècules, dedueix, per l'àtom d'hidrogen ionitzat:

¹⁰Avui $2,687\cdot 10^{25}$.

¹¹Una descripció detallada del procediment seguit per Stoney el trobem a [1.22].

$$m_H = 0,5 \cdot 10^{-25} \text{ g} \quad i \quad Q = 10^{-20} \text{ Coul}$$

(ell fa anar *Ampères*, però perquè abans el *Coulomb* es deia *Ampère*); està a 1/16 del valor actual. Com ja veurem, el 1894 proposa el terme 'electró'. Actualment els valors pel protó són:

$$m_p = 1,672 \cdot 10^{-24} \text{ g} \quad ; e = 1,60210^{-19} \text{ C}$$

Vegem, però, que aquestes mesures de massa i càrrega són indirectes. En cap cas s'ha mesurat la massa o la càrrega d'un àtom individual, sinó que s'han fet anar models cinètics.

Ara bé, la *confirmació* de l'atomisme no ve fins la primera dècada del s. XX: investigacions de Jean Perrin (i altres, com per exemple Ehrenhaft) sobre el moviment brownià: comproven que les fórmules d'Einstein i Marian von Smoluchosky calculades a partir de la teoria cinètica, i segons les quals el moviment aleatori de les partícules brownianes vindria provocat pels xocs dels àtoms, donen bons resultats. El punt d'inflexió se sol situar amb la defecció de l'energeticista Ostwald, el novembre 1908 (al pròleg de *Allgemeine Chemie*), després d'haver estat molts anys el cap visible de la oposició a l'atomisme: els experiments de Thomson i Perrin han convertit l'atomisme en una veritat incontrovertible. Els energeticistes defensaven que la teoria fonamental de la natura havia de ser la termodinàmica, i la mecànica ser-ne una part específica. L'atomisme va ajudar a que triomfés la visió contrària: la mecànica era la teoria fonamental i la termodinàmica un cas particular (per molts graus de llibertat). Notem, doncs, que l'experiment de Thomson està posat com un dels experiments clau que instauren l'atomisme.

A partir de 1910 es multipliquen les maneres (indirectes) de mesurar la massa dels àtoms: a més del moviment brownià, trobem la difusió a gasos, blau del cel, difusió de pel·lícules d'oli, o l'escintil·lació de substàncies radioactives. I, de fet, una de les conseqüències de la precisió de l'experiment de Millikan és que proporciona una mesura molt acurada del nombre d'Avogadro.

1.3.4 L'experiment de la gota d'oli

Com hem dit més amunt, després de l'experiment de Thomson, de 1897, al Cavendish tracten de mesurar la càrrega dels *corpuscles*. És una via diferent de la de l'electròlisi i la teoria cinètica.

El 1897 John S. Townsend (col·laborador de Thomson) idea el mètode de la formació de gotes per condensació al voltant dels ions d'un gas. Parteix d'un núvol carregat, que és l'origen de les cambres de boira de Charles T. R. Wilson. Mesura la càrrega total del núvol i divideix pel nombre de gotes, i el nombre de gotes s'obtenia mesurant la massa total i dividint per la massa mitjana d'una gota. També fan anar la llei d'Stokes (que proporciona el fregament d'una gota movent-se en l'aire) per deduir el radi de la velocitat de caiguda. El 1898 J.J. Thomson ionitza el gas amb raigs X; obté la mateixa càrrega per diferents materials [1.31]. El 1903 l'ionitzarà amb Radi.

El mètode, però, té problemes greus: la llei de Stokes no es pot donar per bona (no s'ha estudiat prou bé), se suposa que el nombre d'ions és igual al nombre de gotes, i que totes les gotes cauen igual, que no hi ha, per exemple, corrents de convecció. El 1903 Harold A. Wilson (no és el de la cambra) introdueix millores. Enlloc de fer anar elèctrodes, introdueix plaques amb camps elèctrics per accelerar o disminuir la

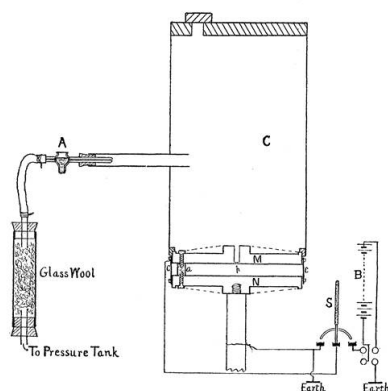


Figura 1.7: Esquema del muntatge experimental de Millikan que apareix en l'article de 1911 ([1.17], p. 352).

velocitat de caiguda. Charles T. R. Wilson introdueix millores substancials a l'aparell i observa que sense raigs X, eliminant la pols, segueix havent-hi partícules carregades. Com s'ionitzen?¹²

El 1908 entra en escena Robert Andrews Millikan (1869-1953), personatge clau en la història de la física dels Estats Units. El 1923 li atorguen el premi Nobel “for his work on the elementary charge of electricity and on the photoelectric effect”. De manera que ens el tornarem a trobar a la sessió 4. La seva contribució a la mesura de la càrrega de l'electró és el temps que hi dedica, la precisió, i les millores experimentals, que no són poques. Per exemple, canvia l'aigua per oli, minimitzant els efectes de l'evaporació. El seu primer treball important en aquest sentit és de 1911 [1.17]. En aquest mateix article trobem la correcció a la llei de Stokes que han tingut que fer ell i el seu col·laborador Harvey Fletcher. Aquesta col·laboració és un dels punts foscos en la biografia de Millikan. Sembla ser que en el repartiment –consensuat– de mèrits, Fletcher es va endur molt menys reconeixement del que li pertocaria.

Millikan està totalment al marge de les discussions filosòfiques que hi havia al continent sobre si la hipòtesi atomística era heurística, real, etc. Ell creia amb els àtoms i els electrons, i es disposa a fer aquesta investigació com a manera de refinar una mesura que depenia massa del mètode emprat. No té intenció de descobrir res nou. Senzillament vol millorar una de les mesures del ‘paradigma’ existent: és un exemple eximi de la tasca de ‘Ciència Normal’ de Kuhn [1.13]. En els seus escrits Millikan parla de ‘veure’ l'electró, i pretén haver deixat la qüestió científicament enllestida. En les seves narracions remet a Benjamin Franklin, un heroi nacional, com al primer que va enunciar que hi havia un quàntum de càrrega, inclús com el descobridor de l'electró. En realitat, Franklin no va mesurar la càrrega de l'electró sinó que el 1790, Lord Rayleigh, a partir d'una observació de Franklin de 1773, va deduir el gruix d'una capa d'oli i el número d'Avogadro.

El mètode de carregar les gotes és mitjançant la fricció al introduir-les amb un atomitzador. Però també se'ls hi pot variar la càrrega amb raigs X. Els apartats de l'article són:

- Introducció

¹²Avui es diria: per raigs còsmics.

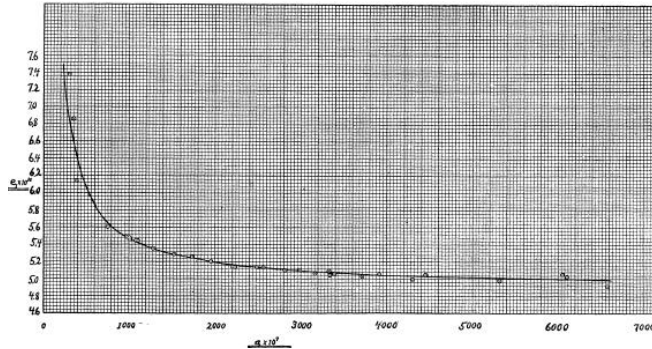


Figura 1.8: Gràfica que apareix a l'article de Millikan ([1.17], p. 383). La corba representa el càlcul teòric (amb les correccions pertinents), i els punts les mesures d'algunes de les gotes mesurades.

- El mètode
- La deducció dels valors relatius de les càrregues per una goteta donada
- Observacions preliminars sobre la captura dels ions per part de les gotes
- Relacions variades que mostren les càrregues en una gota donada
- Observació directa de l'energia d'agitació d'una molècula
- La qüestió de la valència en la ionització gasosa
- Mecanisme de canvi de càrrega d'una gota
- La fallida de la llei de Stokes
- La correcció de la llei de Stokes
- Coeficients de fricció externa i de reliscament (slip)
- El valor absolut de e
- Experiments amb substàncies diferents de l'oli
- Comparacions amb altres determinacions

1.3.5 Anàlisi

- Lleis que fan servir: gravetat, camp elèctric i llei de Stokes. Fixem-nos que es mesuren dues coses alhora (com a mínim): la correcció de la llei de Stokes i la càrrega de les gotes. Una i altra mesura són completament interdependents. Com es mesura la correcció?

- Com s'ionitza la gota? Quin és el mecanisme pel qual queden carregades? És per fregament. No afecta a la mesura? Es pot considerar un mètode prou general?¹³
- *Polèmica Ehrenhaft vs. Millikan*. A la primavera de 1910 Felix Ehrenhaft i els seus estudiants, a Viena, afirmen haver trobat subelectrons: partícules amb càrrega inferior a e . Aquest és l'inici d'una disputa oblidada, que va ser agra, i que els anys 1970's va tenir un nou capítol, al comprovar-se que Millikan va manipular alguna dada [1.11].¹⁴

Ehrenhaft comença les investigacions com a atomista declarat. De fet, havia fet força articles sobre col·loides i moviment brownià. En algun moment de 1910 canvia de parer. Si aquest canvi va venir motivat per la polèmica amb Millikan, no se sap. En qualsevol cas, els positivistes, machians, el van recolzar, perquè semblava posar en evidència que la cosa no estava tant clara com la presentaven alguns. En aquest cas la causa de la oposició era el caràcter metafísic dels àtoms: invisibles, inmesurables, intangibles. Per ells era una hipòtesi prescindible, innecessària. El representant més cèlebre del positivisme era l'austríac Ernst Mach.

Apèndixs

1.A L'aparició de la quantització

A principis de segle alguns físics van intentar lligar el misteri de la càrrega amb el misteri de la quantització. L'intent més celebrat el va fer Einstein el 1909, recuperant una deducció de Jeans de la llei del desplaçament. Einstein posa en relació les constants conegudes h , e , c , per a buscar una via de justificació de la quantització i la càrrega:

$$\alpha = \frac{e^2}{\hbar c 4\pi\epsilon_0} = \frac{1}{137,035}$$

Al cap i a la fi el problema és la interacció èter-matèria, i tant el problema de la càrrega com el de la radiació hi estan molt relacionats. I tot abans de les mesures de Millikan. Això abunda en el fet que Millikan no volia altra cosa que refinar mesures ja fetes, millorar el coneixement de les constants universals i la teoria establerta.

Es pot considerar la mesura de la càrrega de l'electró la primera quantització? O la primera és l'atomisme (com deia Schrödinger) [1.25]? Fixem-nos que seria experimental, no teòrica: aquesta quantització no prové de cap principi més general. I avui? Tenen alguna relació? Es justifica la quantització de la matèria? I de la càrrega?

1.B L'aïllament de l'electró (i de l'àtom)

Té sentit anomenar 'mesura absoluta' a una mesura que es basa en les hipòtesis de la teoria cinètica, com hem fet a la secció 1.3.3? És la mesura de Millikan més directa

¹³En relació amb això es pot consultar la pàgina del SLAC (National Accelerator Laboratory), on porten milions de microgotes estudiades a <https://www.slac.stanford.edu/exp/mps/FCS/FCS.htm>.

¹⁴Sobre aquesta polèmica i la posterior influència en els llibres de text es pot consultar [1.20].

que la que proporciona l'electròlisi? Com es mesuraria avui la massa d'un àtom?

En principi, l'experiment de Millikan aïlla la càrrega de l'electró. Però s'aïlla l'electró? Una gota amb càrrega e , té la càrrega distribuïda uniformement en la superfície? Si no, on és l'electró? És un únic electró? Està localitzat? El podríem trobar aïllat (sense gota)?

I pel que fa a la massa, es pot pesar un electró? Se n'ha mesurat la massa? Què és la massa de l'electró?

Què vol dir "veure" un electró en aquest context? En què consisteix un 'model' de l'electró? Es poden veure electrons? Es poden visualitzar?

És pertinent la crítica positivista de considerar els àtoms i els electrons una construcció metafísica? Són objectes de la natura com pedres, astres, o gotes d'aigua?

1.C Metàfores

Hem vist que al tombant de segle es considerava seriosament donar un fonament electromagnètic a la massa. Aquesta tendència, coincideix amb el fet que la indústria elèctrica està en plena expansió, de manera que es fan analogies elèctriques a tots els nivells (socials, filosòfiques, etc.). Anys abans, els energeticistes i l'auge del concepte d'energia també fan buscar explicacions energètiques i termodinàmiques per tots els fenòmens (es fa, inclús, termodinàmica social). Més enrera, en l'època newtonina, van ser els mecanismes els que s'aplicaven per entendre, no només la natura, sinó l'home (màquina) en particular.

Quina metàfora seria la vigent actualment? Quin és el substracte explicatiu de la física? La informació? Té això a veure amb la falta de visualització que ens imposa la teoria quàntica? O amb la omnipresència de la informàtica i les computadores?

Bibliografia

- [1.1] ANDERSON, D. *The Discovery of Electron. The Development of the Atomic Concept of Electricity*. Princeton: Van Nostrand Company, 1964.
- [1.2] ANDERSON, D. Resource Letter (ECAN-1) on the electronic charge and Avogadro's number. *American Journal of Physics* 34 (1966), 2–7.
- [1.3] BOHR, N. On the quantum theory of line spectra. *Det. Kgl. Danske Vidensk. Selsk. Matem.-Fysiske Meddelelser* 4 (1918), 1–36, 103–166.
- [1.4] BUCHWALD, J., AND WARWICK, A. *Histories of the Electron*. Cambridge (Mass.): MIT Press, 2001.
- [1.5] DAVIS, E., AND FALCONER, I. *J.J. Thomson and the discovery of the electron*. London: Taylor & Francis, 1997.
- [1.6] FALCONER, I. J.J. Thomson and the discovery of the electron. *Physics Education* 32 (1997), 226–231.
- [1.7] FRANKLIN, B. *Experimentos y observaciones sobre electricidad*. Madrid: Alianza, 1988.
- [1.8] GLASCOCK, M., AND SPARLIN, D. Thomson's e/m experiment revisited. *American Journal of Physics* 40 (1972), 1663–1668.

- [1.9] HEISENBERG, W. Über quantentheoretische Umdeutung kinematischer und mechanischer Beziehungen. *Zeitschrift für Physik* 33 (1925), 879–893. Reimprès a [1.10], 382–396. Traducció anglesa a [1.33], 261–276.
- [1.10] HEISENBERG, W. *Gesammelte Werke (Collected Works). Series A/Part I: Wissenschaftliche Originalarbeiten (Original Scientific Papers)*. Berlin: Springer-Verlag, 1985.
- [1.11] HOLTON, G. Subelectrons, pressupositions, and the Millikan-Ehrenhaft dispute. *Historical Studies in the Physical Sciences* 9 (1978), 161–224.
- [1.12] JAMMER, M. *The conceptual development of quantum mechanics*. New York: McGraw Hill, 1966.
- [1.13] KUHN, T. S. *La estructura de las revoluciones científicas*. México: Fondo de Cultura Económica, 2004. Primera versión española de 1971. Original en inglés de 1962 *The structure of scientific revolutions*.
- [1.14] MAXWELL, J. C. *Theory of heat*. New York: Dover, 2001. Original publicat el 1873.
- [1.15] MAXWELL, J. C. *A Treatise on Electricity and Magnetism*. Oxford: Oxford University Press, 2002. 2 vols. Original publicat el 1871.
- [1.16] MEHRA, J., AND RECHENBERG. *The Historical Development of Quantum Theory. Vol. 1 in 2 parts. The Quantum Theory of Planck, Einstein and Sommerfeld: Its Foundation and the Rise of Its Difficulties 1900-1925*. New York, Heidelberg, Berlin: Springer Verlag, 1982.
- [1.17] MILLIKAN, R. The isolation of an ion, a precision measurement of its charge, and the correction of Stokes law. *Physical Review* 32 (1911), 349–397.
- [1.18] NAVARRO, J. *El padre del electrón: J.J. Thomson*. Madrid: Nivola, 2006.
- [1.19] NAVARRO, J. *A History of the Electron: J.J. Thomson and G.P Thomson*. Cambridge: Cambridge University Press, 2012.
- [1.20] NIAZ, M. The Oil drop experiment: A rational reconstruction of the Millikan-Ehrenhaft controversy and its implications for chemistry textbooks. *Journal of research in science teaching* 37, 5 (2000), 480–508.
- [1.21] NYE, M. J. Gustave Le Bon's black light: A study in physics and philosophy in France at the turn of the century. *Historical Studies in the Physical Sciences* 4 (1974), 163–195.
- [1.22] O'HARA, J. George Johnstone Stoney, F.R.S., and the concept of the electron. *Notes and Records of the Royal Society of London* 29, 2 (1975), 265–276.
- [1.23] PELLÓN, I. *El atomismo en química*. Alicante: Publicaciones de la Universidad de Alicante, 2012.
- [1.24] SCHRÖDINGER, E. Quantisierung als Eigenwertproblem (Erste Mitteilung). *Annalen der Physik* 79 (1926), 361–376.

- [1.25] SCHRÖDINGER, E. ¿Qué es una partícula elemental? In *¿Qué es una ley de la naturaleza*, E. Schrödinger, Ed. México: Fondo de Cultura Económica, 1975, pp. 164–191.
- [1.26] SMITH, G. E. J.J. Thomson and the electron, 1897-1899. In *Histories of the Electron. The birth of microphysics*, J. Buchwald and A. Warwick, Eds. Cambridge (Mass.): MIT Press, 2001, pp. 21–76.
- [1.27] SÁNCHEZ RON, J. M. *Historia de la física cuántica I. El período fundacional 1880-1926*. Barcelona: Crítica, 2001.
- [1.28] STONEY, G. J. Of the ‘electron’ or atom of electricity. *Philosophical Magazine* 38 (1894), 418–420.
- [1.29] THOMSON, J. J. Cathode Rays. *Philosophical Magazine* 44 (1897), 293–316.
- [1.30] THOMSON, J. J. Cathode Rays. *Proceedings of the Royal Institution* 15 (1897), 419–432. Ponència llegida a la *Royal Institution* el 30 d’abril de 1897.
- [1.31] THOMSON, J. J. On the charge of electricity carried by the ions produced by Röntgen rays. *Philosophical Magazine* 46 (1898), 528–545.
- [1.32] THOMSON (LORD KELVIN), W. Nineteenth century clouds over the dynamical theory of heat and light. *Notices of the Proceedings at the Meetings of the members of the Royal Institution of Great Britain with abstracts of the discourses* 16 (1900), 363–397.
- [1.33] VAN DER WAERDEN, B. *Sources of Quantum Mechanics*. Amsterdam: North-Holland, 1967.

Capítol 2

Els quanta de llum

2.1 La llei de radiació de Planck

En aquesta primera part del capítol parlarem de termodinàmica de la radiació, del naixement de la física quàntica i dels elements d'energia de Planck. La bibliografia principal que hem fet anar es troba al final: [2.10, 2.11, 2.16, 2.18, 2.23, 2.26, 2.28, 2.39].

2.1.1 Calor radiant: la radiació del Sol

Si la calor –segons la teoria cinètica – és moviment de partícules, què és la calor radiant? El problema és el mateix que el de definir la temperatura de la radiació. Les fites de la història de la calor i la temperatura:

- Concepte de *calòric* de Lavoisier (1780's). Neix en el context de la calorimetria i la termometria. D'aquesta visió queda la terminologia de *capacitats calorífiques*, *calors latents*, etc.
- A finals del segle es fan molts experiments per investigar tant el pes del calòric com la seva conservació o inesgotabilitat. El més cèlebre és el del comte Rumford en la construcció de canons. També destaca l'escocès Joseph Black (explicació de la fusió de glaçons per fregament).
- La idea del calor com a moviment té molt a veure amb el naixement del principi de conservació de l'energia. Aquí cal esmentar els treballs i reflexions de Robert Mayer i les mesures de James Joule, ambdúes dels anys 1840's.
- L'establiment de la natura cinètica de la calor promou el desenvolupament de la *teoria cinètica* i de la *mecànica estadística*. La primera –precursora de la segona– consisteix en buscar explicació cinètica, amb moviment d'esferes dures de fenòmens tèrmics, en especial la temperatura i la pressió.

Tot això sembla reolzar la idea de què la calor no és més que moviment, però no tothom hi està d'acord. Hi ha els energeticistes, que neguen l'existència d'àtoms, per ells una entitat metafísica sense suport experimental, i que prefereixen fonamentar l'edifici de la física en la termodinàmica, la nova ciència de l'energia; o els positivistes, que neguen atribucions a la ciència per afirmar l'existència d'ens més enllà dels models metodològics i operacionals de què es fa qualsevol teoria.

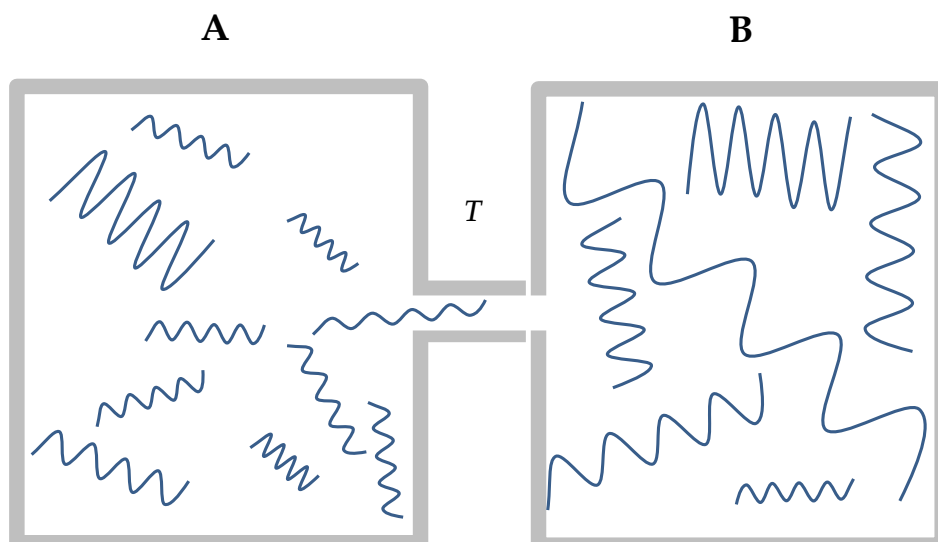


Figura 2.1: Dues cavitats de materials diferents A i B. Les connectem mitjançant una obertura on hi posem el filtre que vulguem.

Als anys 1890's es polaritza el que s'anomena calor radiant (Emil du Bois i Heinrich Rubens), identificant-la així amb les ones electromagnètiques recentment descobertes. El límit superior a què emeten els moviments moleculars són els infraroigs: per sota les ones de ràdio. Per tant el problema ara és definir la temperatura de la radiació electromagnètica en equilibri. Des de la segona meitat del s. XIX l'estudi de la radiació tèrmica d'un cos negre, que es la deguda al seu escalfament, venia sent objecte d'estudi. Molts dels primers interessats precisament volien analitzar la radiació que arribava des del Sol.

D'altra banda, els espectres atòmics s'interpretaven com la part visible, la manifestació més peculiar i distintiva, l'ànima de cada element. L'estudi de les descomposicions espectrals es remunta a principis del segle XIX, quan es va idear una tècnica per analitzar la radiació solar primer, i la de flames diverses després. A la dècada dels 1860's Gustav Kirchhoff –antecessor de Planck en la càtedra de Física Teòrica de la Universitat de Berlin– va portar a terme juntament amb Robert Bunsen una sèrie sistemàtica d'observacions dels espectres de molts materials.

Aquests espectres són discrets. La radiació tèrmica, en canvi, té un espectre continu. Kirchhoff, el 1859, havia formulat una llei que postulava l'existència de l'estat d'equilibri de la radiació, de manera que a partir d'aleshores ja es podia considerar la radiació com un sistema termodinàmic [2.13, 2.14]: la radiació té temperatura. Va fer anar:

- Conservació de les *forces vives* (conservació de l'energia).
- Teorema de Carnot (segon principi de la termodinàmica).

La idea bàsica subjacent de la demostració és que si tinguéssim dos cavitats amb radiació en equilibri amb materials diferents (A i B) (Fig. 2.1), i distribucions espectrals diferents (R_A i R_B) podríem, en posar-les en contacte, fer passar calor del més

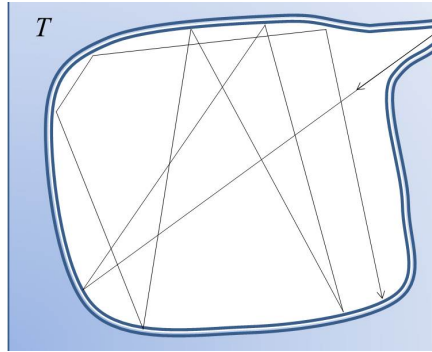


Figura 2.2: Una cavitat radiant: independentment del material de les parets, es pot considerar que tota la radiació incident en l'orifici és absorbida, doncs es pot despreciar el nombre de raigs que són reflexats en l'interior i surten sense ser absorbits en una de les múltiples reflexions.

fred al més calent si un d'ells té més densitat d'energia radiant que l'altre en un cert rang. Només caldria posar el filtre adequat. Kirchhoff –dèiem– va fer anar els 2 principis de la termodinàmica. Així va determinar la independència del quocient entre el poder emissiu d'un cos $e_c(\lambda, T)$ (energia de la radiació emesa per unitat de temps i de superfície, de longitud d'ona entre λ i $\lambda + d\lambda$; T és la temperatura) i el seu poder d'absorció $a_c(\lambda, T)$ (raó entre l'energia de la radiació absorbida i la de la incident, de longitud d'ona entre λ i $\lambda + d\lambda$) del tipus de material o de les característiques geomètriques del cos. O sigui, el que es coneix com *radiància espectral*:

$$\frac{e_c(\lambda, T)}{a_c(\lambda, T)} = \phi(\lambda, T).$$

La llei de Kirchhoff és important perquè és la primera caracterització de la radiació tèrmica: estableix la universalitat de la funció $\phi(\lambda, T)$. Kirchhoff també va ser qui va encunyar el terme cos negre, amb què es designa el cas límit pel qual

$$a_{cN}(\lambda, T) = 1,$$

o sigui, el cas ideal en què no es reflexa cap radiació i per tant tota l'energia incident es transforma en energia interna del material. En altres paraules, tota la radiació que surt del cos negre és radiació tèrmica. És per la universalitat postulada per Kirchhoff que la radiació tèrmica s'anomena generalment radiació de cos negre: la determinació de l'espectre d'aquest cas ideal equival a determinar la funció $\phi(\lambda, T)$, comú a tots els materials. De vegades també se l'anomena cavitat radiant, en bona part degut a la millora experimental que van introduir Otto Lummer i Wilhelm Wien el 1895. De fet, també es basava en una proposició de Kirchhoff segons la qual en tota cavitat tèrmicament aïllada amb regions absorbents i emissores arbitràries s'estableix el mateix tipus de radiació que en un cos negre. Això es pot entendre millor si imaginem una cavitat a la que es fa un petit orifici (Fig. 2.2). La radiació observada a través de l'orifici s'aproxima més a la d'un cos negre quan més petit sigui aquest, doncs és aleshores quan es podrà suposar que absorbeix tota la radiació que li arriba i no surt cap reflexió interna (les parets les hauran absorbit totes). De manera que la radiació que surti pel forat serà deguda únicament a la radiació emesa per les pròpies parets i dependrà de λ i de T .

2.1.2 La llei de radiació

Respecte a $\phi(\lambda, T)$ Kirchhoff només diu que tendeix a zero a temperatures baixes. L'escocès Balfour Stewart és un dels que mostrarà experimentalment la universalitat prescrita per Kirchhoff. En general, la seva detecció i mesura aniran millorant paulatinament en la segona meitat del segle XX.¹ i la revelació d'algunes característiques generals de la funció $\phi(\lambda, T)$ va guiar la seva determinació. Per exemple, el 1867, John Tyndall, a *Heat considered as a Mode of Motion*, explica el resultat de fer anar un prisma (sal gemma) i mesura la intensitat de la radiació amb una termopila. No és el primer: ja ho havien fet Leopoldo Nobili el 1830 i Macedonio Melloni el 1835. Igual que Kirchhoff, Tyndall estava molt interessat en la radiació solar. El 1880 André Crona (Montpellier) inventa l'*espectropiròmetre*, amb el qual compara la intensitat de diferents longituds d'ona de fonts desconegudes amb les del Sol i indica com fer gràfiques (però –crec– no les fa). El 1886 Samuel Langley (astrònom nordamericà) millora molt les mesures a l'infraroig (per sota $\lambda = 2,7 \mu\text{m}$). Dissenya un nou detector basat en el termòmetre de resistència (el *bolòmetre*). Veu que la distribució és asimètrica, que el màxim es desplaça amb T , i que per λ 's curtes la intensitat augmenta més.

El físic austríac Josef Stefan, el 1879, va mesurar la intensitat d'energia total E emesa per un cos negre [2.37], que després va ser deduïda teòricament per Ludwig Boltzmann, el 1884, bàsicament mitjançant la imposició del segon principi de la termodinàmica i la utilització del concepte de pressió de radiació. Per això avui aquesta llei es coneix com a llei de Stefan-Boltzmann:

$$E = \sigma T^4$$

(σ es una constant universal; avui el seu valor és $5,67 \cdot 10^{-8} \text{ watt/m}^2\text{K}^4$). Boltzmann relaciona la radiància espectral del cos negre, $\phi(\lambda, T)$, amb la densitat espectral d'energia radiant d'una cavitat, $\tilde{\rho}(\lambda, T)$:²

$$\tilde{\rho}(\lambda, T) = \frac{4\pi}{c} \phi(\lambda, T)$$

(c és la velocitat de la llum en el buit), de manera que

$$E = \frac{c}{4\pi} \int d\lambda \tilde{\rho}(\lambda, T).$$

A partir de 1893 Wilhelm Wien es proposa desenvolupar els treballs de Boltzmann. En vol extreure més conclusions. Idea processos on canvien λ i T (per exemple, compressions adiabàtiques). El mateix 1893 troba una nova restricció a la forma de l'espectre: cada longitud d'ona es desplaça amb la temperatura de forma que el producte entre un i l'altre roman constant. Pocs anys després es va començar a emprar l'expressió *llei del desplaçament* per aquest resultat, però la seva aplicació es va limitar al valor de λ corresponent al màxim de la intensitat emesa:

$$\lambda_{\text{màx}} T = \text{const.} [= 2,898 \text{ mm}\cdot\text{K}]. \quad (2.1)$$

Planck fou el primer que, en 1901, va escriure la llei del desplaçament de Wien en la forma equivalent:

¹Sobre aquesta història vegeu [2.11].

²Posem $\tilde{\rho}(\lambda, T)$ per distingir-la de la $\rho(\nu, T)$ que farem anar a continuació. En ser densitats no són la mateixa funció: $\tilde{\rho}(\lambda, T) \neq \rho(\nu, T)$ sinó $\tilde{\rho}(\lambda, T)d\lambda = \rho(\nu, T)d\nu$.

$$\rho(\nu, T) = \text{const.} \cdot \nu^3 f\left(\frac{T}{\nu}\right). \quad (2.2)$$

Per passar de (2.2) a (2.1) cal buscar el màxim de $\rho(\nu, T)d\nu$. D'aquesta llei també es van fer deduccions teòriques (alguna, obra del propi Wien), on s'empraven arguments de diferents disciplines, com la termodinàmica, l'electrodinàmica, etc.

Wien va ser qui va proposar el 1896 una de les primeres funcions espectrals de radiació (lleis que descriuen la densitat de radiació en funció, no només de la temperatura, sinó també de la freqüència) que va gaudir d'un èxit considerable [constants actualitzades]:

$$\rho(\nu, T) = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} h\nu e^{-\frac{h\nu}{k_B T}} \quad (2.3)$$

Aquesta llei de radiació va tenir un paper molt rellevant en algunes contribucions on els quanta d'energia aparegueren per primer cop. Tot i que a nivell experimental en general es va donar per vàlida, la deducció que n'havia ofert el propi Wien va suscitar algunes reaccions adverses, com per exemple la de Planck, qui en va qüestionar algunes suposicions. Salta a la vista l'analogia de la llei de radiació de Wien (2.3) amb la distribució de velocitats de Maxwell-Boltzmann.

Planck va iniciar la seva recerca en aquest àmbit el 1896. Max Planck (1855-1947) va interessar-se en el tema de la radiació per fonamentar el segon principi de la termodinàmica des d'un punt de vista electromagnètic. Havia estat un energeticista convençut, passant després a ser contrari a aquestes tesis, iniciant la mutació a partir del famós congrés de Lübeck de 1895.³ Inicialment, però, defugia l'estratègia de Boltzmann: no volia una prova probabilística del segon principi, sinó general.

Així doncs, el 1896 comença a treballar amb oscil·ladors carregats, que estarien repartits a les parets de qualsevol material. Aquests ressonadors s'esmoreeixen perquè emeten, no perquè dissipin. Això permet tractar el problema de forma conservativa. Aquests treballs de Planck estan totalment imbuïts de la filosofia electromagnètica de la natura que estan triomfant aquests anys. Entre 1897 i 1899 presenta cinc treballs sobre radiació: relaciona el moviment dels oscil·ladors amb la temperatura i, com hem dit abans, es fica en la polèmica Zermelo/Boltzmann sobre la recurrència dels sistemes mecànics i la impossibilitat de demostrar la irreversibilitat a partir de la mecànica. Boltzmann l'acusa de fer servir hipòtesi similars a les seves (caos molecular/radiació natural) i finalment Planck ho admet.

Però una de les contribucions més importants de Planck al camp de la radiació tèrmica no té a veure amb aquestes disputes. Va trobar la relació entre la distribució espectral $\rho(\nu, T)$ i l'energia mitjana d'un ressonador $\bar{u}(\nu, T)$, com ja hem comentat, element essencial en la seva teoria (1896-97). És:

$$\rho(\nu, T) = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \bar{u}(\nu, T). \quad (2.4)$$

Aquesta relació és independent del valor de $\bar{u}(\nu, T)$. Veurem que en la seva deducció de la llei de radiació el factor que acompanya a $\bar{u}(\nu, T)$ es va escapar inicialment de les urpes quàntiques, i amb el pas dels anys va simbolitzar la contradicció inherent a la incipient teoria, doncs la $\bar{u}(\nu, T)$ implica quantització, però el factor $8\pi\nu^2/c^3$ no. No serà fins el 1924 quan Bose n'ofereixi una deducció purament quàntica. Lord

³Sobre això vegeu [2.3, 2.9, 2.18].

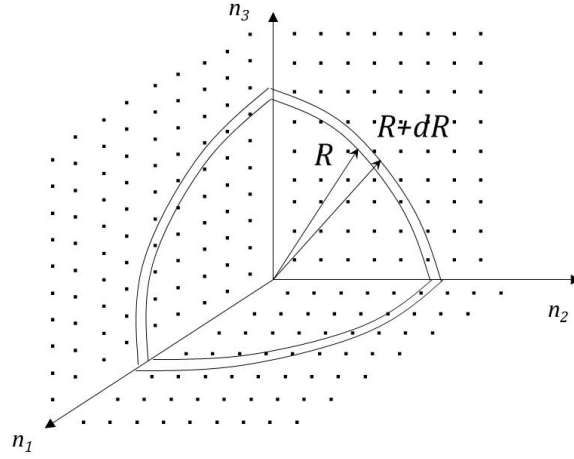


Figura 2.3: Nombre de modes propis en un cert interval de freqüències.

Rayleigh, expert mundial en teoria d'ones, l'havia deduït a principis del segle XX, considerant el nombre de modes propis en una cavitat en l'interval $(\nu, \nu + d\nu)$:

$$N(\nu)d\nu = \frac{8\pi\nu^2}{c^3}d\nu. \quad (2.5)$$

Clàssicament això es dedueix a partir de l'equació d'ones:

$$\vec{\nabla}^2 \vec{E} = \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} \quad (2.6)$$

($\vec{E}$ és el camp elèctric). Aleshores:

$$\sin(\vec{k} \cdot \vec{r} + \omega t + \phi),$$

amb

$$k_x^2 + k_y^2 + k_z^2 = \frac{\omega^2}{c^2}.$$

Les ones estacionàries s'han de fer zero als extrems de la cavitat, o sigui que la solució ha de ser del tipus:

$$\vec{E} = E_0 \sin \frac{n_1 \pi x}{L} \sin \frac{n_2 \pi y}{L} \sin \frac{n_3 \pi z}{L}.$$

Si ho substituïm a l'equació (2.6) ens queda la condició:

$$\left(\frac{n_1 \pi}{L}\right)^2 + \left(\frac{n_2 \pi}{L}\right)^2 + \left(\frac{n_3 \pi}{L}\right)^2 = \left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^2,$$

o sigui:

$$n_1^2 + n_2^2 + n_3^2 = \frac{4L^2}{\lambda^2}.$$

Si ens dibuixem els eixos per n_i (Fig. 2.3) ens queda que el nombre de solucions està en un octau d'esfera:

$$\frac{4}{3}\pi(n_1^2 + n_2^2 + n_3^2)^{3/2} \frac{1}{8} = \frac{8\pi L^3}{3\lambda^3} = \frac{8\pi L^3}{3c^3} \nu^3. \quad (2.7)$$

I finalment:

$$n(\nu) = \frac{dN}{d\nu} = \frac{8\pi L^3 \nu^2}{c^3},$$

que són el nombre de modes propis que hi ha en un interval $(\nu, \nu + d\nu)$ de volum L^3 . Rayleigh el va presentar afegint-li un factor exponencial per presentar, de pas, una altra llei de radiació que a freqüències altes (i/o baixes temperatures; o sigui, quan $h\nu/\kappa_B T \gg 1$) reproduïa, en la seva opinió, les mesures en els laboratoris:

$$\rho(\nu, T) = AT\nu^2 e^{-a\frac{\nu}{T}} \quad (h\nu/\kappa_B T \gg 1)$$

(A i a són constants). En l'altre límit, la llei corresponent s'obtenia a partir del teorema d'equipartició de l'energia entre els graus de llibertat del sistema ($\kappa_B T$ per cada mode propi de la cavitat, on κ_B és la constant universal de Boltzmann),

$$\rho(\nu, T) = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \kappa_B T \quad (h\nu/\kappa_B T \ll 1). \quad (2.8)$$

lleï que es coneix com llei de Rayleigh-Jeans, perquè James H. Jeans 1905 va corregir la versió original de Rayleigh, qui no havia dividit per 8 en la fórmula (2.7). A més, Jeans la va defensar a capa i espasa com la única correcta, gairebé fins 1910. La greu discrepància que presentava amb les observacions el va portar a qüestionar (i negar) que l'estat d'equilibri es donés de fet en els laboratoris. El 1913 va anunciar públicament la seva retractació.

2.1.2.1 La llei de Planck i els elements d'energia de Planck, 1900

El 1899 Planck presenta els resultats finals de la seva recerca. De (2.4) i de la relació termodinàmica:

$$\frac{\partial S}{\partial U} = \frac{1}{T} \quad (2.9)$$

dedueix que coneixent $S(U)$ es podrà conèixer tota la informació sobre els oscil·ladors, i en definitiva, $U(T)$, que és el que interessa. Abans, però, ha d'arreglar (2.9). Trobem la deducció a la traducció anglesa de la segona edició del seu llibre sobre radiació, de 1913 ([2.31], pp. 87-89). Escriu l'entropia com:⁴

$$S = V \int_0^\infty d\nu \varphi(\nu, \rho), \quad (2.10)$$

i l'energia:

$$E = V \int_0^\infty d\nu \rho(\nu).$$

⁴Mirar l'article de Planck de 1900. Crec que diu que no es pot calcular l'entropia total de la radiació però sí $S = \sum S_\nu$.

$\varphi(\nu, \rho)$ seria una mena d'entropia monocromàtica (per unitat de volum), i recordem que hem definit

$$\rho(\nu, T) = N(\nu) \bar{u}_\nu(\nu, T).$$

Planck calcula $\delta S = 0$ amb la lligadura $E = \text{const.}$ i obté la forma adient de la relació (2.9):

$$\frac{\partial \varphi}{\partial \rho} = \text{const.} \quad (2.11)$$

Recordem que el 1899 la llei de Wien era el principal candidat a ρ . A partir de (2.11) Planck n'obté l'entropia monocromàtica:

$$\varphi(\rho, \nu) = -\kappa_B \frac{\rho}{h\nu} \left(\ln \frac{\rho}{\nu^3} \frac{c^3}{8\pi h} - 1 \right) = -\frac{N(\nu) \kappa_B \bar{u}_\nu}{h\nu} \left[\ln \left(\frac{\bar{u}_\nu}{h\nu} \right) - 1 \right] \quad (2.12)$$

Ara cal justificar teòricament aquesta expressió. No n'obté una deducció, però sí una justificació nova. El març de 1900 la presenta i el seu pla de recerca ben bé podia haver acabat aquí. Però els experiments a l'infraroig de Otto Lummer i Ernst Pringsheim donen, a l'estiu, uns errors del 40 i 50 % en la llei de Wien. A l'octubre rectifica l'argument anterior (que no hem donat) i comença a buscar una justificació. No la trobarà fins que cometi el que ell mateix anomenarà un "acte de desesperació". A la tardor de 1900, per obtenir la nova llei, Planck agafa els dos extrems coneguts (Rayleigh-Jeans i Wien, infraroig i ultraviolat) i construeix [2.29]:

$$\rho(\nu, T) d\nu = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{k_B T}} - 1} d\nu. \quad (2.13)$$

Experimentalment, sembla ser que va millor fer anar lambdes, i per això al treball original trobem:

$$\rho(\lambda, T) d\lambda = \frac{c\lambda^{-5}}{e^{\frac{c}{\lambda T}} - 1} d\lambda.$$

Seguint el mateix procés que hem explicat, dedueix la nova entropia monocromàtica a partir de (2.11):

$$\begin{aligned} \varphi(\rho, \nu) &= \kappa_B N(\nu) \ln \left(\frac{\rho}{\nu^3} \frac{c^3}{8\pi} + 1 \right) + \kappa_B \frac{\rho}{h\nu} \ln \left(\frac{\nu^3}{\rho} \frac{8\pi h}{c^3} + 1 \right) = \\ &= \kappa_B N(\nu) \left\{ \ln \left(\frac{\bar{u}_\nu}{h\nu} + 1 \right) + \frac{\bar{u}_\nu}{h\nu} \ln \left(\frac{h\nu}{\bar{u}_\nu} + 1 \right) \right\}. \end{aligned} \quad (2.14)$$

I ara comença el problema de debò: cal deduir aquesta expressió [2.30]. És aquí on Planck recorre a la combinatòria de Boltzmann, cosa que no havia fet fins aleshores. El 14 de desembre de 1900 introdueix, en aquest context, la hipòtesi quàntica. Escriu:

$$S = \kappa_B \ln W,$$

cosa que –malgrat ser a la seva làpida– no havia arribat a escriure ni el propi Boltzmann. Si tenim N oscil·ladors de freqüència ν i energia total E_ν , l'entropia és la suma $S_\nu = NS$ i per tant:

$$S_\nu = \kappa_B \ln W(E_\nu, N), \quad (2.15)$$

on W és el nombre d'estats compatibles amb l'energia total considerada. Per calcular-los Planck imposa que:

$$E_\nu = P\epsilon, \quad (2.16)$$

on P és un nombre sencer molt gran. Es pregunta quantes complexions compatibles hi ha amb aquest estat? Quantes formes hi ha de repartir P elements iguals entre N oscil·ladors?

$$W = \frac{(N+P-1)!}{(P!(N-1)!)} \approx \frac{(N+P)^{(N+P)}}{(P^P N^N)}.$$

I per tant:

$$\ln W \approx (N+P) \ln(N+P) - P \ln P - N \ln N = N \left\{ \ln \left(1 + \frac{P}{N} \right) + \frac{P}{N} \ln \left(1 + \frac{N}{P} \right) \right\}.$$

Com de (2.16)

$$P = \frac{E_\nu}{\epsilon} = \frac{N \bar{u}_\nu}{\epsilon},$$

aleshores:

$$\ln W = N \left\{ \ln \left(1 + \frac{\bar{u}_\nu}{\epsilon} \right) + \frac{\bar{u}_\nu}{\epsilon} \ln \left(1 + \frac{\epsilon}{\bar{u}_\nu} \right) \right\}.$$

D'aquí es dedueix l'entropia que porta a la llei de radiació (2.14), sempre que s'identifiqui ϵ amb $h\nu$:

$$E_\nu = P h \nu.$$

Planck aporta algun argument per a poder-ho fer: la llei del desplaçament (2.2) ja indica que S ha de ser funció de E/ν i no de E . De manera que fa la hipòtesi que els ressonadors emeten o absorbeixen en múltiples de $h\nu$. Fixem-nos que no es quantitza la radiació.

En l'article, però, Planck no comenta massa cosa en relació a això. Tampoc en relació a haver claudicat davant la teoria cinètica. És important remarcar que no sembla que Planck tingués cap consciència de fer res revolucionari. Així ho reconeixia ell mateix en les seves memòries; de fet, Kuhn creu que no se li ha d'atribuir la quantització a ell, sinó a Einstein i Ehrenfest [2.18]; ho veurem en el següent capítol. El premi Nobel de 1918 li dónen "in recognition of the services he rendered to the advancement of Physics by his discovery of energy quanta". Per ell, evidentment, que l'energia fós discreta era un problema, però pensava que ja es trobaria trobarien una manera de deduir la llei de distribució bona sense aquest dispositiu especial.

En relació a les constants que apareixen a la llei i al que hem vist en les sessions anteriors, és important veure que

$$\kappa_B = R/N_A,$$

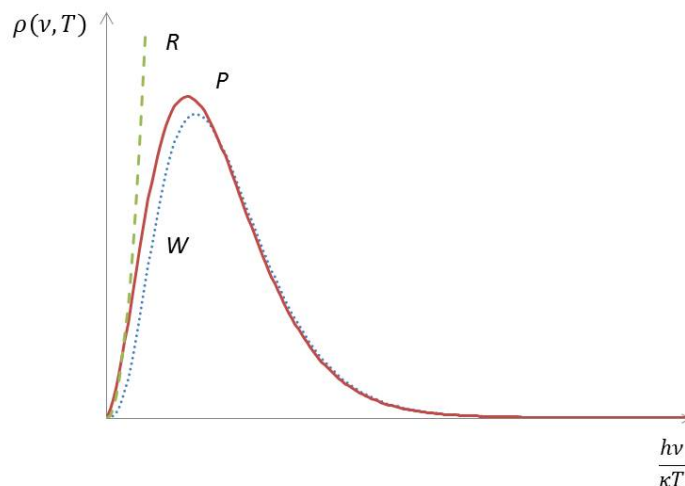


Figura 2.4: Lleis de radiació de Planck (P), Wien (W) i Rayleigh (R).

on κ_B és la constant de Boltzmann, R la constant dels gasos, i N_A el nombre d'Avogadro. O sigui, que apareix una nova manera de fer una estimació sobre el nombre d'Avogadro que prové de la nova fórmula de l'entropia que va escriure Planck (2.15) i va idear Boltzmann. L'estudi de la radiació proporciona valors molt semblants als coneguts. Els treballs de Planck també permeten calcular e :

$$4,69 \cdot 10^{10} \text{ statCoul.}$$

(Els *statcoulombs* eren una unitat típica a l'època, que trobem també en articles de Thomson i Millikan. Pertany al sistema cegesimal i 1 Coulomb equival a 2997924580 statcoulombs $\approx 3 \cdot 10^9$ statC). Ho treu partir dels càlculs que s'havien fet amb electròlisi. Als *Vorlesungen* li'n diu “elementary quantity of electricity, free charge of a monovalent ion, or electron” [2.31]. Planck defensa la seva teoria amb el bon resultat obtingut en la determinació d'aquestes constants. Això sí, n'hi ha una de nova, que poc a poc anirà prenent importància i es convertirà en la representant del món atòmic: h .

2.1.3 Anàlisi

- Quin podem considerar que és l'experiment crucial en aquest cas? Notem que l'ordre dels esdeveniments en aquest cas és l'invers: no hi ha teories en conflicte. És Planck un revolucionari?
- Com es mesura cadascuna de les λ 's? Amb el mateix dispositiu? I amb els mètodes moderns (semiconductors), es mesuren igual?
- Està justificat que els seus col·legues no fessin gaire cas a la hipòtesi quàntica? Es pot considerar l'origen de la física quàntica? Està suficientment justificada la demostració que Planck presenta el 1900?

- Què és el que es quantitza?

2.2 L'efecte fotoelèctric

Per a començar, ens centrarem en l'article d'Einstein de 1905 sobre els quanta de llum; deixarem pel final la història experimental de l'efecte, que arrenca els anys 80 del segle passat.

2.2.1 Reaccions a la llei de Planck

Gairebé no hi ha reaccions a la hipòtesi quàntica de Planck. La llei sí es comença a donar per vàlida paulatinament perquè les mesures la van anar confirmant, però gairebé no es parla de la deducció. Els primers en assenyalar que hi ha un punt delicat són els joves Albert Einstein (1879-1955) i Paul Ehrenfest (1880-1933), de manera independent, el 1906 [2.4, 2.8]. Ambdós venen a dir que amb una argumentació estrictament clàssica difícilment es podria haver arribat a la llei de Planck. Una altra qüestió és si hi ha alternatives a la quantització. Queda establerta la *suficiència* de la quantització. En els anys següents es discutirà la seva *necessitat* [2.5, 2.22, 2.27]. Abans de tot això, però, Einstein va proposar una altra hipòtesi quàntica, sense ser conscient de la que Planck havia formulat.

2.2.1.1 Els quanta d'energia d'Einstein

En Einstein, l'interès per la radiació del cos negre va sorgir en el transcurs de les seves investigacions sobre mecànica estadística, i en particular sobre la possibilitat d'estudiar les fluctuacions de l'energia en l'equilibri tèrmic [2.18, 2.26]. En l'últim article de la seva tríada sobre estadística apareix una deducció de la llei del desplaçament [2.6]. Abans, mai no s'havia dedicat a la radiació, i per tant el seu article de 1905 no s'ha d'entendre com una reacció als treballs de Planck, sinó com una continuació de la seva mecànica estadística. Es titula “Sobre un punt de vista heurístic relatiu a la producció i transformació de la llum”, i es va publicar a *Annalen der Physik* el 1905 [2.7]. Aquest any es coneix com l'*annus mirabilis* d'Einstein perquè, a més, va publicar els articles sobre relativitat especial i el moviment brownià [2.34].

A continuació, esbossarem uns comentaris sobre l'article. “Heurístic”, significa “que serveix per a descobrir o inventar” (DGC). És a dir, no es tracta d'una proposta de teoria reeixida, sinó d'una mena de guia, d'idea que pugui servir per guiar futures investigacions. Per apartats:

- *Introducció.* La motivació confessa d'Einstein és l'asimetria existent entre la constitució de la matèria i de la radiació. En matèria es fa una suma discreta dels estats individuals dels “àtoms i electrons”. En electromagnetisme es fan anar variables contínues, infinites. Aquestes s'han mostrat adients en fenòmens purament òptics: difracció, interferència, refracció o reflexió. Però no cal oblidar que són variables macroscòpiques, que es refereixen a valors mitjos temporals i no a valors instantanis. Einstein planteja que podrien portar a contradiccions amb l'experiència si s'apliquen a fenòmens d'absorció i emissió de llum. En aquest article argumentarà i mostrarà que de vegades la llum es pot tractar com si estigués constituïda de “quàntums d'energia localitzats en punts de l'espai; aquests quàntums són mòbils, no poden dividir-se i només poden ser

absorbits o generats com un tot” ([2.34], p. 57). Així es pot entendre fàcilment la fotolumiscència, la generació de raigs catòdics per llum ultraviolada (efecte fotoelèctric), i altres fenòmens on està involucrada l’absorció o emissió de llum per part de la matèria.

- §1. *Sobre una dificultat que afecta la teoria de la «radiació de cos negre».* En aquest apartat, Einstein fa una lleugera menció a la llei de Planck. Diu que Planck ha trobat la relació ($\bar{E}_\nu$ és l’energia mitjana d’un oscil·lador de freqüència ν , $\rho(\nu, T)$ la densitat espectral de radiació, c la velocitat de la llum):

$$\bar{E}_\nu = \frac{c^3}{8\pi\nu^2} \rho(\nu, T)$$

i afirma que la llei de radiació clàssica –ell no li’n diu així– no concorda amb l’experiència. L’energia mitjana $\bar{E}_\nu$ seria, en aquest cas:⁵

$$\bar{E}_\nu = \frac{R}{N} T. \quad (2.17)$$

I per tant la llei de radiació corresponent és:

$$\rho(\nu, T) = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \frac{R}{N} T.$$

Com aquesta llei porta a divergències,

$$\int_0^\infty \rho(\nu, T) d\nu = \infty,$$

“No es pot parlar d’una distribució determinada de l’energia entre l’èter i la matèria” ([2.34], p. 60). Queda doncs plantejat el problema de la interacció radiació-matèria i la possibilitat que hi hagi un estat d’equilibri. Esinettin és considerat el primer en denunciar aquesta fallada clàssica, que Ehrenfest va batejar, el 1911, com a *catàstrofe ultraviolada* [2.5].

- §2. *Sobre la determinació dels quàntums elementals segons Planck.* Amb “quàntums elementals” Einstein es refereix aquí als àtoms. En aquest apartat sí surt la llei de radiació de Planck: “...la determinació de Planck dels quàntums elementals és, en certa manera, independent de la teoria de la «radiació de cos negre» establerta per ell mateix. Entenc que amb la fórmula ja n’hi ha prou. Fent anar la llei “desenvolupada a partir de la teoria dels electrons i la teoria de Maxwell” (llei de Rayleigh-Jeans) també es pot determinar el nombre d’Avogadro. Si la llei de Planck és:

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

i la comparem, en el rang $\beta \nu / T$ amb (2.17), podem escriure:

$$\frac{R}{N} \frac{8\pi}{c^3} = \frac{\alpha}{\beta}.$$

⁵ R és la constant dels gasos, N el nombre d’Avogadro i R/N la constant de Boltzmann.

D'aquí es pot calcular el nombre d'Avogadro a partir de les mesures de radiació en l'infraroig (es coneixen α i β). En conseqüència, la teoria de Planck no es pot defensar amb l'argument de la determinació precisa del nombre d'Avogadro (N) per què això es pot fer amb la llei de Rayleigh-Jeans. O sigui, mesurant només en un rang.

- §3. *Sobre l'entropia de la radiació.* Einstein fa la hipòtesi (2.10) sobre l'entropia, admetent que és arbitrària i que només es podrà sostenir fins que els experiments obliguin a abandonar-la. Dedueix, com Planck (2.11):

$$\frac{\partial \varphi}{\partial \rho} = \frac{1}{T},$$

i d'aquesta manera pot relacionar l'entropia i la llei de distribució.

- §4. *Llei límit per a l'entropia de radiació monocromàtica de baixa densitat de radiació.* Ara Einstein se'n va al rang en què la llei de radiació de Wien (2.3) s'ha demostrat vàlida. Totes les conclusions que venen a continuació només valen en aquest rang ($\alpha\nu/T \gg 1$; ell li'n diu baixes densitats). Comença deduint-ne l'entropia monocromàtica com havia fet Planck (2.12):

$$S_\nu = V \varphi(\rho, \nu) d\nu = -\frac{\rho}{\beta\nu} \left\{ \ln \frac{\rho}{\alpha\nu^3} - 1 \right\} = -\frac{E}{\beta\nu} \left\{ \ln \frac{E}{\alpha\nu^3 V d\nu} - 1 \right\}, \quad (2.18)$$

on ha fet anar que

$$E = \rho V d\nu$$

és l'energia de radiació d'aquesta freqüència. Einstein es fixa en la dependència respecte el volum:

$$S - S_0 = \frac{E}{\beta\nu} \ln \frac{V}{V_0}. \quad (2.19)$$

I diu: "L'entropia d'una radiació monocromàtica de densitat prou petita varia respecte del volum segons la mateixa llei que l'entropia d'un gas ideal o d'una solució diluïda." I a continuació passa a interpretar-ho a la llum del principi introduït per Boltzmann: "...l'entropia d'un sistema és una funció de la probabilitat de seu estat."

- §5. *Investigació teórico-molecular de la dependència respecte del volum de l'entropia de gasos i solucions diluïdes.* Aquesta secció vé a ser una deducció del principi de Boltzmann. Si l'entropia és extensiva, la probabilitat és multiplicativa (W és una probabilitat relativa):

$$S - S_0 = \frac{R}{N} \ln W.$$

Einstein considera un gas ideal: punts mòbils que es mouen lliurement en V_0 i es pregunta quina és la probabilitat de trobar-los en el subvolum V . Segons el que ha dit:

$$S - S_0 = \frac{R}{N} \ln \frac{V}{V_0}, \quad (2.20)$$

i fa notar que no ha fet cap suposició de les lleis que regeixen el moviment de les molècules.

- §6. *Interpretació segons el principi de Boltzmann de l'expressió de la dependència de l'entropia de la radiació monocromàtica respecte del volum.* Comparant les dues expressions (2.19) i (2.20) conclou: Si una radiació monocromàtica de freqüència ν i energia E està confinada (entre parets reflectores) dins el volum V_0 , aleshores la probabilitat que tota l'energia de la radiació es trobi en un instant de temps escollit a l'atzar en un volum parcial V del volum V_0 és:

$$W = \left(\frac{V}{V_0} \right)^{\frac{N}{R} \frac{E}{\beta \nu}}.$$

O sigui: “la radiació monocromàtica de baixa densitat (dins de l'àmbit de validesa de la fórmula de radiació de Wien) es comporta termodinàmicament com si estigués formada per quàntums d'energia independents els uns dels altres i que valen $R\beta/N$ ”. Einstein ha establert una analogia formal entre la radiació i un gas ideal. Calcula l'energia cinètica mitjana d'aquests quàntums i obté que és el doble de la de les partícules d'un gas ideal:

$$3 \frac{R}{N} T.$$

- §7. *Sobre la regla de Stokes (luminescència).* Si s'irradia un cos amb una freqüència ν_I sempre reemet amb una altra freqüència ν_E que compleix $\nu_E < \nu_I$. Aquesta relació no s'entenia perquè es feien anar balanços d'energia i l'energia depèn de l'amplitud, no de la freqüència. Això no vol dir, però, que es considerés un problema molt greu de la teoria electromagnètica. Einstein proposa interpretar-ho amb quàntums que s'absorbeixen i produeixen per algun procés intern. Admet, però, que és una hipòtesi addicional a la dels quàntums: cal que siguin processos de 1 a 1, perquè sinó, es podria violar la regla de Stokes. De fet, hi ha fallades d'aquesta llei que hi podrien estar relacionades: quan hi ha molta intensitat. Einstein no pensa en partícules, sinó en paquets d'energia.
- §8. *Sobre la producció de raigs catòdics mitjançant la il·luminació de cossos sòlids.* Dit d'una altra manera: l'efecte fotoelèctric. L'energia cinètica que adquireix un electró és:

$$\frac{R}{N} \beta \nu - P,$$

on P és el treball característic necessari per a que un electró abandoni el sòlid. Si Π és el potencial positiu del material que va perdent electrons, arribarà un moment quan:

$$\Pi e = \frac{R}{N} \beta \nu - P, \quad (2.21)$$

i ja no s'arrancaran més electrons. Aquesta llei, igual que la de Stokes, també pot fallar per un excés d'intensitat.

Einstein no comenta els treballs de Hertz, que és qui va descobrir aquest efecte, però sí cita Lenard. Segons Einstein el que aquest havia trobat concorda amb la seva llei (2.21), que es coneixerà com a llei d'Einstein. Per acabar, també es refereix a la “luminescència catòdica”, que es pot entendre com el procés invers.

- §9. *Sobre la ionització dels gasos mitjançant llum ultraviolada.* Aquest fenomen va ser observat per Lenard i Stark, el 1902. Segons la hipòtesi d'Einstein és trivial entendre perquè els infrarojos no ionitzen els gasos, cosa que abans no s'entenia. Igual que en els casos anteriors, l'explicació d'Einstein val només si els processos són un a un. Presenta unes cotes de ionització de l'aire que coincideixen força bé amb les dades de Stark.

2.2.1.2 Recepció

En general, l'article dels quanta va ser rebut amb escepticisme. En general, no es va entendre massa perquè els físics no estaven molt posats en física estadística. I a mesura que Einstein es va anar fent conegut –sobretot pels articles de relativitat– es va anar bandejant aquesta contribució. El 1906, Einstein va fer un altre article sobre els quanta on senyalava un fet que li havia passat desapercebut: Planck ja havia quantitzat l'energia abans que ell. El mateix any va acabar un article que es va publicar el 1907, on presenta l'avui anomenat model d'Einstein, que modelitza un cristall com fet de $3N$ oscil·ladors harmònics amb la mateixa freqüència [2.32]. En aquest cas, Einstein quantitza l'energia dels oscil·ladors, és a dir, aplica una quantització més semblant a la de Planck.

Per veure un exemple de la freda rebuda que va tenir aquesta contribució d'Einstein, podem comentar el discurs que va pronunciar Planck en la cerimònia d'incorporació d'Einstein a l'*Acadèmica Prussiana* el 1910, lloa els seus assoliments en relativitat i d'altres, però presenta el tema dels quanta com una distracció. No l'aplicació posterior que el propi Einstein va fer-ne al càlcul de les calors específiques dels sòlids, on la quantització és de l'energia dels oscil·ladors (:

La seva intervenció en altres qüestions actualment de gran interès s'ha evidenciat molt més transcendental per a la física aplicada. Així, sobretot, ell va ser el primer en mostrar la importància de la hipòtesi quàntica també per a l'energia dels moviments atòmics i moleculars, deduint d'aquesta hipòtesi una fórmula per a la calor específica dels sòlids que, si bé després no es va verificar en tots els seus detalls, sí indica els fonaments per als desenvolupaments futurs de la nova cinètica atomística. També ha posat en relació la hipòtesi quàntica amb els efectes fotoquímics i fotoelèctrics, establint noves i interessants expressions verificables experimentalment, i ha estat un dels primers en assenyalar l'estret vincle que hi ha entre les constants elàstiques i les de les freqüències pròpies òptiques dels cristalls.

En resum, es pot dir que gairebé no hi ha un d'entre els problemes importants, tant abundants en la física moderna, sobre el qual Einstein no hagi pres una posició digne d'atenció. Que en les seves especulacions, en alguna ocasió, també hagi errat l'objectiu, com per exemple en la seva hipòtesi dels quanta de llum, no se li hauria de tenir en compte; i és que, sense assumir riscos alguna vegada, tampoc no es poden introduir novetats genuïnes ni en la ciència natural més exacta.

Abans d'aquesta data, Einstein encara havia aportat nova llum sobre els quanta: el 1909 havia insinuat, per primer cop, la possible natura dual d'aquesta, doncs estudiant les fluctuacions en va deduir la convivència de propietats corpusculars i ondulatòries (*cfr.* capítol 4).

Ara bé, quan a principis dels anys 1920 es recupera la hipòtesi dels quanta d'Einstein i passen a ser admesos i inclosos en la nova Mecànica Quàntica, Einstein va seguir considerant que la seva hipòtesi heurística no havia acabat de cristal·litzar en un coneixement sòlid. En una carta escrita al seu amic Michelle Besso el desembre de 1951, li deia [2.35]:

Cinquanta anys d'especulació conscient no m'han donat resposta a la pregunta: què són els quanta de llum? Certament avui dia qualsevol lumbres creu saber-ho, però s'equivoca.

2.2.2 L'efecte fotoelèctric

El 1887 Hertz descobreix l'efecte fotoelèctric gairebé al mateix temps que les ones electromagnètiques [2.43]. El va descobrir per accident, estudiant descàrregues entre superfícies metàl·liques. Va anar acotant la font d'unes guspies que apareixien fins que va veure que la causant era la llum. El 1888 Wilhelm Hallwachs, a Alemanya, observa arrel d'aquest efecte que els metalls es queden carregats positivament, i l'any següent J.J. Thomson observa el mateix i proposa que aquest efecte consisteixi en què saltin *corpuscles*. De fet, el que va veure Thomson és que en aquest efecte els corpuscles tenen igual e/m . Poc després afegirà que la càrrega és la mateixa que la que porta l'àtom d'hidrogen en les solucions d'hidròlisi (aleshores al Cavendish ja s'han començat a fer experiments amb cambres de boira).

Sembla que Einstein tenia coneixement dels experiments de l'alemany Philip Lenard de 1901 i 1902. En una carta a Mileva del 28 de Maig llegim: "Acabo de llegir un article meravellós sobre la producció de raigs catòdics per llum ultraviolada". Segurament es tracta de "Producció de raigs catòdics amb llum ultraviolada", de 1900 [2.19]. Lenard comprova que la corrent no depèn del gas que hi ha al tub ni de l'existència de quanta d'electricitat.⁶ A l'article de 1905 Einstein cita, però, un article posterior, "Sobre l'efecte fotoelèctric" [2.20], on Lenard explica que la velocitat màxima amb que surten els electrons quan la superfície d'un metall és il·luminada amb llum ultraviolada no depèn de la intensitat de la llum. Se sap inclús que Einstein va intercanviar algunes cartes amb Lenard al voltant de 1905 demanant-li, per exemple, separates d'articles.

Els anys 1909-1910 a Cambridge intensifiquen els estudis sobre l'efecte, però no són concloents. Els fa A. H. Hughes, l'últim estudiant de Thomson. Quan Jeans fa pública la seva *conversió* a la teoria quàntica, dona la fórmula d'Einstein per feta, presentant-la com un argument a favor. Però el cert és que la opinió estava dividida, perquè la fórmula (2.21) admetia explicacions diferents de la d'Einstein. Explicacions no quàntiques de l'efecte fotoelèctric entre 1910 i 1913 n'hi ha unes quantes [2.38]: Richardson, Lorentz, Thomson, Sommerfeld. En molts casos la intenció és fer supèrflua la hipòtesi d'Einstein, però no ho aconsegueixen.

El 1915 Millikan, a Chicago, ja porta anys estudiant aquest efecte. Usa llum visible: un grup de línies del mercuri. Fa anar metalls alcalins de blanc, doncs són més fotosensibles (fins a $0,6 \mu\text{m}$). El més d'abril de 1914 i 1915 informa dels seus

⁶Vegeu, a aquest respecte, l'article de Wheaton [2.42].

experiments a les trobades de l'*American Physical Society*. El 1916 publica el primer article llarg on diu [2.25]: “Planck’s h has been photoelectrically determined with a precision of about 0.5% and is found to have a value $h = 6,57 \cdot 10^{-27}$ ”. L'article comença així:

Einstein’s photoelectric equation for the maximum energy of emission of a negative electron under the influence of ultra-violet light, namely, (...) cannot in my judgement be looked upon at present as resting upon any sort of a satisfactory theoretical foundation. Its credentials are thus far purely empirical...

Una cosa semblant va passar, també als Estats Units, amb la *lleï de Duane-Hunt*, que també *confirma* la fórmula d'Einstein: a Harvard, William Duane i el seu assistent Franklin Hunt veuen que els raigs X creats a partir de fer incidir raigs catòdics en un blanc tenen un límit superior precís per $eV = h\nu$. Obtenen així un valor per $h = 6,39 \cdot 10^{-27}$. Però Duane i Hunt no citen Einstein en tot l'article.

Segons va dir el mateix Millikan en el 70 aniversari d'Einstein va estar treballant en l'efecte fotoelèctric més de 10 anys. Contra la seva voluntat va veure que, efectivament, la lleï d'Einstein es complia. En el segon article, de 1916, llegim [2.24]:

Quantum theory was not originally developed for the sake of interpreting photoelectric phenomena. It was solely a theory as to the mechanism of absorption and emission of electromagnetic waves by resonators of atomic or subatomic dimensions. It had nothing whatever to say about the energy...

It was in 1905 that Einstein made the first coupling of photo effects and with any form of quantum theory by bringing forward the bold, not to say reckless, hypotheses of an electromagnetic light corpuscle of energy $h\nu$, which energy was transferred upon absorption to an electron. This hypothesis may well be called reckless first because an electromagnetic disturbance which remains localized in space seems a violation of the very conception of an electromagnetic disturbance, and second because it flies in the face of thoroughly established facts of interference. The hypothesis was made solely because it furnished a ready explanation of one of the most remarkable facts brought to light by recent investigations, viz., that the energy with which an electron is thrown out of a metal by ultra-violet light or X-rays is independent of the intensity of the light while it depends on its frequency.

Veïem doncs que el 1916 la hipòtesi dels quanta encara no era ben vista ni tan sols per l'experimental que va apuntalar la validesa de la lleï de l'efecte fotoelèctric que se'n dedueïa. En atorgar-li el premi Nobel el 1921 a Einstein es va esmentar el descobriment d'aquesta lleï, però es va deixar de banda la seva deducció teòrica. Justifiquen el premi “...for his services to Theoretical Physics, and especially for his discovery of the law of the photoelectric effect”.

2.2.3 Anàlisi

- És justificada la opinió de Planck o Millikan respecte la hipòtesi d'Einstein? Es pot deduir la constitució atòmica de la llum a partir de l'efecte fotoelèctric?

- Quina importància té el rang en què Einstein ha deduit la llei? Recordem que ell fa servir la llei de radiació de Wien, vàlida només a densitats baixes, a la regió ultraviolada.
- Què vol dir “termodinàmicament parlant”? Quin sentit fer la comparació d’entropies a volums diferents però energie iguals? És això un estat d’equilibri?
- Fins a quin punt els quanta d’energia es comporten com a partícules? Són els actuals fotons? Tenen moment?

Apèndixs

2.A Nombre de modes propis

Hem vist com es calculen el nombre de modes propis amb freqüència entre ν i $\nu + d\nu$,

$$N(\nu)d\nu = \frac{8\pi\nu^2}{c^3}d\nu,$$

de manera clàssica, ondulatoria (secció 2.1.2). Com es calcula quànticament? El primer que ho farà (quànticament) serà Bose, el 1924 [2.2]. Cal anar a l’espai fàsic i quantitzar-lo amb cel·les h^3 . Segons això, en una esfera de radi p hi haurà:

$$\frac{4}{3} \frac{\pi p^3}{h^3} \quad (2.22)$$

estats per unitat de volum. I la densitat d’estats de moment serà:

$$N(p)dp = 4\pi p^2 dp.$$

Per arribar a (2.5) només cal recordar que $\epsilon = h\nu$. Notem, però, que al fer anar (2.22) i tractar $N(p)$ com una funció *ben comportada* hem fet el pas al continu.

2.B El concepte de fotó

El nom de *fotó* és molt posterior als esdeveniments relatats en aquest capítol: data de 1926, i qui va proposar el nom va ser Gilbert N. Lewis [2.17, 2.21]. El concepte, però, és fonedís, com podem comprovar en un article de R. Kidd i d’altres on qüestionen la seva vigència, el seu ús, ja a finals dels anys 90 [2.12]; també la resposta de M.G. Raymer [2.33]. I recordem també la opinió d’Einstein als anys 50 (secció 2.2.1.2). També es troben intents molt posteriors als anys 20 de donar explicacions de l’efecte fotoelèctric sense quanta de llum, com explica Roger H. Stuewer [2.38]. Però, els quanta de llum d’Einstein són els fotons actuals? Què és un fotó? És una partícula? Què és una partícula?

2.C Temperatura de la radiació

Què és la temperatura? Podem intentar definir-la partir de la teoria cinètica i la mecànica estadística, no de la termodinàmica? Per començar, cal veure que ambdúes vies no tenen res a veure. Però, a més, què és la temperatura de la radiació? Poden tenir temperatura les ones electromagnètiques? I les molècules?

2.D Hipòtesis sobre la dependència de l'entropia

Planck i Einstein donen per sentat que $S = \sum_v S_v$. És això evident? Es pot justificar, té sentit físic? Einstein dedueix, a partir d'aquí, que la dependència de l'entropia amb el volum és com la del gas ideal, i això és el que li porta als quanta de llum. Quin seria l'anàleg per la matèria? N'hi ha?

2.E Hipòtesis quàntiques

Cal tenir present la diferència entre les hipòtesis quàntiques de Planck i Einstein i la seva relació amb la quantització avui establerta. El primer només quantitza l'energia dels ressonadors (*elements d'energia*). El segon l'energia de la radiació (*quanta de d'energia*) [2.32].

Què passa si fem anar el procediment de Planck amb la llei de Wien? Recordem que l'entropia monocromàtica és (2.12). En el cas de Wien serà:

$$\phi(\nu, T) = -N\kappa_B \frac{\bar{u}}{h\nu} \left\{ \ln \frac{\bar{u}}{h\nu} - 1 \right\},$$

que en termes de $E_T = P\epsilon$ queda:

$$\phi(\nu, T) = -P\kappa_B \left\{ \ln \frac{P}{N} - 1 \right\} = \kappa_B \left\{ \ln \left(\frac{N}{P} \right)^P + P \right\} = \kappa_B \ln \frac{N^P}{P^P e^{-P}} = \kappa_B \ln \frac{N^P}{P!}. \quad (2.23)$$

Com hi podem arribar mitjançant la combinatòria? Si considerem només una freqüència, tenim P_ν quanta i N_ν ressonadors, per tant:

$$W_\nu = \frac{N^P}{P!},$$

o sigui, com si tinguéssim N llocs i P partícules. Té sentit? Si tenim baixa densitat de radiació això implica que hi ha pocs quanta per ressonadors. Si només n'hi hagués un, el factor $P!$ seria exacte.

D'altra banda, es pot seguir el mateix procediment d'Einstein fent anar la llei de Planck? Cal estudiar la dependència de l'entropia corresponent (2.14) amb el volum ($E = \rho V d\nu$):

$$\begin{aligned} S_\nu &= \kappa_B N(\nu) \ln \left(\frac{\rho}{\nu^3} \frac{c^3}{8\pi} + 1 \right) + \kappa_B \frac{\rho}{h\nu} \ln \left(\frac{\nu^3}{\rho} \frac{8\pi h}{c^3} + 1 \right) = \\ &= \kappa_B N(\nu) \ln \left(\frac{E}{V\nu^3 d\nu} \frac{c^3}{8\pi} + 1 \right) + \kappa_B \frac{E}{Vh\nu d\nu} \ln \left(\frac{V\nu^3 d\nu}{E} \frac{8\pi h}{c^3} + 1 \right). \end{aligned} \quad (2.24)$$

Ja es veu que aquesta expressió, a diferència de (2.18), no permet fer analogies amb gasos, doncs la dependència amb el volum no és, ni molt menys, senzilla.

Bibliografia

- [2.1] BECK, A. *The collected papers of Albert Einstein, vol. 2. The Swiss years: Writings, 1900-1909*. Princeton: Princeton University Press, 1989.
- [2.2] BOSE, S. N. Plancks Gesetz und Lichtquantenhypothese. *Zeitschrift für Physik* 26 (1924), 178–181. Versió anglesa a [2.41].
- [2.3] DARRIGOL, O. *From c-numbers to q-numbers: the classical analogy in the history of quantum theory*. Berkeley: University of California Press, 1992.
- [2.4] EHRENFEST, P. Zur Plancksche Strahlungstheorie. *Physikalische Zeitschrift* 7 (1906), 528–532. Reimprès a [2.15], 120-124.
- [2.5] EHRENFEST, P. Welche Züge der Lichtquantenhypothese spielen in der Theorie der Wärmestrahlung eine wesentliche Rolle? *Annalen der Physik* 36 (1911), 91–118.
- [2.6] EINSTEIN, A. Zur allgemeinen molekularen Theorie der Wärme. *Annalen der Physik* 14 (1904), 354–362. Reimprès a [2.36], 99-108.
- [2.7] EINSTEIN, A. Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt. *Annalen der Physik* 17 (1905), 132–148. Traducció al català a [2.34], 56-74.
- [2.8] EINSTEIN, A. Zur Theorie der Lichterzeugung und Lichtabsorption. *Annalen der Physik* 19 (1906), 371–381. Reimprès a [2.36], 349-358. Versió anglesa a [2.1], 192-199.
- [2.9] HEILBRON, J. L. *The dilemmas of an upright man: Max Planck as spokesman for German science*. Berkeley: University of California Press, 1986.
- [2.10] JAMMER, M. *The conceptual development of quantum mechanics*. New York: McGraw Hill, 1966.
- [2.11] KANGRO, H. *Early History of Planck's Radiation Law*. London: Taylor & Francis, 1976. Versió alemanya original de 1970.
- [2.12] KIDD, R., ARDINI, J., AND ANTON, A. Evolution of the modern photon. *American Journal of Physics* 57, 1 (1989), 27–35.
- [2.13] KIRCHHOFF, G. R. Über den Zusammenhang zwischen Emission und Absorption von Licht und Wärme. *Monatsberichte der Akademie der Wissenschaften zu Berlin* (1859), 783–787.
- [2.14] KIRCHHOFF, G. R. Über das Verhältniss zwischen dem Emissionsvermögen und dem Absorptionsvermögen der Körper für Wärme und Licht. *Annalen der Physik* 109 (1860), 275–301.
- [2.15] KLEIN, M. J. *Paul Ehrenfest. Collected scientific papers (with an introduction by H.B.G. Casimir)*. Amsterdam: North-Holland, 1959.

- [2.16] KLEIN, M. J. *Paul Ehrenfest. Vol. 1. The Making of a Theoretical Physicist*. Amsterdam: Elsevier, 1985.
- [2.17] KRAGH, H. Photon: new light on an old name. *arxiv:1401.0293 [physics.hist-ph]* (2014), 27–35. 16 pp.
- [2.18] KUHN, T. S. *Black-body theory and the quantum discontinuity, 1894-1912*. New York: Oxford University Press, 1978. Versió castellana de 1980, *La teoría del cuerpo negro y la discontinuidad cuántica*, Madrid: Alianza.
- [2.19] LENARD, P. Erzeugung von Kathodenstrahlen durch ultraviolette Licht. *Sitzungsberichte der Kaiserlichen Akademie der Wissenschaften (Wien)* 108, Ila (1900), 1649–1666. Reimprès a *Annalen der Physik* 2, 359-375.
- [2.20] LENARD, P. Über die lichtelektrische Wirkung. *Annalen der Physik* 8 (1902), 149–198.
- [2.21] LEWIS, G. N. The conservation of photons (Letter to the editor). *Nature* 118 (1926), 274.
- [2.22] MCCORMACH, R. Henri Poincaré and the quantum theory. *Isis* 58 (1967), 37–55.
- [2.23] MEHRA, J., AND RECHENBERG. *The Historical Development of Quantum Theory. Vol. 1 in 2 parts. The Quantum Theory of Planck, Einstein and Sommerfeld: Its Foundation and the Rise of Its Difficulties 1900-1925*. New York, Heidelberg, Berlin: Springer Verlag, 1982.
- [2.24] MILLIKAN, R. A direct photoelectric determination of Planck's "h". *Physical Review* 7 (1916), 355–388.
- [2.25] MILLIKAN, R. Einstein's photoelectric equation and contact electromotive force. *Physical Review* 7 (1916), 18–32.
- [2.26] NAVARRO, L. *Einstein, profeta y hereje*. Barcelona: Tusquets, 2009.
- [2.27] NAVARRO, L., AND PÉREZ, E. Paul Ehrenfest on the necessity of quanta (1911): Discontinuity, quantization, corpuscularity, and adiabatic invariance. *Archive for History of Exact Sciences* 58 (2004), 97–141.
- [2.28] PAIS, A. 'Subtle is the Lord ...' *The Science and the Life of Albert Einstein*. Oxford: Oxford University Press, 1982. Versió en castellà: 'El señor es sutil'... *La ciencia y la vida de Albert Einstein*. Barcelona: Ariel, 1984.
- [2.29] PLANCK, M. Über eine Verbesserung der Wienschen Spectralgleichung. *Deutsche Physikalische Gesellschaft Verhandlungen* 2 (1900), 202–204. Traducció anglesa a [2.40], 79-81.
- [2.30] PLANCK, M. Zur Theorie des Gesetzes der Energieverteilung im Normalspectrum. *Deutsche Physikalische Gesellschaft Verhandlungen* 2 (1900), 237–245. Traducció anglesa a [2.40], 82-90.
- [2.31] PLANCK, M. *The theory of heat radiation*. New York: Dover, 1991. Traducció anglesa de la segunda edición, de 1913. La primera es de 1905.

- [2.32] PÉREZ, E. Einstein i la calor específica dels sòlids: arguments per a una teoria quàntica. *Revista de Física* 4(3) (2007), 34–48.
- [2.33] RAYMER, M. G. Observations of the modern photon (Letter to the editor). *American Journal of Physics* 58, 1 (1990), 11.
- [2.34] SALIENT, E., ROCA, A., AND MOLINA, A., Eds. *El jove Einstein en català*. Barcelona: IEC, 2005.
- [2.35] SPEZIALI, P., Ed. *Albert Einstein - Michele Besso. Correspondance 1903-1955*. Paris: Hermann, 1972.
- [2.36] STACHEL, J., Ed. *The Collected Papers of Albert Einstein. Vol. 2. The Swiss Years: Writings, 1900–1909*. Princeton, N.J.: Princeton University Press, 1989.
- [2.37] STEFAN, J. Über die Beziehung zwischen der Wärmestrahlung und der Temperatur. *Sitzungsberichte der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Classe der Kaiserlichen Akademie der Wissenschaften (Wien)* LXXIX, II (1879), 391–428.
- [2.38] STUEWER, R. H. Non-Einsteinian Interpretations of the Photoelectric Effect. In *Historical and Philosophical Perspectives of Science*, R. H. Stuewer, Ed. New York: Gordon and Breach, 1970, pp. 246–263.
- [2.39] STUEWER, R. H. *The Compton effect: turning point in physics*. New York: Science History Publications, 1975.
- [2.40] TER HAAR, D. *The old quantum theory*. Oxford: Pergamon Press, 1967.
- [2.41] THEIMER, O., AND RAM, B. The beginning of quantum statistics. *American Journal of Physics* 44 (1976), 1056–1057.
- [2.42] WHEATON, B. Philipp Lenard and the photoelectric effect, 1889-1911. *Historical Studies in the Physical Sciences* 9 (1978), 299–322.
- [2.43] WHEATON, B. R. *The tiger and the shark. Empirical roots of wave-particle dualism*. Cambridge: Cambridge University Press, 1983.

Capítol 3

Models atòmics

A continuació tractarem tres experiments relacionats amb la construcció de models atòmics. L'experiment de Rutherford, l'anàlisi espectral de la sèrie de Balmer, i l'experiment de Franck-Hertz. Sobre models atòmics, vegeu els articles de O. Darrigol i C. Bailly [3.1, 3.5].

Quedi clar d'entrada que tot això no té res a veure amb la via estadística (o termodinàmica) iniciada per Planck i Einstein (independentment l'un de l'altre), i que principalment tenia com a objectiu definir la temperatura de la radiació. En la via de Thomson i Rutherford la calor no intervé, i, de fet, la quàntica tampoc, almenys abans de l'entrada en escena de Bohr; el concepte clau és el de partícula elemental.

3.1 L'experiment de Rutherford

Tornem ara a la història que vem deixar penjada amb J.J. Thomson i el descobriment de l'electró. En aquella ocasió vem fer un salt fins el primer experiment de Millikan per mesurar la càrrega de l'electró, el 1910. Avui, haurem de rependre aquesta via, iniciada –recordem– pels descobriments dels RX, dels raigos catòdics, de la radioactivitat, per què és aquest el context on naixerà el impròpiament anomenat *model atòmic* de Rutherford (1911), que serà important principalment perquè antecedeix al de Bohr (1913). De fet, històricament podríem dir que és el model de Bohr el que crea el de Rutherford. Explicarem això en detall més avall.

Ara, però, passem d'estudiar radiacions en sí mateixes a estudiar la constitució de la matèria. La part novedosa és el tipus d'experiment. Consisteix en enviar radiació contra una làmina i veure què passa. El primer que ho fa és J.J. Thomson amb radiació β . Per Heilbron, aquest experiment seminal de Thomson és un dels més importants de la física atòmica [3.19]. Serà el que després farà Rutherford. El primer troba que el nombre d'electrons és aproximadament la meitat del número màssic,

$$n_{el} \approx \frac{A}{2}. \quad (3.1)$$

El segon, que el nombre de càrregues positives és aproximadament aquest mateix nombre,¹

¹Veurem que en realitat Rutherford no determina la càrrega del nucli.

$$n_{q^+} \approx \frac{A}{2}. \quad (3.2)$$

3.1.1 Models atòmics

Ja vem comentar al capítol 2 com després de 1897 Thomson va anar identificant els *corpuscles* en diferents fenòmens. Només després de 1900 comença a tenir la impressió que els corpuscles estan acceptats. Publica el llibre *Conduction of Electricity through Gases* el 1903 [3.41], i el 1906 li donen el Nobel.

Està clar que són un component de l'àtom, potser el vertader àtom (indivisible). Però aleshores aquest tema no despertava massa interès. Per exemple, al *Congrés Internacional de Física*, celebrat a París el 1900 només la ponència de Thomson (sobre 92) tocava la qüestió de l'estructura/composició de la matèria. Fins aleshores, es pensava que l'àtom era lo mínim. Tot i així, ja hi havia indicis de què la cosa potser era més sofisticada. Per exemple:

- *Radiacions.* α , β , raigs catòdics, i radioactivitat en general. D'on sortien? Què les provocava?
- *Espectres.* Ja vem veure que les mesures espectroscòpiques venien adquirint una rellevància cada cop major des de la segona meitat del s. XIX. La seva estructura multicolor feia difícil pensar que els àtoms no tinguessin estructura interna. En aquest sentit cal sumar-hi el desobriment, el 1896, de l'efecte Zeeman o desdoblament d'algunes d'aquestes línies sota l'acció d'un camp magnètic.
- *Problema de les calors específiques.* Cap el 1860 Maxwell senyala que la teoria cinètica té un problema greu amb el càlcul de les calors específiques. Seguint els raonaments que s'havien emprat per als graus de llibertat de translació, s'obtenien unes contribucions que no coincidien ni de lluny amb els experiments. Cal tenir present que encara no se sabia ben bé si les molècules eren diatòmiques o no (es comença a saber aleshores). Se'ls hi afegeix graus de vibració, rotació, etc. Fins que aparegui la quàntica l'explicació queda molt oberta. La precarietat dels models de Thomson i Rutherford, que veurem més avall, fa que aquests autors no esmentin aquest problema. Tant lluny estaven de poder-lo explicar.

3.1.1.1 El model de Thomson

Tot i que hi ha alguns antecedents de models atòmics decimonònics, per exemple, en l'estudi de Maxwell dels anells de Saturn (1859), en estudis dels vòrtex de l'èter (1882), o també en models amb agulles imantades (1897). És interessant veure com el disseny dels àtoms no era una prioritat. El propi Thomson no es va preocupar d'aquest tema fins a finals de 1899. En una comunicació llegida a la trobada de la *British Association for the Advancement of Science* diu ([3.40], p. 565):

I regard the atom as containing a large number of smaller bodies which I will call corpuscles;... In the normal atom, this assemblage of corpuscles forms a system which is electrically neutral. Though the individual corpuscles behave like negative ions, yet when they are assembled in a neutral atom the negative effect is balanced by something which causes the space through which the corpuscles are spread to act as if it had a

charge of positive electricity equal in amount to the sum of the negative charges on the corpuscles.

Notem que no proposa que hi hagi partícules petites carregades positivament. Thomson ja portava 20 anys treballant amb aquest tipus d'experiments i aparells, i sembla que tenia assumida certa asimetria entre les electricitats positiva i negativa. En una xerrada a la *Royal Institution* de 1901 proposa que els corpuscles portin la càrrega negativa, i que la càrrega positiva no sigui més que l'absència de l'altra. Es presenta així com el successor de Franklin, amb una novetat: unifica matèria i electricitat. L'atomisme esdevé crucial: la càrrega estaria transportada pels petits corpuscles que, a més, són els últims constituents de la matèria. Thomson recupera inclús una vella idea seva de 20 anys enrere: el fonament de la massa és electromagnètic. El 1903 fa el seu segon viatge als Estats Units el 1903, on presenta una primera versió del seu model a una sèrie de cursos que imparteix a Yale: els electrons fan òrbites concèntriques; estan, doncs, en moviment constant. Ell mai fa anar res semblant a un plum-pudding [3.24].² L'espai d'entremig es comporta "com si" fos càrrega positiva. La seva disposició explica qualitativament (no aspira a més), dona certa idea de per on aniran els trets de:

- La valència.
- Propietats periòdiques dels àtoms.
- La inestabilitat que s'evidencia en l'emissió radioactiva.

El seu model no explica (ni sembla que ho intenti) les mesures espectrogràfiques ni les propietats tèrmiques dels elements; només les químiques. El presenta a Londres a la sessió semanal de la *Royal Institution* el març de 1905 [3.44]: *The Structure of the Atom*. En un article de l'any anterior publicat a *Philosophical Magazine* llegim ([3.43], p. 237):

The view that the atoms of the elements consist of a number of negative electrified corpuscles enclosed in a sphere of uniform positive electrification, suggests, among other interesting mathematical problems, the one discussed in this paper, that of the motion of a ring of n negatively electrified particles placed inside a uniformly electrified sphere.

Hi ha centenars de cercles de corpuscles en moviments estacionaris. La massa de l'àtom és deguda només als corpuscles, per tant, n'hi ha d'haver milers. J. Larmor havia demostrat que la potència radiada per partícules carregades disminueix amb N , de manera que amb molts electrons les pèrdues arribaven a no ser problemàtiques. A més, el 1904 Thomson havia mostrat que hi ha moviments isòtrops que cancel·len la emissió. Busca la manera en què poden organitzar-se els electrons. Fa models emprant l'analogia amb agulles magnètiques flotants en una cubeta amb aigua i troba estructures d'ordre divers. S'inspira en uns càlculs de Kelvin, però els fa més dinàmics per explicar les radiacions [3.1].

En definitiva, no s'ha d'entendre que Thomson presentés mai un model reeixit, amb pretensió de retre compte de totes les observacions. Aquestes idees apareixen a uns llibrets: *Electricity and matter* [3.42] i *The corpuscular theory of matter* [3.45]. És un model que ha tingut més èxit en les històries dels models atòmics i la divulgació de

²Sobre el mite del model del pastís de panses, vegeu l'article de G. Hon i B.R. Goldstein [3.24].

l'àtom de Bohr que en el seu moment, però entre 1906 i 1910 és el que es considerava millor. A més, no hi ha dubte que va influir tant en Rutherford com en Bohr.

El 1905, a *The Structure of the Atom* ([3.44]) Thomson idea fins a 3 experiments per comptar quants electrons hi ha a cada àtom:³

-
- Dispersió de llum per gasos,
- dispersió de raigs X, i
- absorció de raigs β .

Aquest seria l'inici de les experiments de bombardeig. Thomson argumenta que cap mesura és concloent, però com són molt diferents entre sí i donen, més o menys, el mateix sí aporten informació rellevant. El resultat és que li surten molt pocs electrons per àtom: 1 a l'hidrogen, 6 al carboni, 8 a l'oxigen...: el nombre d'electrons és igual (o comparable) al nombre atòmic (3.1). Abans havia especulat amb què l'fcs de l'ordre de 1000 cops el nombre màssic. De manera que amb el seu model no pot retre compte de la massa dels àtoms, i tot el seu muntatge es ve abaix. Els problemes principals són:

- *Massa*. La massa ha de tenir l'origen en un altre lloc. De fet, hauria d'estar associada a la càrrega positiva.
- *Estabilitat*. Amb tant pocs electrons ($n_e \approx A/2$) no hi ha forma que l'àtom sigui estable.

A partir d'aleshores Thomson comença a estudiar quin pot ser aquest component positiu i quina és la natura de la càrrega. Fins el 1913 no torna a publicar res sobre models atòmics. Comença a estudiar els raigos canal el 1907, una radiació similar als raigos catòdics però en positiu. Havien estat observats per primer cop per E. Goldstein el 1886 en tubs de Crookes –*Kanalstrahlen*, també coneguts com a raigos anòdics perquè són raigos que van en direcció contrària als catòdics. Si es perfora el càtode, es veuen traces de llum darrera del càtode (no en la línia d'unió amb l'ànode); suposadament són cations que provenen del gas que hi ha al tub. Ja el 1899 Wien havia observat que es deflectien amb camps elèctrics i magnètics. Inicialment, Thomson creu que es tracta d'àtoms d'hidrogen, però en successius experiments veu que aquesta conclusió era deguda a la influència d'impureses. Finalment posa de manifest que el tipus de radiació depèn del gas que hi hagi dins el tub. L'alumne de Thomson F.W. Aston, del Cavendish, li suggereix idear una aplicació pràctica d'aquesta investigació amb raigos canal: l'*espectrògraf de masses*. Dissenyen un aparell per mesurar la relació q/m en gasos de natura desconeguda sota l'acció de camps elèctrics i magnètics en tubs de descàrrega: observen ions amb càrrega múltiple, combinacions moleculars desconegudes, com els radicals CH, CH₂, CH₃ o l'ió hidroxil OH⁺. Aquest invent tindrà molta importància en la física atòmica i nuclear venidera. Thomson i Aston escriuen molts articles sobre nous ions observats. Uns dels descobriments més importants són els isòtops del Neó (1912); perquè són els primers isòtops no radioactius. Aston rebrà el premi Nobel de química de 1922 “for his discovery, by means of his mass spectrograph, of isotopes, in a large number of non-radioactive elements, and for his enunciation of the whole-number rule” (regla que estableix que les masses dels isòtops són múltiples sencers de la massa de l'àtom d'hidrogen).

³Sobre aquest episodi vegeu l'article ja citat de J. Heilbron [3.19].

3.1.2 Rutherford

Ernst Rutherford (1871-1937) va nèixer a Nova Zelanda. Allí va estudiar i va aconseguir una beca per anar al Cavendish, a treballar amb J.J. Thomson (1895-1898). Ja com a professor va anar a Montreal (1898-1907), Canadà i finalment a Manchester, on es va fer catedràtic de física i va establir un laboratori per estudiar la radioactivitat. De seguida es va convertir en un dels experts mundials en radioactivitat.

El seu primer article en aquest tema és de 1899: “Naturaleza compleja de la radiación de uranio”. Hi ha raigs β i α , uns són molt penetrants i els altres fàcilment absorbits. El 1900-1901 Becquerel i Kaufmann (per separat) mostren que la radiació β consisteix en electrons. També alsehores Paul Villard, estudiant els raigs catòdics a l'École Normale de Paris troba la radiació γ (no amb aquest nom!) i determina que és 160 cops més penetrant que la β . Interpreta que el Radi emet una mena de raigs X molt penetrants. Rutherford va ser un dels que més va contribuir a aclarir la natura d'aquesta radiació. El 1902 també els troba en Urani, Tori i Radi i els bateja el 1903. Els caracteritza com a “raigs X més penetrants”. Deuy anys després, ell i Edward Neville da Costa (físic anglès) estenen el descobriment de la difracció de RX per posar de manifest que els raigs γ són de natura similar.

Però, com dèiem, Rutherford va destacar, sobretot, en radioactivitat. Havia estat descoberta per Henri Becquerel el 1896 en el marc dels seus estudis de RX. Poc després, el 1898, els Curie aïllen el Radi. A partir de 1900 Rutherford estudia la radioactivitat induïda. Els Curie ja havien vist que hi havia materials que es comportaven de forma erràtica; cossos que no eren radioactius però que de sobte passaven a ser-ho. El 1902-1903 Rutherford –a Montreal– juntament amb Frederick Soddy desenvolupa la idea de *transformació radioactiva*. El seu article conjunt “Radioactive change”, de 1903 [3.35], vé a ser un resum d'aquestes investigacions, on sobretot han treballat amb compostos de Tori. Estudiant l'energia dissipada per les fonts, mostren que les radiacions sempre venen acompanyades de canvis químics en les substàncies que les han emès: es creen nous elements. Rutherford i Soddy presenten els primers *esquemes radioactius*. També dedueixen que els canvis han de ser de natura subatòmica i donen la llei del decaïment:

$$\frac{dN}{dt} = -\lambda N,$$

on N és el nombre d'elements radioactius i λ la constant de desintegració (la seva inversa es defineix la vida mitjana de l'element)

Val a dir que aquestes especulacions radioactives no van ser especialment ben rebudes. A Rutherford inclús li demanen a la Universitat de Montreal que retrassi alguna de les seves publicacions per actuar amb més prudència. Nous treballs –per exemple, de Soddy i Ramsey a Londres– confirmen els resultats i la disciplina de seguida s'institucionalitza. El 1904 apareixen els primers llibres i revistes sobre el tema. A Alemanya van una mica endarrerits; així com a Gran Bretanya (Cambridge, Oxford) inicialment no fan gairebé res de teoria quàntica, en radioactivitat els alemanys no estan inicialment molt posats. Però poc a poc va entrant a centreuropa: Hans Geiger, Otto Hahn, Lise Meitner, etc.

3.1.2.1 La distribució nuclear de la matèria

Li donen el Premi Nobel de Química de 1908 “for his investigations into the disintegration of the elements, and the chemistry of radioactive substances”, i molts altres

reconeixements. Amb el prestigi adquirit, el 1908 li ofereixen anar a Yale, i refusa. L'any anterior havia acceptat anar a la Universitat de Manchester a substituir Schuster com a *Langworthy Professor*.

Ja a Manchester, inicia la col·laboració amb el jove alemany Hans Geiger i es centra en la radiació α . El 1904, al Congrés de Saint Louis, Rutherford havia considerat públicament la possibilitat que les partícules α fossin àtoms d'Heli, doncs tenen una relació càrrega/massa que és la meitat de la de l'hidrogen:

$$\frac{q}{m} = \frac{1}{2} \frac{q_H}{m_H} \quad (3.3)$$

Si tenen la càrrega de l'àtom d'hidrogen, tenen 2 cops la seva massa. Però d'això no n'estarà "segur" fins el 1908. Avui diríem que l'hidrogen té un 1 protó, i per tant, si la partícula α té una càrrega $2q_H$, aleshores té una massa $4m_H$: 2 protons + 2 neutrons.

Amb Geiger busquen un mètode per a comptar partícules α . Fins aleshores comptaven sumant la càrrega total acumulada i dividint per e . Cal saber quan val la càrrega d'una sola partícula perquè, segons (3.3), si la càrrega és $2e$ poder la massa és major. Millor comptar les partícules directament. Comencen amb un comptador de centelleig amb sulfur de zinc fosforescent (obra de William Crookes, i també de Julius Elster i Hans Geitel). Però aquest mètode té molts inconvenients:

- Depèn de la disciplina de l'observador.
- Per contatges superiors a 150/min no és fiable.
- I si no tota partícula α produeix un centelleig?

Geiger idea un comptador elèctric basat en ionitzacions de l'aire que creen ionitzacions en cascada i acaben donant un pols en un galvanòmetre. El perfeccionarà el 1928 amb el seu (primer) estudiant Walter Müller. D'altra banda, Erich Regener, a Alemanya, mostra amb un comptador elèctric que cada α contribueix amb un centelleig, i Rutherford torna a fer anar el mètode antic. En qualsevol cas, ara ja mesuren Q total i N total, i veuen que $Q = 2e$. Per tant, fan una nova mesura de e . En donen la seva estimació i Rutherford cita els *Vorlesungen* de Planck, on es dona una e molt semblant a la seva ($4,65 \cdot 10^{-10}$ u.e.). Aquesta és la única referència a la teoria quàntica; com veiem, és molt perifèrica.

Aquest mateix any 1908 Rutherford i Geiger comencen a veure que hi ha algun problema amb aquestes partícules quan estudien el seu poder de penetració: de vegades surt una dispersió desmesurada. Rutherford decideix investigar el fenomen. Ernest Marsden (anglès, nascut el 1889 i recentment incorporat al grup) i Geiger fan l'experiment proposat per Rutherford. El 1909 escriuen "On diffuse reflection of the α -particles" [3.14]. Aleshores ja s'havien observat desviacions de partícules β , i ells estudien les desviacions de partícules α en diferents metalls. Troben que hi ha una petita porció de partícules α que pràcticament reboten en arribar a la làmina metàl·lica. La relació és de 1/8000, però observen que depèn de l'espessor de la làmina. El mateix any, juntament amb el seu estudiant Thomas Royds, Rutherford havia publicat "The nature of the α particle from radioactive substances", on discuteix la natura de les partícules α [3.34]: definitivament, són nuclis d'Heli carregats.

Inicialment, Rutherford interpreta l'experiment de Geiger i Marsden com un efecte de col·lisions múltiples. Però de seguida veu, fent càlculs, que l'explicació no és consistent, que si així fos les desviacions observades serien diferents. Conclou que l'àtom no és tant uniforme com es pensava. El 7 de març de 1911, a la *Manchester*

Literary and Philosophical Society, presenta l'article "The scattering of α and β particles by matter and the structure of the atom" [3.32]. Mostra que els rebots han de ser deguts a un únic xoc degut a una mena de camp elèctric molt i molt intens i descarta el model del plum-cake.

Per calcular la deflexió deguda al model de plum-cake remet a un article de Thomson (que no he consultat) ([3.46]; vegeu [3.19], p. 277 i ss.). El que farem nosaltres és seguir un tractament modern de P. M. Mejías que trobem a [3.37] (pp. 106-107). Per començar, podem estimar que, quan una partícula α xoca elàsticament amb un electró inicialment en repòs, la variació del seu moment és:⁴

$$\frac{p_f}{p_i} = \frac{m_\alpha}{m_\alpha + m_e} \cos \theta \pm \left[\left(\frac{m_\alpha}{m_\alpha + m_e} \right)^2 \cos^2 \theta - \frac{m_\alpha - m_e}{m_\alpha + m_e} \right]^{1/2}.$$

Com $m_\alpha \gg m_e$ la desviació màxima serà de l'ordre de 10^{-4} radians. Això pels electrons. Pel que fa a l'efecte del fons de càrrega positiva, que en el model de Thomson se suposa uniformement distribuïda (és igual si en moviment o no), es pot suposar que la força coulombiana serà, com a molt:

$$|\vec{F}| \approx \frac{Ze^2}{R^2},$$

on R és el radi de l'àtom. Si aquesta força actua durant un cert interval de temps Δt , la variació de moment és:

$$\Delta p \approx \frac{Ze^2 \Delta t}{R^2} = \frac{Ze^2}{Rv},$$

on v és la velocitat de la partícula α . Per fer una estimació de l'angle de desviació suposarem que l'àtom es desplaça en la direcció perpendicular a la línia d'incidència de les partícules α ; d'aquesta manera la variació de moment de la partícula α serà tot en la direcció perpendicular. Per tant podrem aproximar que:

$$\tan \theta_{\max} \approx \frac{\Delta p}{p} \approx \frac{Ze^2}{Rm_\alpha v^2}.$$

Per les velocitats habituals, de l'orde de 10^7 m/s i àtoms de $Z = 50$, per exemple, posant un radi d'1 Å l'ordre de magnitud torna ser, igual que en el cas de les desviacions provocades pels electrons, 10^{-4} radians.

La deflexió observada és major. Això pot ser degut a que la partícula α pateix moltes col·lisions. La mitjana d'una sola col·lisió és zero i la varianza $\overline{\theta^2}$. Per moltes col·lisions la mitjana de l'angle final Θ segueix sent zero, però la varianza:⁵

$$\overline{\Theta^2} = N \overline{\theta^2}. \quad (3.4)$$

Per tant, cal estimar el nombre de xocs a partir del nombre d'àtoms que es trobarà la partícula α en el camí. Si suposem que les deflexions són petites, com és el cas, l'angle final es pot suposar que es distribuirà segons una gaussiana en l'eix X , i una gaussiana en l'eix Z .⁶ Si ens calculem la gaussiana corresponent al mòdul de la dispersió Θ (el

⁴Només cal imposar conservació del moment

⁵La varianza és $\sigma^2 = \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2$, i la desviació típica l'arrel quadrada d'això.

⁶A l'Eisberg-Resnick trobem aquest càlcul ([3.9], p. 118).

radi en coordenades polars) el nombre de partícules α dispersades entre Θ i $\Theta + d\Theta$ quedarà:⁷

$$N(\Theta)d\Theta = \frac{2I\Theta}{\Theta^2} e^{-\frac{\Theta^2}{\Theta^2}} d\Theta, \quad (3.5)$$

on I és la intensitat de partícules α que travessa la làmina. Si tenim una làmina de 10^{-6} m de gruix i estimem la mida de l'àtom com $1 \text{ \AA}$, el nombre de col·lisions és:

$$N \approx \frac{10^{-6}}{10^{-10}} = 10000.$$

Geiger i Marsden van obtenir una desviació típica de

$$\overline{\Theta^2} \approx 1^\circ \approx 2 \cdot 10^{-2} \text{ rad.}$$

Segons (3.4) la desviació per col·lisió serà:

$$\sqrt{\overline{\theta^2}} = 2 \cdot 10^{-2} \text{ rad,}$$

que concordaria amb el model de Thomson. Però també es va veure que la dependència de la variança amb N era lineal, i no com $\sqrt{N}$. A més, Geiger i Marsden també van trobar que la fracció de partícules dispersades a angles majors de 90° era 10^{-4} , i a partir de (3.5) el que sí obtenim és:

$$\frac{N(\Theta > 90^\circ)}{I} = \frac{\int_{90^\circ}^{180^\circ} N(\Theta)d\Theta}{I} = e^{-(90^\circ)^2} = 10^{-3500},$$

o sigui, molt menor. L'àtom de Thomson no pot explicar aquestes deflexions. En definitiva, Rutherford va suposar que hi havia centres amb càrrega $\pm Ze$ i núvols carregats amb $\mp Ze$. Fent anar camps centrals, trajectòries hiperbòliques, etc. tot li quadra força bé amb els resultats de Geiger i Marsden. Estima que el nucli mesura 10^{-12} cm. Presenta la fórmula que dona la fracció de partícules que són desviades entre ϕ_1 i ϕ_2 :

$$\rho = \frac{\pi}{4} n t b^2 \left(\cotan^2 \frac{\phi_1}{2} - \cotan^2 \frac{\phi_2}{2} \right),$$

on n és la densitat d'àtoms per volum, t el gruix del feix α i b la distància mínima a què s'aproparia si el paràmetre d'impacte fos nul:

$$b = \frac{2NeE}{mv^2}$$

(m és la massa d'una partícula, v la velocitat i E la càrrega). I el nombre d'escintil·lacions en una mateixa àrea és:

$$y = \frac{ntb^2 Q \csc^4 \phi / 2}{16r^2}$$

⁷ Això vé de

$$f(x, y) dx dy = \frac{1}{2\pi\sigma_x\sigma_y} e^{-\left\{ \frac{(x-x_0)^2}{2\sigma_x^2} + \frac{(y-y_0)^2}{2\sigma_y^2} \right\}} dx dy$$

i passar a coordenades polars, amb $r^2 = x^2 + y^2$, $\overline{r^2} = \overline{x^2} + \overline{y^2}$ i $\sigma_x^2 = \sigma_y^2 = 2\sigma_r^2$. El factor numèric vé de la normalització.

(Q és el nombre total de partícules que cauen al material i r la distància al punt d'incidència).

3.1.2.2 Impacte

El 1913 Geiger i Marsden publiquen un nou article on confirmen totes aquestes dades. Rutherford, el 1914, recull tots aquests resultats i conseqüències en l'article "The structure of the atom" [3.33].

Cal emfatitzar que el problema de la estabilitat no preocupa a Rutherford: dependrà de l'estructura íntima de l'àtom, que ara per ara és massa poc coneguda. Fa una referència al model planetari de Hantano Nagaoka (1904), qui havia demostrat que un model saturnià podia arribar a ser estable si la força atractiva era molt gran. No sembla que hi hagués relació/influència entre ambdós descobriments. I és que Rutherford no presenta un model atòmic, sinó una distribució massica. Ni tant sols la càrrega del nucli està clara: les desviacions són compatibles amb càrregues positives o negatives (no se sap per on passen).

La recepció és més aviat tèbia. La importància històrica és a posteriori. No es troba cap referència al suposat model de Rutherford a les revistes de *prestigi*. Ni tan sols se'n parla a Solvay (on acudeix el propi Rutherford!). O, per exemple, en una conferència que fa J.J. Thomson a la *Royal Institution* el 1913, titulada "L'estructura de l'àtom", ni el menciona. Tampoc al segon congrés Solvay celebrat a Brusel·les entre el 27 i el 31 d'octubre és protagonista, tot i que porta per títol *L'estructura de la matèria*; en rèplica a la xerrada de Thomson sobre el seu model diu []:

Les expériences sur les grands angles de diffusion de particules α par la matière, examinées en détail par Geiger, Marsden et d'autres, conduisent à la conclusion que l'atome consiste en un noyau positif, entouré d'une collection d'électrons dont le nombre est égal à la moitié du poids atomique.

Bohr, estudiant de física a la Universitat de Copenhagen, va anar al Cavendish a treballar amb Thomson amb una beca de la fundació *Carlsberg* a la tardor de 1911. Però Thomson no tenia massa temps per dedicar-li, i després de 2 trimestres, Bohr va decidir anar a Manchester a treballar amb Rutherford. Suposadament van congeniar molt bé tot i ser antagònics: Bohr era especulatiu, filosòfic, teòric; Rutherford pràctic, pragmàtic, experimental. Bohr estava interessat en els darrers debats sobre els quanta que havien tingut lloc a Brusel·les i, a més, li havia cridat molt l'atenció el descobriment de Rutherford, Geiger i Marsden: el nucli atòmic. Serà Bohr qui, en presentar el seu model el 1913 otorgui una importància històrica que el model de Rutherford mai va tenir. És en aquest sentit que el model de Rutherford és posterior al de Bohr.

3.1.3 Anàlisi

- L'experiment de Rutherford (Geiger-Marsden), fet abans per J.J. Thomson és el paradigma d'experiment de *scattering*. Consisteix en bombardejar un sistema per conèixer la seva estructura interna. En essència, és el que es fa en els acceleradors de partícules. Notem la hipòtesi subjacent: una interacció forta i abrupte com aquesta ens permet estudiar el funcionament d'allò que modifiquem. És a dir, suposem que la nostra intervenció i la reacció del sistema permet treure conclusions del sistema sense la nostra influència.

Tot i ser un experiment extrem (bombardejar) encaixa perfectament en la idea d'experiment científic, en contraposició a la mera observació (laboratori vs. natura).

- És un model atòmic? Rutherford no sap la càrrega, no explica cap fenomen conegut... només la distribució de matèria. Històricament té poc impacte però pedagògicament moltíssim. No admetem els ressonadors de Planck però sí el model de Rutherford.

3.2 Sèrie de Balmer de l'hidrogen atòmic

En la última sessió ens vam quedar, més o menys, al 1911. En arribar a aquest any, cal fer una parada i fer una al·lusió al Congrés Solvay que va tenir lloc a la tardor, per què ve a ser una cloenda de la primera fase de la història que estem explicant. El 1911 acabaria la “presa de consciència” de que a nivell atòmic les lleis conegudes no funcionaven.

A partir d'aleshores la teoria quàntica esdevé una disciplina cada cop més estesa i establerta, amb un nombre creixent de físics participant-hi i fenòmens incloent-s'hi. En aquest segon període entra en joc Bohr, que com se sap hi tindrà un paper central. Ja més endavant, cap els anys 20, els estudiants de doctorat dels Bohr, Born, Sommerfeld, Ehrenfest, etc. intervindran decisivament, desencadenant el que seria la 3a part de la història (que no explicarem aquí): Heisenberg, Dirac, Pauli, Gamow, etc., junt amb Schrödinger, que era més gran que ells, però s'incorpora a les discussions els anys 20.

3.2.1 El Congrés Solvay

La rellevància de la primera extensió de la hipòtesi de Planck a sistemes cristal·lins (càlcul de la calor específica dels sòlids) de cop va involucrar en les discussions quàntiques científiques que fins el moment s'havien mantingut al marge. Especialment important va ser l'aparició en escena de Walther Nernst, un experimental interessat en el comportament de la calor específica. El 1909 va citar per primer cop un article d'Einstein, i des d'aleshores va dedicar molts esforços en el seu prestigiós laboratori de Berlin a proporcionar dades –i també explicacions teòriques– a les investigacions quàntiques en curs. El seu paper també va ser molt important per un altre motiu: es va convertir en promotor del primer Congrés Solvay, en convèncer a l'empresari belga Ernst Solvay –qui s'havia enriquit gràcies a una patent per sintetitzar sosa– que assumís totes les despeses de la convenció que va tenir lloc a Brusel·les entre el 30 d'octubre i el 3 de novembre de 1911. Es tracta de la primera trobada dedicada exclusivament a debatre la hipòtesi quàntica.

Planck va presentar el que s'acostuma a denominar la seva *segona teoria* (que ja havia presentat anteriorment en altres llocs): quantitza l'emissió. Per primer cop introdueix la quantització de l'energia a consciència. Einstein va exposar la seva teoria de la calor específica dels sòlids i no va parlar dels quanta de llum. Nernst mateix també va proposar una fórmula empírica per ajustar les dades (no serà fins l'any següent que Debye, Born i Von Kármán faran les seves contribucions a aquesta qüestió). Langevin va explicar les seves recerques sobre teoria cinètica del magnetisme, en les quals havia incorporat la constant de Planck h . També van acudir al Congrés experimentals com Emil Warburg, Heinrich Rubens, i Heike Kamerlingh-Onnes. El físic

holandès va parlar del fenomen de la superconductivitat, fent una lleu al·lusió a la quantització. La resta de ponents van ser: Jean Perrin (que presenta arguments en favor de la concepció corpuscular de la matèria), Martin Knudsen (expert en teoria cinètica dels gasos ordinària), Lorentz i Jeans. Aquests últims es van dedicar a treure totes les conseqüències i implicacions possibles de les teories establertes fins aleshores (el que avui anomenaríem *física clàssica*). Així com el primer feia menys de dos anys que havia manifestat la seva claudicació davant els elements d'energia planckians, Jeans encara no s'havia decidit totalment a fer-ho; no obstant, ja no defensava la llei de radiació de Rayleigh-Jeans com l'única acceptable.

Henri Poincaré, convidat il·lustre, es va enterar en aquesta trobada de la vigència d'aquestes qüestions, doncs sembla ser que fins aleshores se n'havia mantingut aliè. Se'l va convidar per la seva fama com a físic i matemàtic. Poc després, el gener de 1912, va publicar al *Journal de Physique* una demostració de la inevitabilitat de la discontinuïtat, tancant així per a molts la primera etapa del naixement de la teoria quàntica [3.28]: quedava demostrat que la llei de Planck no es podria obtenir sense introduir algun tipus de discontinuïtat. L'octubre de 1911, Ehrenfest també havia publicat un article amb aquests i altres resultats (per exemple, la justificació del valor del quanta, $h\nu$) [3.7]. Tot i haver-se publicat unes setmanes abans de la celebració del congrés, i en la revista alemana de més prestigi aleshores (*Annalen der Physik*), gairebé no va captar l'atenció dels seus col·legues.

Com hem dit, la teoria quàntica, després Solvay, es va convertir en una de les preocupacions principals dels físics teòrics i experimentals, i el sistema de la cavitat radiant va deixar de ser l'únic terreny en què tenien lloc els primers assajos amb la discontinuïtat. De fet, el 1911, el nombre d'articles relacionats amb la teoria quàntica no dedicats al cos negre ja superava als que sí ho estaven. La discontinuïtat es començava a enredar entre les diverses branques de la física.

Solvay va aportar fons per establir un congrés amb periodicitat trianual a partir de 1913, però la Gran Guerra ho va impedir [3.29]. Al 2n Congrés Solvay (octubre 1913) es va parlar –i molt– dels experiments fets amb raigs X a Munic. El tema era *l'estructura de la matèria*: la difracció dels raigs X il·luminava un camp vastíssima amb observacions precises encara per fer, que podrien aportar informació inaudita de les intimitats de la matèria. Aquesta qüestió va monopolitzar els temes de les ponències presentades pels Bragg (William Henry i William Lawrence, especialistes en experiments amb sòlids cristal·lins), Marie Curie, Joseph J. Thomson –que va exposar àmpliament el seu model atòmic (només Ernst Rutherford va fer referència al descobriment del *nucli* atòmic)– i Max von Laue, entre d'altres. L'estructura atòmica practicament no es va discutir. Recordem que l'atomisme tot just s'acabava d'establir.

D'entre tots els temes a què es va transmetre la teoria quàntica, ens fixarem ara en els models atòmics.

3.2.2 Models planetaris: de Haas i Nicholson

Del model de Haas sí s'en va parlar al primer congrés Solvay, i sembla que va inspirar l'astrònom anglès John William Nicholson, els articles del qual van induir Bohr a interessar-se pels espectres atòmics. Quins altres models s'havien fet fins aleshores?

- Lorentz, 1896; electró lligat elàsticament.
- Lenard, 1902; concepte “dynamid” (una mena de dipols).

- Thomson, 1903; el més convincent però clarament incomplet, de caràcter heurístic.
- Nagaoka, 1903; model saturnià.
- Ritz, 1908; model magnètic amb què va intentar explicar els espectres (vegeu la secció 3.2.3).
- Rutherford, 1911; no és ben bé un model.

Cap s'estableix com a bo. Es desconeix massa del funcionament intern de l'àtom.

Després de llicenciar-se a la Facultat de Filosofia de Viena, l'austriac Athur Eric Haas busca un tema per la tesi. Presenta l'assaig "Història de l'Energia", però li exigeixen una tesi que vagi pròpiament de física. Es llegeix les coses que es fan i s'interessa per Planck, Wien, Einstein, i el tema quàntic en general. Haas nota que h no té fonament. Einstein, el 1909, havia volgut lligar h i e mitjançant una relació del tipus: $h = e^2/c$, doncs almenys en ordre de magnitud era correcta. Abans del primer Congrés Solvay, el febrer de 1910, Haas publica l'article: "Sobre el significat electrodinàmic de la llei de radiació de Planck i sobre una nova determinació del quàntum elemental d'electricitat i les dimensions de l'àtom d'hidrogen" [3.16]. Presenta un tractament semiclàssic –diríem avui– i proporciona un fonament electromagnètic per h . Pren, com a directriu, el model de Thomson, i bàsicament el que fa és igualar:

$$m \frac{v^2}{R} = \frac{e^2}{R^2}$$

(R és el radi de l'àtom) i aplicar la quantització a l'energia potencial:⁸

$$\frac{e^2}{R} = h\nu = h \frac{v}{2\pi R}.$$

Fa anar el model de Thomson i obté:

$$h = 2\pi e \sqrt{Rm} \Rightarrow R = \frac{h^2}{4\pi^2 e^2 m} \quad (3.6)$$

a és el radi de l'àtom. Haas obté el mateix que Bohr per a $n = 1$, però no parla d'estats excitats. Fa anar la fórmula de Balmer però –crec– no arriba a deduir les línies. Fent altres suposicions arbitràries també obté, per a la constant de Rydberg,

$$R = 16\pi^2 \frac{me^4}{ch^3},$$

que coincideix amb l'experimental en ordre de magnitud (és 8 cops superior al valor de Bohr).

A Viena alguns membres del tribunal se'n riuen d'ell: com ho presenta el febrer, un professor inclús li diu que sembla que el seu model formi part del Carnestoltes. Altres, però, en veure que Einstein i Stark portaven temps fent coses semblants (barrejant òptica, termodinàmica, radiació, quàntica, etc.), s'ho miren amb més atenció. Lorentz el cita a les Wolfskehl Lectures de 1910, a Göttingen. Planck a Karlsruhe, el 1911, i Planck i Sommerfeld a Solvay. No és que els hi sembli perfecte ni molt menys, però la similitud de l'ordre de magnitud i la idea fa que no es pugui descartar. Planck, per

⁸No confondre velocitat (v) amb freqüència (ν).

exemple, prefereix invertir l'ordre per interpretar la relació (3.6): que h fonamenti l'àtom i no al revés.

Arthur Schidloff, des de Ginebra, intenta millorar-lo afegint-li la capacitat d'emetre i absorbir: per a que es conservi l'energia interna de l'àtom emet i absorbeix electrons. Però segueix sense tenir la contraposició d'estat fonamental i estat excitat, o més clarament, sense la idea d'estat intern. També Hasenhörl, a Karlsruhe, intenta deduir la fórmula de Balmer amb el model de Haas, però identifica línies amb ressonadors, no amb diferències d'energies. Es pot dir que en aquests mesos els ressonadors planckians estaven adquirint realitat física.

El 1912 l'astrofísic John William Nicholson ataca la constitució atòmica per mirar d'explicar uns espectres que venen de nebuloses i de la corona solar i que no es coneixen. S'inventa –creu que ningú els havia descobert encara– 3 elements: nebulium, coronium i protofluorine. Fa models amb 4 electrons col·locats en diferents disposicions. En el tercer article que publica se li acut que el moment angular d'un àtom hagi de ser múltiple de $h/2\pi$. Segurament ho va treure de les actes Solvay, on això ja es comenta com a possibilitat. Argumenta que per això hi ha ratlles. Però lo primer que diu és que

$$\frac{E}{\omega} = n$$

(E és l'energia de rotació de l'anell i ω la freqüència de rotació). Obté una bona correspondència amb els espectres.

3.2.3 Espectres atòmics

Els inicis de la història dels espectres es remonten als inicis del segle XIX, i més concretament a l'estudi de l'espectre del Sol (cfr. secció 2.1.1). Poc després, però, s'estudien altres flames. Newton –que jo sàpiga– va ser el primer en fer anar un prisma per descomposar la llum. Cap el 1860 Bunsen i Kirchhoff perfeccionen els espectrògrafs fent anar xarxes i es posen a estudiar de manera sistemàtica els espectres de diferents substàncies: clorurs, bromurs, iodurs, etc. Ells s'inventen els aparells que encara es fan anar ara.

Durant la segona meitat del s. XIX augmenta l'interès pels espectres i per tractar d'explicar-los. Primer es troben certes relacions numèriques entre les línies d'un mateix element i entre línies d'elements diferents. El primer èxit sonat en aquest sentit és el de Johann Jakob Balmer (1825-1898). El 1884 troba, per l'hidrogen:

$$\lambda = \text{const.} \left(\frac{m^2}{m^2 - n^2} \right)$$

($m = 2, 3, 4, \dots; n = 1, 2, 3, \dots$). Més o menys a la mateixa època sorgeixen altres intents exitosos, extensions de la fórmula de Balmer: Herschel, Deslandres, etc. Destaca el treball que fa, des de 1880, el suec Johannes Robert Rydberg, i que publica el 1890 a les actes de l'Acadèmia Sueca [3.36]. Igual que Balmer, intenta fer anar nombres sencers. Estudia molts elements: Zn, Ca, Mg, K, Na, etc. i descobreix més regularitats. També l'alemany Schuster, independentment, i l'astronom E.C. Pickering. Cal tenir molt present que durant aquests anys les tècniques experimentals anaven millorant molt, tant a λ llargues com curtes.

El primer intent seriós de justificar teòricament les fórmules espectrals el va fer Walther Ritz (1903 i 1907). Obté fórmules més generals i formula el principi de

combinació de Ritz (“lleis nova de les sèries espectrals”): cada línia espectral d’un element es pot expressar com una diferència de 2 termes espectrals, cadascun dels quals depèn d’un nombre sencer m , apart de constants. Aquest principi ajudà molt als experimentals a ordenar les seves dades. Ritz parteix de que l’àtom es fa de magnets, però no ho sap posar en relació amb el nucli i els electrons.

3.2.4 Bohr

Niels Bohr (1885-1962) fa una estada a Manchester entre març i juliol de 1912⁹. Allí es convenç del *model* (distribució de massa i càrrega) de Rutherford. No sembla que conegués el treball de Haas. Si el va conèixer ja devia ser en el tram final de 1913, llegint bibliografia relacionada amb el seu propi model. Al contrari de Nicholson, Bohr no planteja els seus models com a prototipus, sinó com a àtoms reals.

En línies generals es pot dir que a finals de 1912 Bohr està convençut de:

1. *Model planetari*. Assigna 1, 2, 3... electrons a cada element. Això encara no estava massa estès, però ell recull la tradició de Thomson i Rutherford (abans d’anar a Manchester havia passat un trimestre infructuós al Cavendish amb J.J. Thomson).
2. Diferencia els fenòmens atòmics i els nuclears. És dels primers en fer-ho, per exemple per explicar radiació β ràpida o lenta.
3. h proporciona estabilitat. Georg von Hevesy, per exemple, es torna boig tractant de justificar l’estabilitat; Nicholson també la busca inspirant-se en Larmor: que la suma de les acceleracions dels electrons sigui zero. La proposta de Bohr és que no cal explicar h , no cal donar-li una fonamentació mecànica.
4. *Estat intern*: diferencia entre l’estat fonamental, permanent, natural, i l’excitat, momentani. Cal esmentar la influència en aquest sentit del llibre de Stark *Prinzipien der Atomdynamik. Die Elementare Strahlung*, de 1908. Stark aplica la quàntica a retre compte dels espectres de bandes: l’electró de valència és l’únic responsable de l’espectre.
5. Cap el gener de 1913, un cop ha llegit els articles de Nicholson, sembla que Bohr comença a parar atenció en els *espectres*: o sigui, que, curiosament, el resultat més conegut i la prova més contundent del seu model no el troba fins el final. La motivació inicial de Bohr no és, doncs, retre compte dels espectres, com tampoc ho havia estat la de Thomson ni la de Rutherford.

El 1913 apareix publicada la trilogia de Bohr “On the Constitution of atoms and molecules” [3.2]. Conté:

- Part I [Principis Generals] 1. Com lliguen els electrons els àtoms positius. 2. Consideracions generals. 3. Emissió d’espectres. 4. Continuació de les consideracions generals. 5. Absorció de radiació. 6. L’estat permanent d’un sistema atòmic.

⁹Sobre la relació de l’àtom de Thomson amb el de Bohr, vegeu [3.21]. Sobre el naixement de l’àtom de Bohr [3.4, 3.20, 3.22, 3.27]

- Part II. [Sistemes que només tenen 1 electró] 1. Suposicions generals. 2. Configuració i estabilitat dels sistemes. 3. Constitució d'àtoms que contenen molt pocs electrons: Hidrogen, Heli, Liti, Beril·li. 4. Àtoms que contenen més electrons. 5. Raigs X característics. 6. Fenòmens radioactius.
- Part III. [Sistemes que contenen molts nuclis] 1. Preliminars. 2. Configuracions i estabilitat dels sistemes. 3. Sistemes que contenen pocs electrons. 4. La molècula d'hidrogen. 5. Formació de sistemes. 6. Sistemes que contenen un nombre més gran d'electrons. 7. Observacions finals.

Només comentarem una mica els principis generals. Bohr deixa clar de bon principi que, tot i fer anar el que ell anomena model de Rutherford, no es pot fer anar l'electrodinàmica clàssica. Ja s'ha vist que no serveix (ni tampoc la mecànica) a aquest nivell de descripció. Cal introduir quelcom aliè: la constant de Planck. Bohr ho fa igualant la força centrípeta i coulombiana (e és la càrrega de l'electró i E la del nucli):

$$\frac{Ee}{r^2} = \frac{mv^2}{r}. \quad (3.7)$$

Bohr no descarta que hi hagi òrbites el·líptiques, però com que no aporten nous nivells energètics, treballa amb òrbites circulars. Prescindint ara de la radiació, l'energia W necessària per portar l'electró des de la seva òrbita fins a l'infinit donarà la mesura del radi:

$$W = -\left(\frac{1}{2}mv^2 - \frac{eE}{r}\right). \quad (3.8)$$

Això és l'energia de l'electró en òrbita. Finalment, de (3.7) i (3.8):

$$r = \frac{eE}{2W}.$$

I la freqüència:

$$\omega = \frac{2^{1/2}}{\pi} \frac{W^{3/2}}{eE\sqrt{m}} = \frac{1}{T} = \frac{v}{2\pi r}.$$

L'energia no pot tenir qualsevol valor, sinó que ha de ser (cita Nicholson):

$$W = \frac{1}{2}\tau h\omega,$$

on τ és un nombre sencer positiu. Quan l'electró ve de l'infinit (amb $v = 0$ i interacció inexistent) emet una freqüència $\omega = \omega_0/2$. Aquesta serà la freqüència de revolució a l'òrbita final. De manera que ω és una mena de valor mig entre la ω final i la ω original. Això pot estar relacionat amb la segona teoria de Planck, que feia anar múltiples de $h\nu/2$ enlloc de $h\nu$. A partir del valor d'aquesta freqüència, emprant relacions newtonianes d'equilibri de forces, Bohr dedueix la resta de magnituds:

$$W = \frac{2\pi^2 me^2 E^2}{\tau^2 h^2} \quad 2r = \frac{\tau^2 h^2}{2\pi^2 me^2 E^2} \quad \omega = \frac{4\pi^2 me^2 E^2}{\tau^3 h^3} \quad (3.9)$$

O sigui, que W , r , i ω només poden prendre certs valors. A partir d'això obté mides de l'àtom, potencials de ionització i freqüències òptiques de l'ordre de magnitud de les conegudes. Queden així definits els estats estacionaris.

A continuació tracta els processos d'emissió i adsorció i introdueix el tema dels espectres. Bohr creu que, ja posats a fer anar la hipòtesi de Planck, podem suposar que la radiació està emesa en paquets d'energia: sinó, la freqüència variaria contínuament i res no quadraria. Cita la teoria de Nicholson, però notant que no explica ni la llei de Balmer ni la de Rydberg. Per arreglar-ho cal fer dues suposicions:

1. La dinàmica del sistema en equilibri es pot tractar en termes de la mecànica ordinària, però no el pas dels sistemes entre diferents estats estacionaris.
2. El pas d'un estat estacionari a un altre produeix radiació homogènia monocromàtica [no *quanta*], la freqüència de la qual ve donada per la relació de Planck $\epsilon = h\nu$.

Manipulant les equacions (3.9) arriba a la freqüència emesa en una transició de l'estat 2 a l'1:

$$\nu = \frac{2\pi^2 me^4}{h^3} \left(\frac{1}{\tau_2^2} - \frac{1}{\tau_1^2} \right)$$

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} = \frac{2\pi^2 me^4}{h^3 c} \left(\frac{1}{\tau_2^2} - \frac{1}{\tau_1^2} \right) = R \left(\frac{1}{\tau_2^2} - \frac{1}{\tau_1^2} \right).$$

Bohr mostra a continuació com amb això pot explicar les línies de l'hidrogen. Dedueix la sèrie de Balmer i la de Paschen (infraroig), ja predita per Ritz, i també les ultraviolades. Encara més, dedueix la constant comú a totes les sèries:

$$R_o = \frac{2\pi^2 me^4}{h^3}.$$

Per la resta d'elements Bohr no obté la sèrie, però creu que és qüestió de temps i paciència. Es limita a justificar que la constant ha de ser la mateixa: la dedueix per a τ 's grans. Hi ha qui veu aquí una forma primitiva del *principi de correspondència*: per a nombres quàntics grans s'han de recuperar els resultat clàssics.

Bohr presenta un model que pretén explicar-ho tot. És una primera versió, però no ha de deixar cap fenomen atòmic fora de les seves atribucions. En els altres 2 articles de la trilogia discuteix com deuen estar fets els successius elements de la taula periòdica, com explicar els fenòmens radioactius, etc. En la tercera part parla de molècules. L'espectroscopia ja no surt gaire més: tracta de les especulacions a què s'havia dedicat a Manchester.

3.2.5 Anàlisi

- Aquest és un cas curiós i molt il·lustratiu de la diferència entre el *context del descobriment* i el *context de la justificació*. La prova més exitosa, la sèrie de Balmer, és la última que obté Bohr. Ell pensava que el seu model era útil i atinat abans d'obtenir-la, però difícilment la comunitat l'hagués acceptat sense ella.
- L'àtom de Bohr ja implica certa pèrdua de visualització: la seva forma de garantir l'estabilitat és manu militari. Els electrons, en estats estacionaris, no radien. Clàssicament això és inconcebible. El mateix passa amb els salts electrònics: perquè emeten amb la freqüència que diu Bohr? Quin és el mecanisme? Ja saben on aniran a parar abans d'arribar-hi? L'oscil·lador harmònic quàntic en dóna un exemple: què és? Com es pot definir? Quin sentit té la seva freqüència?

- Com descriu la Mecànica Quàntica les línies espectrals? Podem imaginar un electró desexcitant-se? I un àtom? Es pot donar una descripció del procés? O és només una descripció estadística? Es pot seguir parlant de salts electrònics? Recordem que els nivells de l'àtom corresponen a estats estacionaris i, per tant, si en coneixem l'energia, no en coneixem el moment en què hi ha el canvi d'estat. La vida mitjana es pot relacionar amb l'amplada de línia, però això no vol dir que es pugui determinar el mecanisme.

3.3 Experiment de Franck-Hertz

Avui parlarem una mica de la recepció del model de Bohr. Veurem que de seguida es troben proves a favor de les hipòtesis que havia fet el físic danès, però també va haver-hi objeccions serioses. Un dels experiments que trobem a la literatura és què van fer el 1914 Gustav Hertz i James Franck. Veurem que es va convertir en una de les proves més celebrades del model de Bohr malgrat les intencions dels autors.

3.3.1 Recepció del model de Bohr

Poc després de la publicació dels articles de Bohr de 1913 aparegueren proves confirmatòries: H, He^+ , espectre RX, Franck-Hertz.¹⁰ Però amb el temps es va veure que només funcionava bé per àtoms amb dos cossos: hidrogen atòmic, hidrogen molecular ionitzat, heli ionitzat. Per àtoms amb més electrons el model només donava resultats qualitius, i es pensava que era perquè les pertorbacions dels altres electrons (repulsió electrostàtica) no era negligible.

Va ser la deducció de la fórmula de Balmer i de la constant de Rydberg el que més va impressionar els seus col·legues. Tot i així, fins que no va aparèixer l'extensió de Sommerfeld a l'estructura fina, el 1916, no se li va fer massa cas (recordem que hi ha la Guerra entre mig). D'Ehrenfest, per exemple, llegim en una carta de 1913 que diu que el treball de Bohr li sembla repugnant, i que si això és física, millor tirar la física (i a ell mateix) a les escombraries ([3.31], p. 7). Encara el 1916, quan felicita Sommerfeld per carta (i als físics de Munich), diu que li sap greu que els seus èxits hagin ajudat el monstruós model de Bohr.

Què va dir Einstein? El 1913, segons Hevesy (que hi va parlar a Viena) estava sorprès positivament. Però, com molts dels seus col·legues, sembla que es va convèncer gràcies als treballs de Sommerfeld. Així ho diu en una carta de 1916, la primera conservada on es refereix a Bohr. Veurem més avall que el mateix any 1916 publica un article sobre teoria quàntica on, a més de dotar els quàntums de llum de moment, n'estableix una relació amb l'àtom de Bohr.

3.3.2 Noves evidències del model de Bohr

Abans de la reinterpretació de l'experiment de Franck i Hertz per part de Bohr, havien aparegut altres indicis favorables al model del danès. Bohr, per exemple, prediu que les sèries de l'anomenat hidrogen estel·lar d'Edward Pickering en realitat corresponen a Heli ionitzat (es confirma el 1914). Paral·lelament, ell i Antonius van den Broek identifiquen el nombre atòmic i la càrrega nuclear. Aquests resultats inspiren la recerca del britànic Henry G.J. Moseley.

¹⁰Sobre la recepció del model de Bohr es pot consultar [3.26, 3.27]

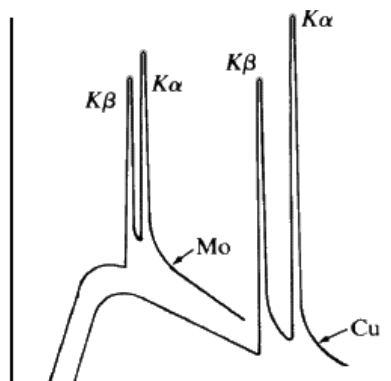


Figura 3.1: Espectres de raigs X pel molibdè i el coure. L'eix Y representa la intensitat; l'eix X la longitud d'ona.

3.3.2.1 La llei de Moseley

A principis de 1913 Henry Moseley (1887 - 1915, mort a la Gran Guerra amb 27 anys)¹¹ i Charles G. Darwin (net del naturalista) –ambdós a Manchester– demanen permís a Rutherford per a estudiar la difracció de raigs X, recentment descoberta pels investigadors de Munich. Els Bragg (W. Henry, anglès, i W. Lawrence, australià, pare i fill, ara ja els dos a Anglaterra) també els estan estudiant, perquè W. Henry creia que els raigs X eren corrents de partícules neutres. L'estiu de 1913 Moseley comença a estudiar sistemàticament aquestes emissions. La col·laboració amb Darwin no dura massa, però almenys (re)descobreixen aquesta radiació misteriosa es forma de dues contribucions: un fons homogeni, continu, i unes freqüències característiques ben definides (Fig. 3.1); el físic britànic Charles Glover Barkla (premi Nobel el 1917 per “his discovery of the characteristic Röntgen radiation of the elements”) ja ho havia notat en una sèrie de treballs iniciats el 1906.

Així com els Bragg desenvolupen, sobretot, tècniques de difracció per a analitzar estructures cristal·lines, Moseley es preocupa de fer l'anàlisi espectral dels raigs X. Tot i que els Bragg, en certa manera, van ser els pioners, es pot dir que Moseley consolida l'espectroscopia de raigs X com a disciplina.

Moseley troba, a part de l'espectre continu, dos grups de ratlles, que denomina K ($n_f = 1$) i L ($n_f = 2$); vegeu les figures 3.1 i 3.2. Dins de cada grup, hi ha 2 ratlles més intenses, que denomina α i β (forta i dèbil). Moseley no va fer anar la notació K_α , K_β , L_α i L_β , però es va imposar ràpidament.

Va introduir una novetat experimental: un tub de raigs catòdics que fa xocar els electrons contra una zona molt petita del blanc, i després els raigs X han de passar per una petita escletxa de platí i després un orifici d'alumini; la resta de radiació l'aïlla amb plom. La radiació anava cap a l'espectroscopi i finalment era capturada en una pantalla on es fotografiava. Estudia 11 elements: calci, titani, escandi, vanadi, crom, manganès, ferro, cobalt, níquel, coure i zinc. El novembre informa a Bohr que ha obtingut, de llarg, el que ell esperava. Després es trasllada a Oxford, on segueix investigant fins el maig de 1914, seguint amb altres línies.

Farem un resum dels resultats més importants de les investigacions de Moseley [3.30]:

¹¹ Sobre Moseley, vegeu l'article de Heilbron [3.18].

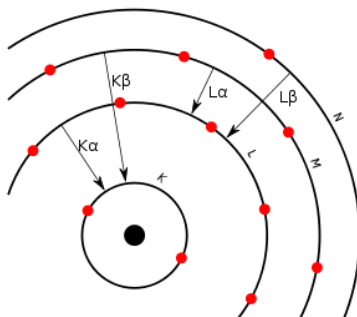


Figura 3.2: Esquema de transicions per les línies K_α , K_β , L_α i L_β de l'espectre de raigs X.

- La freqüència de qualsevol línia de l'espectre de raigs X és aproximadament proporcional a $\nu = A(N - b)^2$, on A i b són constants (en les representacions típiques es grafica $\sqrt{\nu}$ vs. N per cada sèrie). Obté les K_α , K_β , L_α i L_β de diferents elements. Per la K_α s'ha de complir, segons Bohr:

$$\nu_\alpha = \nu_o(N - 1)^2 \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2} \right).$$

I per la L_α :

$$\nu_\alpha = \nu_o(N - 7,4)^2 \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{3^2} \right).$$

En aquest darrer cas dins el parèntesi tindríem la càrrega efectiva, i l'apantallament seria 7,4.

El resultat important és que queda clar que la càrrega nuclear és N . Antonius van de Broek també havia proposat que el nombre atòmic (el lloc a la taula) no fós $A/2$ sinó un nombre sencer. Encara, però, no tenia significat. Això també és el que defensava, per exemple, Rutherford. L'espectre de raigs X d'un element (des de l'alumini a l'or) ve caracteritzat pel nombre sencer N . Això és molt important, perquè vol dir que hi ha una magnitud molt rellevant que varia de forma discreta i regular. A més, aquestes línies han de tenir a veure amb les capes internes, que deuen ser molt semblants entre elements. Les capes superficials, per contra, han de ser les més característiques.

- N és el nombre atòmic d'un element i s'identifica amb el nombre de càrregues positives que hi ha al nucli. Moseley cita el resultat de Rutherford: la desviació de les partícules α era per un nucli amb una càrrega positiva d'aproximadament $A/2$ electrons, on A és el pes atòmic.
- Tabula N des de l'alumini, suposant que és 13 (correcte), fins l'or (79). Coincideix amb el lloc que ocupen en el sistema periòdic, i el pes augmenta en dues unitats. L'ordre del nombre atòmic és el mateix que el del pes atòmic excepte en els casos en què aquest últim no està en concordança amb el de les propietats químiques. Per exemple, el níquel i el cobalt (27 i 28) estan girats (58,97 g

i 58,68 g). Abans no estava clar quin anava abans a la taula. Mendeleiev els havia posat en l'ordre *correcte* per què es va basar en les propietats físiques i químiques i no en el pes.

- Identifica tres elements, tres N 's per descobrir: 43, 61, 75 [posteriorment: Tecneci, Prometi, Reni].

Ni molt menys s'ha de pensar que aquesta contribució es va entendre immediatament com un èxit de la teoria de Bohr. De fet, sí va tenir èxit però perquè hi havia molta part experimental, no pel contingut teòric. Segons com, va contribuir més aviat a difondre els descobriments de Rutherford. Fins el 1916 l'àtom de Bohr no comença a establir-se. Recordem novament que això vol dir que estem en plena Gran Guerra. Al final, Alemanya va quedar una mica aïllada per beligerant i perdedora. Per tant, s'ha d'esperar una mica a veure el model de Bohr acceptat.

3.3.2.2 Efectes d camps elèctrics i magnètics

El 20 de novembre de 1913 Stark publica les seves observacions sobre el desdoblament de les línies espectrals de l'hidrogen (recordem que l'efecte Zeeman era conegut des de finals del segle anterior). La separació és proporcional a la intensitat del camp, i el coeficient de proporcionalitat depèn de la línia. Hi ha un primer intent d'explicar-ho amb el model de Bohr per part de Warburg, senzillament variant la segona hipòtesi fonamental, però no és reeixit. El 1914 i 1915 Bohr analitza l'efecte dels camps elèctric i magnètic en l'espectre de l'hidrogen. Es centra en n 's grans i moviments estrictament periòdics, doncs el model és massa precari. Fa algo com això:

$$E_n - E_{n-1} \approx h\bar{\nu}_n \Rightarrow \frac{dE}{dn} \approx h\bar{\nu}_n.$$

Segons Darrigol [3.4], en els manuscrits li diu 'principi de correspondència', i aquí vol dir poca cosa més que per n 's grans coincideixi lo mesurat amb lo deduït del model. Bohr dedueix, mitjançant aquest principi de correspondència primitiu (regla de selecció) resultats satisfactoris per l'efecte Stark:

- Per les components extremes, dedueix la proporcionalitat amb el camp (posició).
- Fent anar una analogia clàssica.
- Obté la polarització correcta d'aquestes components.

Ara bé, posteriors observacions refuten aquests resultats: les línies es separen en més de dues components, i els resultats només són *bons* per les components dels extrems. En l'efecte Zeeman la cosa encara és pitjor. Bohr obté violacions de la regla $\Delta E = h\nu$, i ha de posar coses com $\Delta E = h(\nu \pm \delta\nu)$ (segons Darrigol, inclús hi ha errors en les consideracions energètiques de Bohr [3.4]).

3.3.2.3 L'experiment de Franck-Hertz

James Franck i Gustave Hertz (nebot de Heinrich), ajudants de Heinrich Rubens (un dels principals implicats en la obtenció de l'espectre del cos negre) presenten els resultats d'aquest experiment a la *Societat Alemanya de Física* l'abril de 1914 [3.11, 3.12].¹²

¹²Sobre la història d'aquest experiment, es pot consultar l'article de C.A. Gearhart [3.13]. També el de Horn i Goldstein [3.23]

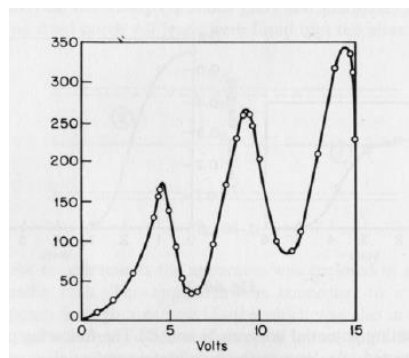


Figura 3.3: Figura que apareix a l'article de Franck i Hertz [3.11]. A l'eix de les X es representa el voltatge d'acceleració dels electrons, i a les Y 's la intensitat d'arribada del feix.

Des de 1911, estudien els tubs de descàrrega gasosa, en particular la connexió entre el potencial de ionització d'un gas i la teoria quàntica. Van estudiant potencials de ionització de diferents gasos, i el 1914 presenten uns resultats inesperats: troben un potencial de 4,9 volts amb mercuri (Fig. 3.3) i 21 volts amb heli. Remeten, en les seves explicacions, a Stark i Lennard (que era qui havia introduït el mètode).¹³ Ho relacionen amb la teoria quàntica, però emprant un model més semblant al de Thomson que el de Bohr: el model de Stark [3.13]. Identifiquen l'emissió que es veu de la transició amb $h\nu \approx 4,9$ volts ($\lambda = 2536 \text{ \AA}$), i en dedueixen la constant de Planck. Per ells aquesta radiació, que coincideix amb una de les línies del mercuri, vindria provocada per una oscil·lació d'un electró amb aquesta freqüència. També és el valor que disten els pics d'intensitat (Fig. 3.3). De manera que uns electrons ionitzarien el mercuri i uns altres crearien ressonàncies.

Sembla que Bohr, el 1913, no havia acudit a dades d'aquest tipus. Sí predeia en la seva trilogia que si un electró col·lisiona amb un àtom, perdrà energia en valors quantitzats. El 1915 proposa, a partir del coneixement d'altres sèries de mercuri, que els 4,9 volts no siguin el potencial de ionització, com diuen Franck i Hertz, sinó el de transició entre dos estats estacionaris.¹⁴ Si els electrons que col·lisionen amb el mercuri tenen una energia inferior, no perden energia perquè no poden.

No és fins el 1919 que Franck i Hertz accepten que han proporcionat una confirmació de la teoria atòmica de Bohr: és un recolzament importantíssim per la idea d'estat estacionari perquè mostra que l'estabilitat supramecànica està a prova de les col·lisions electròniques. Els hi donen el premi Nobel el 1925 "for their discovery of the laws governing the impact of an electron upon an atom".

3.3.2.4 Les regles de quantització de Sommerfeld

Un dels primers intents d'agrupar i justificar totes les quantitzacions fetes fins aleshores (Planck, Ehrenfest, Einstein, Bohr) és el de Sommerfeld i l'escola de Munich. Proposa, el 1916:

¹³El potencial de ionització del mercuri és 45 eV.

¹⁴Avui diríem que correspon a la transició $6^1S_0 \rightarrow 6^3P_1$.

$$\oint p_i dq_i = n_i h.$$

(p_i és el moment, q_i la posició, n_i un membre sencer, i $\oint$ indica una integral sobre un cicle complet). Wilson i Ishiwara, però no en treuen tantes conseqüències com Sommerfeld. Ell aplica la relativitat a les òrbites bohrianes i obté el·lipses. Troba un nou desdoblament en l'hidrogen, que ja s'havia observat aleshores: l'estructura fina. Per a fer-ho introdueix el segon nombre quàntic (azimutal).

Karl Schwarzschild i Paul S. Epstein segueixen el camí obert per Sommerfeld i reten compte de l'efecte Stark. Sommerfeld mateix i Debye generalitzen la quantització a moviments multiperíodics. Intenten aplicar-ho a l'estudi de l'efecte Zeeman i obtenen un resultat satisfactori a mitjes: han d'idear regles de selecció *ad hoc*.

La novetat més important és que per primer cop les regles es poden aplicar a moviments multiperíodics, no només als estrictament periòdics. Aquests moviments es poden descomposar en periòdics, descriure amb les variables acció-angle, però no tenen perquè ser periòdics. Bohr, després de 1916, ho incorpora a la seva teoria. També tracta de relacionar els harmònics dels moviments amb les freqüències de les línies: juntament amb Kramers dedueix alguna regla de selecció i intensitats i regles de construcció d'àtoms. És el germen del principi de correspondència.

3.3.2.5 Les probabilitats de transició d'Einstein

En uns articles de 1916-1917 Einstein aplica el model de Bohr a estudiar l'equilibri matèria radiació en un article on introdueix les probabilitats de transició [3.8]: dues induïdes (emissió i adsorció) i una espontània (emissió). La idea és que l'àtom de Bohr sigui el responsable de l'intercanvi entre matèria i radiació, és a dir, que faci el paper dels ressonadors planckians. Amb això i imposant equilibri, Einstein arriba a la llei de Planck. Aquest és el procediment.

En un sistema de dos nivells $\epsilon_n > \epsilon_m$ ($\epsilon_n - \epsilon_m = h\nu$) l'equilibri ve donat per:

$$p_m \rho B_n^m e^{-\beta \epsilon_m} = p_n \rho B_m^n e^{-\beta \epsilon_n} + p_n A_m^n e^{-\beta \epsilon_n}, \quad (3.10)$$

on p_i és el pes estadístic de l'estat i , i B_i^j la probabilitat de transició induïda de l'estat j a l' i i A_m^n la probabilitat espontània.¹⁵ Imposant que en el límit de densitats ρ grans (Rayleigh-Jeans) s'obté

$$p_m B_n^m = p_n B_m^n,$$

i per tant

$$\rho = \frac{A_m^n / B_m^n}{e^{\frac{\epsilon_n - \epsilon_m}{k_B T}} - 1}. \quad (3.11)$$

Imposant ara que

$$\frac{A_m^n}{B_m^n} = \alpha \nu^3$$

¹⁵Notem que el procés eminentment quàntic és l'emissió induïda. És el principi fonamental pel que funcionen els làsers, construïts per primer cop el 1960. Veurem més avall (apèndix 3.B), que si traiem aquest terme obtenim la llei de radiació de Wien.

i

$$\frac{\epsilon_n - \epsilon_m}{\kappa_B T} = h\nu$$

ja tenim la llei de Planck a partir de (3.11).

En aquest mateix article Einstein demostra amb un altre tractament (estudiant les fluctuacions) que per a que hi hagi equilibri en els processos elementals, cal assignar moment als quanta d'energia. A partir d'aquí sí són partícules: tenen energia i moment.

Bohr es queda amb la primera part de l'article, i no dona importància a la segona, doncs mai li van agradar els quanta de llum; no es va acceptar fins que no va tenir més remei, després de l'estudi de l'efecte Compton, i només després d'intentar explicar-lo sense quàntums de llum. Introdueix aquestes probabilitats a la seva nova teoria per a calcular intensitats de les línies. Aquest tipus d'explicació evita parlar del mecanisme responsable d'aquestes transicions. Bohr no ho sap, Einstein tampoc. A la llarga, el primer s'hi conformarà (forçat, diria ell, per les observacions), el segon sempre pensarà que la teoria, tot i funcionar molt bé, no és la definitiva, perquè no és completa.

3.3.3 La nova teoria de Bohr

El 1915 Bohr es proposa consolidar la teoria atòmica i la teoria quàntica en general. Vol clarificar-la, en part perquè s'estan fent molts càlculs poc cuidadosos a partir del seu model. Finalitza la redacció del nou text el 1916, però no la publica (ja en tenia les proves d'impremta) per què just li arriben al despatx els treballs de Sommerfeld sobre l'estructura fina [3.38]. En aquest treball inèdit Bohr formula suposicions positives només vàlides per sistemes estrictament periòdics. Principalment es basa en la hipòtesi adiabàtica d'Ehrenfest (1916) per deduir una regla de quantització generalitzada: moviments “permesos” es transformen en “permesos” en una transformació infinitament lenta de les forces que actuen sobre el sistema. Això permet, per exemple, obtenir els moviments quànticament permesos d'un oscil·lador anharmonic a partir dels d'un harmònic (Fig. [?]). Bohr veu en aquesta transformabilitat contínua dels estats estacionaris una conseqüència de la seva necessària estabilitat.

3.3.3.1 *On the Quantum Theory of Line Spectra, 1918*

Després de retirar de la impremta el seu primer intent de 1916, el 1918 Bohr finalitza un nou treball que, ara sí, presenta una teoria quàntica general [3.3]. La nova teoria incorpora les regles de Sommerfeld, amb els tractaments de Schwarzschild i Epstein, les probabilitats de transició d'Einstein, i la hipòtesi adiabàtica d'Ehrenfest (principi de transformabilitat mecànica). Hi trobem també una primera versió (sense el nom) del principi de Correspondència: en el límit de vibracions lentes (n 's grans) l'espectre quàntic teòric és igual al clàssic. El fa servir per justificar que les probabilitats de transició estan relacionades amb les intensitats, i també per calcular polaritzacions. La nova teoria abarca moviments multiperiòdics. La primera part, finalitzada el novembre de 1917, tracta dels principis generals de la teoria, i la segona, del desembre de 1918, està centrada en l'àtom d'hidrogen. La tercera no es va publicar fins el 1922.

A partir d'aleshores lo que més li interessa a Bohr és justificar la taula periòdica, investigació per la que li donaran el Nobel el 1922: “for his services in the investigation of the structure of atoms and of the radiation emanating from them”.

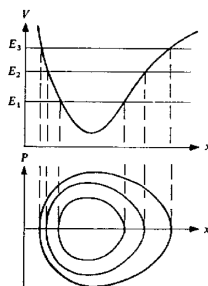


Figura 3.4: Potencial anharmònic. Els estat permesos ja no són el·lipses, com en el cas de Planck.

Cap el 1922 tot sembla anar sobre rodes. Hevesy i Coster descobreixen un nou element predit per Bohr: el Hafni (en honor de Bohr: Hafniae és Copenhagen), Pauli publica un model de la molècula d'hidrogen ionitzada que funciona força bé. Però el problema ve amb l'Heli. Kramers està a Copenhagen des de 1916 (després d'haver fet la tesi amb Ehrenfest). Ha anat fent coses amb l'Heli, però no ho publica fins el 1923: no dona bé. També Van Vleck, als Estats Units, publica els seus càlculs, obtenint coses molt semblants però igualment desquadrades de les mesures. El problema rau en què segons aquests càlculs, que semblen impecables, l'estat normal de l'Heli és inestable, sempre segons la teoria de Bohr. La cosa empitjora quan Heisenberg i Born estudien els estats excitats amb teoria de pertorbacions: les condicions quàntiques no estan bé i la mecànica no val ni als estats estacionaris. A partir d'aquí la mecànica ordinària va perdent presència a la teoria quàntica. Però això ja és una altra història.

Els anys 1923 i 1924 hi ha molts models diferents per explicar l'efecte Zeeman anòmal, que també es convertirà en un problema. Ja es coneixen molts multiplets. Pauli, Heisenberg, Born, i d'altres, s'hi dediquen molt, violen principis, introdueixen nombres semienters, etc. A principis de 1924 s'escampa la idea que la teoria de Bohr-Sommerfeld no funciona. Es pot parlar de crisi perquè les línies espectrals han passat a ser un problema greu, quan originalment era la principal prova de la teoria de Bohr.

3.3.4 Anàlisi

- Aquest experiment posa realment de manifest l'estabilitat atòmica? És un experiment important per què es provoquen col·lisions *controlades*, no com en els espectres, i es mesura el que es reb. Seria el primer experiment de col·lisions on es veu la quantització de l'energia. En els espectres hi ha col·lisions però només es mesura l'emissió.
- Com podem distingir (experimentalment) si hem vist la ionització o una transició entre nivells electrònics? Es podia fer a l'època?
- Per què no es veuen altres transicions en l'experiment de Franck-Hertz? Vegeu [3.6, 3.15, 3.17, 3.47].

- Gearhart explica amb detall com aquest experiment inicialment no es va entendre pels autors com una prova del model de Bohr, ans al contrari [3.13]. De fet, és interessant veure com els propis protagonistes van canviant la interpretació i la versió de la història al llarg dels anys.
- Com s'explica l'estabilitat avui? El problema de l'estabilitat té a veure amb el problema de la identitat dels àtoms: els models planetaris no prohibeixen configuracions intermitjes, però els àtoms sempre són iguals. Entre el ferro i el cobalt, per exemple, no hi ha cap element, cap configuració de transició. És la perfecta identitat que Maxwell veia com a prova de l'existència de la ma d'un Creador: només hi ha certes configuracions eren estables. Per què?

Apèndixs

3.A Models

Tant Bohr com Heisenberg després, com d'altres, es preguntaven si tenia sentit “entendre” un mecanisme si aquest no era mecànic. Això ho havia manifestat clarament Lord Kelvin dient que per ell ‘entendre’ implicava pensar en molles, politges, etc. Molts argumentaven que era una qüestió d'intuïció i sentit comú, o sigui, d'educació. Per alguns, una *educació quàntica* permetria no veure la quàntica com algo tan estrany. Heisenberg mateix comparava la seva actitud amb els observables en la primera versió de la Mecànica Matricial amb el que havia fet Einstein per construir la Relativitat. És realment comparable? Són igualment no visualitzables les dues teories més celebrades de la Física Moderna? I què fem a la Mecànica Estadística? És visualitzable la temperatura en termes mecànica? I l'energia interna U ?

3.B Probabilitats de transició

Podem fer anar el mètode d'Einstein (3.10) per entendre una mica més les diferències entre les lleis de radiació. En el cas de Rayleigh-Jeans el que s'obté és trivial: quan la densitat de radiació és alta podem negligir la probabilitat d'emissió espontània. O sigui:

$$p_m B_n^m = p_n B_m^n \Rightarrow e^{-\beta \epsilon_n} = e^{-\beta \epsilon_m}.$$

Per tant, en aquest límit podem considerar que estem en un continu d'energies, i $\epsilon_n \approx \epsilon_m$. Per obtenir la llei de Wien cal plantejar l'equació d'equilibri sense fer anar l'emissió induïda, doncs estem en una regió amb una densitat de radiació baixa. És a dir:

$$p_m B_n^m e^{-\beta \epsilon_m} \rho = p_n A_m^n e^{-\beta \epsilon_n}.$$

i per tant:

$$\rho = \frac{A_m^n}{B_m^n} e^{\beta(\epsilon_n - \epsilon_m)}. \quad (3.12)$$

Bibliografia

- [3.1] BAILY, C. Early atomic models – from mechanical to quantum (1904-1913). *The European Physical Journal H* 38 (2013), 1–38.
- [3.2] BOHR, N. On the constitution of atoms and molecules. *Philosophical Magazine* 26 (1913), 1–25, 476–502, 857–875.
- [3.3] BOHR, N. On the quantum theory of line spectra. *Det. Kgl. Danske Vidensk. Selsk. Matem.-Fysiske Meddelelser* 4 (1918), 1–36, 103–166.
- [3.4] DARRIGOL, O. *From c-numbers to q-numbers: the classical analogy in the history of quantum theory*. Berkeley: University of California Press, 1992.
- [3.5] DARRIGOL, O. Quantum theory and atomic structure, 1900-1927. In *The Cambridge History of Science. Vol. 5. The modern physical and mathematical sciences.*, M. J. Nye, Ed. Cambridge: Cambridge University Press, 2003, pp. 331–349.
- [3.6] DAVIS, B., AND GOUCHER, F. Ionization and excitation of radiation by electron impact in mercury vapor and hydrogen. *Physical Review* 10 (1917), 101–115.
- [3.7] EHRENFEST, P. Welche Züge der Lichtquantenhypothese spielen in der Theorie der Wärmestrahlung eine wesentliche Rolle? *Annalen der Physik* 36 (1911), 91–118.
- [3.8] EINSTEIN, A. Zur Quantentheorie der Strahlung. *Deutsche Physikalische Gesellschaft Verhandlungen* 16, 18 (1916), 47–62. Reimprès a *Physikalische Zeitschrift* 18, pp. 121-128. Reimprés a [3.25], pp. 362-370. Versió anglesa a [3.10], pp. 212-216.
- [3.9] EISBERG, R., AND RESNICK, R. *Física Cuántica. Átomos, moléculas, sólidos, núcleos y partículas*. México: Limusa, 1993.
- [3.10] ENGEL, A. *The collected papers of Albert Einstein. Vol. 6. The Berlin years: writings, 1914-1917. English translation of selected texts*. Princeton: Princeton University Press, 1997. Traducció de textos seleccionats de [3.25].
- [3.11] FRANCK, J., AND HERTZ, G. Über Zusammenstöße zwischen Elektronen und Molekülen des Quecksilberdampfes und die Ionisierungsspannung desselben. *Verhandlungen der Deutsche Physikalische Gesellschaft* 16 (1914), 457–467.
- [3.12] FRANCK, J., AND HERTZ, G. On the excitation of the 2536 mercury resonance line by electron collisions. *Verhandlungen der Deutsche Physikalische Gesellschaft* 16 (1914), 512. Traducció anglesa de [3.39], 160-166.
- [3.13] GEARHART, C. A. The Franck-Hertz experiments, 1911-1914. Experimentalists in search of a theory. *Physics in perspective* 16 (2014), 293–343.
- [3.14] GEIGER, H., AND MARSDEN, E. On a diffuse reflection of the α -particles. *Proceedings of the Royal Society A* 82 (1909), 495–500.
- [3.15] GENOLIO, R. Average energy of electrons in a Franck-Hertz tube. *American Journal of Physics* 41 (1973), 288–290.

- [3.16] HAAS, A. E. Über die elektrodynamische Bedeutung des Planckschen Strahlungsgesetzes und über eine neue Bestimmung des elektrischen Elementarquantums und der Dimensionen der Wasserstoffatome. *Sitzungsberichte der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften in Wien II*, 1 (1910), 119–144.
- [3.17] HANNE, G. What really happens in the Franck-Hertz experiment with mercury? *American Journal of Physics* 56 (1987), 696–700.
- [3.18] HEILBRON, J. L. The work of H.G. Moseley. *Isis* 57 (1966), 336–364.
- [3.19] HEILBRON, J. L. The scattering of α and β particles and Rutherford's atom. *Archive for History of Exact Sciences* 4 (1968), 247–307.
- [3.20] HEILBRON, J. L. The genesis of the Bohr atom. *Historical Studies in the Physical Sciences* 1, 3 (1969), 211–290.
- [3.21] HEILBRON, J. L. J.J. Thomson and the Bohr atom. *Physics Today* (april 1977), 23–30.
- [3.22] HERMANN, A. *The genesis of quantum theory*. Cambridge: MIT Press, 1971. Versió anglesa de C.W. Nash. Original en alemany de 1969.
- [3.23] HON, G., AND GOLDSTEIN, B. R. Centenary of the Franck-Hertz experiments. *Annalen der Physik* 12 (2013), A179–A183.
- [3.24] HON, G., AND GOLDSTEIN, B. R. J.J. Thomson's plum-pudding atomic model: The making of a scientific myth. *Annalen der Physik* 8/9 (2013), A129–A133.
- [3.25] KOX, A., KLEIN, M. J., AND SCHULMANN, R. *The Collected Papers of Albert Einstein. Vol. 6. The Berlin Years: writings, 1914–1917*. Princeton: Princeton University Press, 1996.
- [3.26] KRAGH, H. Conceptual objections to the Bohr atomic theory – do electrons have a “free will”? *European Physical Journal H* 36 (2011), 327–352.
- [3.27] KRAGH, H. *Niels Bohr and the quantum atom*. Oxford: Oxford University Press, 2012.
- [3.28] MCCORMMACH, R. Henri Poincaré and the quantum theory. *Isis* 58 (1967), 37–55.
- [3.29] MEHRA, J. *The Solvay conferences on physics: aspects of the development of physics since 1911*. Dordrecht: Reidel, 1985.
- [3.30] MOSELEY, H. G. J. The high-frequency spectra of the elements. *Philosophical Magazine* 26 (1913), 1024–1034.
- [3.31] PÉREZ, E., AND PIÉ I VALLS, B. Bohr and Ehrenfest: transformations and correspondences in the early 1920s. *The European Physical Journal H* 41, 2 (2016), 93–136.
- [3.32] RUTHERFORD, E. The scattering of α and β particles by matter and the structure of the atom. *Philosophical Magazine* 21 (1911), 669–688.
- [3.33] RUTHERFORD, E. The structure of the atom. *Philosophical Magazine* 27 (1914), 488–498.

- [3.34] RUTHERFORD, E., AND ROYDS, T. The nature of the α particle from radioactive substances. *Philosophical Magazine* 17 (1909), 281–286.
- [3.35] RUTHERFORD, E., AND SODDY, F. Radioactive change. *Philosophical Magazine* 5 (1903), 576–591.
- [3.36] RYDBERG, J. Recherches sur la constitution des spectres d’émission des éléments chimique. *Den Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar* 23, 11 (1890), 576–591.
- [3.37] SÁNCHEZ DEL RÍO, C., Ed. *Física Cuántica*. Madrid: Pirámide, 1997. Autors diversos.
- [3.38] SOMMERFELD, A. The fine structure of hydrogen and hydrogen-like lines. *European Physical Journal H* 39 (2014), 179–204. Original alemany aparegut el 1915 a *Sitzungsberichte der mathematisch-physikalischen Klasse der K.B. Akademie der Wissenschaften zu München*, 459–500.
- [3.39] TER HAAR, D. *The old quantum theory*. Oxford: Pergamon Press, 1967.
- [3.40] THOMSON, J. J. On the masses of the ions at low pressures. *Philosophical Magazine* 48 (1899), 547–567.
- [3.41] THOMSON, J. J. *Conduction of electricity through gases*. Cambridge: Cambridge University Press, 1903. Primera edició.
- [3.42] THOMSON, J. J. *Electricity and matter*. New York: Charles Scribner’s Sons, 1904.
- [3.43] THOMSON, J. J. On the structure of the atom: an investigation of the stability and periods of oscillation of a number of corpuscles arranged at equal intervals around the circumference of a circle. *Philosophical Magazine* 7 (1904), 237–265.
- [3.44] THOMSON, J. J. The structure of the atom. *Proceedings of the Royal Institution Friday March 10* (1905).
- [3.45] THOMSON, J. J., Ed. *The corpuscular theory of matter*. New York: Charles Scribner’s Sons, 1907.
- [3.46] THOMSON, J. J. The scattering of rapidly moving electrified particles. *Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* 15 (1910), 465–471.
- [3.47] VAN DER BIJL, H. Theoretical considerations concerning ionization and single-lined spectra. *Physical Review* 10 (1917), 546–556.

Capítol 4

Difracció d'electrons

Després de la Gran Guerra, la teoria quàntica es va anar construint entorn l'*On the Quantum Theory of Line Spectra* de Bohr i l'*Atombau und Spektrallinien* de Sommerfeld [4.2, 4.29].¹ Ambdós donen preponderància a les mesures espectrals i l'estructura atòmica, que és del que hem estat parlant en les darreres sessions. Mica en mica, es va aclarint l'estructura interna de l'àtom: nombre d'electrons, pes atòmic, càrrega nuclear. El model de Bohr té problemes conceptuals de visualització, que es centren en l'origen de la freqüència d'emissió i els salts electrònics. També la causalitat dóna problemes: l'electró ha d'emetre durant un salt una freqüència que depèn d'allà on anirà a parar.

Hi ha, però, una altra via, gairebé independent d'aquests dos autors, i que podem anomenar *via estadística*, i de la que també hem anat parlant. Es la que va començar amb Planck el 1900, i la seva imitació i adaptació dels mètodes de Boltzmann al sistema de la radiació, i va continuar amb la hipòtesi estadística d'Einstein de 1905. El propi Einstein continuà, pràcticament en solitari, amb les calors específiques, el 1907, l'estudi de les fluctuacions, el 1909 (on ja proposa una mena de compromís entre les visions corpuscular i ondulatoria, una mena de dualitat, a la que arriba analitzant les fluctuacions de la radiació), i les probabilitats de transició, el 1916, que vem veure en la sessió anterior. Paral·lelament, cal esmentar els treballs de l'altre especialista en mecànica estadística, Ehrenfest, i especialment els seus treballs de 1911 i 1914 (amb H. Kamerlingh-Onnes). Finalment, ja a la dècada dels 20, els experiments de Compton revifem la hipòtesi dels quanta de llum, i Bose, el 1924, dóna la idea clau a Einstein per a construir finalment la teoria quàntica del gas ideal. Això el porta a interessar-se per la hipòtesi de De Broglie, qui des de 1921 venia desenvolupant una teoria ondulatoria de la matèria. Schrödinger utilitzarà aquestes idees per deduir la teoria d'Einstein de manera ondulatoria, jut abans de formular la mecànica ondulatoria i reconèixer la seva inspiració en els treballs d'Einstein.

4.1 Primeres aparicions de la dualitat

El 1909, a Salzburg, Einstein va suggerir per primer cop la natura dual de la radiació a partir de l'anàlisi de les fluctuacions. Presenta el famós *Gedankenexperiment* d'un mirall semireflexant (només reflexa freqüències entre ν i $\nu + d\nu$) dins una cavitat

¹Les fonts principals d'aquest capítol són Pais [4.23], Sánchez Ron [4.28], Navarro [4.22], Jammer [4.19], Wheaton [4.34] i Stuewer [4.30].

Radiació $m = 0$	Matèria $m \neq 0$
1880's Raigos catòdics Radiació tèrmica 1888 Ones electromagnètiques	1800 Dalton
	1897 Electrons/corpuscles 1900 Planck $\varepsilon = nh\nu$
$\rho(\nu, T) d\nu = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}$	
1905 Einstein: quanta de llum $\varepsilon = h\nu$ ($h\nu \gg kT$) 1909 Fluctuacions $\overline{\Delta\varepsilon^2} = \frac{c^3}{8\pi\nu^2} \rho^2 d\nu V + h\nu\rho$	Moviment brownià 1908 Geiger, Marsden, Rutherford
	1911 Atomisme: Perrin Millikan , difracció RX 1913 Bohr $p_\phi = n\hbar$ Moseley 1914 Franck-Hertz + elimina els ressonadors
1916 Einstein: moment dels quanta	
1921 Efecte Compton	1923 De Broglie $\lambda = \frac{h}{p}$ $\nu = \frac{E}{h}$
1924 Bose	1925 Bose-Einstein: dualitat Elsasser :difracció d'electrons Fermi-Dirac
1926 Electrodinàmica quàntica	1927 Davisson-Germer/ G.P. Thomson

Figura 4.1: Cronologia de l'aparició de la quantització

amb radiació. El gas està en equilibri tèrmic (teorema d'equipartició) i la qüestió és investigar com s'establirà l'equilibri amb la radiació (el mirall fa de intermediari). A partir de la relació entre l'entropia i la probabilitat de Boltzmann [4.8]:

$$S = \kappa_B \ln W$$

obté l'expressió de la dependència de la probabilitat amb l'energia:

$$W = e^{S/\kappa_B} \Rightarrow dW = e^{S/\kappa_B} d\eta \cdot ct. \quad (4.1)$$

η és l'energia d'un petit volum v considerat, que forma part del volum total V , d'energia H_o ($v \ll V$; vegeu la figura 4.2). Les entropies d'aquests dos volums les designarem amb σ i Σ . En el volum petit, l'entropia de vegades no serà σ perquè tindrem fluctuacions:

$$S = \Sigma + \sigma = \Sigma_o + \sigma_o + \left(\frac{d(\Sigma + \sigma)}{d\epsilon} \right)_o \epsilon + \frac{1}{2} \frac{d^2(\Sigma + \sigma)}{d\epsilon^2} \epsilon^2 + \dots$$

El terme de la primera derivada es fa zero (perquè és un mínim d'entropia) i per tant, segons l'expressió (4.1) podem escriure:

$$dW = ct \cdot e^{-\frac{1}{2\kappa_B} \left(\frac{d^2\sigma}{d\epsilon^2} \right)_o \epsilon^2} d\epsilon.$$

O sigui, que és una gaussiana amb valor quadràtic mig:

$$\overline{\epsilon^2} = \frac{\kappa_B}{\left(\frac{d^2\sigma}{d\epsilon^2} \right)_o}.$$

Si ara, partint d'aquesta expressió, fem el càlcul pertinent amb la llei de radiació de Planck (2.13), obtenim unes fluctuacions per l'energia de radiació de Planck:²

$$\overline{\Delta\epsilon^2} = h\nu\rho + \frac{c^3}{8\pi\nu^2}\rho^2. \quad (4.2)$$

Els dos termes es poden relacionar amb la llei de radiació de Wien i amb la de Rayleigh-Jeans, que correspondrien als comportaments corpuscular i ondulatori de la llei de radiació, respectivament.³ Pel que fa a la quantitat de moment transferida Einstein obté:

$$\frac{\overline{\Delta^2}}{\tau} = \frac{1}{L} \left(h\nu\rho + \frac{L^3}{8\pi\nu^2}\rho^2 \right) d\nu S.$$

Després d'això no hi ha molt més, en l'àmbit de la quàntica i la radiació. Algun autor (M. Wolfke) intenta relacionar els quanta i la relativitat als anys 13 i 14, Ehrenfest que els quanta d'Einstein han de ser indistingibles (no fa anar aquest mot) el 1914, i si no ho són la llei de radiació que s'obté per l'equilibri és la de Wien. Einstein, el 1912, analitza l'efecte fotoquímic amb quanta, i el 1916-17 escriu els articles sobre radiació dels que vem parlar al capítol anterior. En ells, dota els quanta de llum

²Hem d'agafar l'expressió (2.14) i derivar respecte ρ .

³Els dos termes s'obtenen si reproduïm el procediment amb (2.12) i

$$\varphi_{R-J} = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \kappa_B \left(\ln \frac{\rho}{Nh\nu} + 1 \right).$$

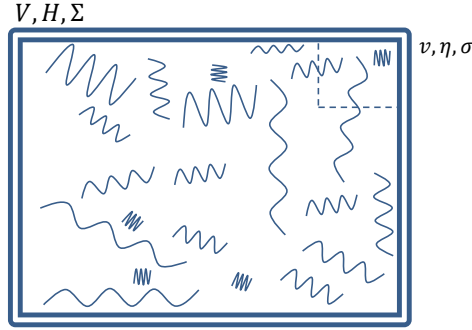


Figura 4.2: Cavitat de volum V amb radiació. L'energia total és H i l'entropia Σ . Estudem les fluctuacions en un volum petit v , on l'energia val η i l'entropia σ .

de moment a més de l'energia que ja tenien des de 1905. Ho fa amb un raonament semblant al de 1909: anal·litza les fluctuacions, però ara en els processos elementals, quàntum a quàntum. Dedueix la llei de Planck a partir de l'àtom de Bohr i l'existència de 3 processos elementals (amb probabilitats): ja es poden eliminar els ressonadors planckians.

Tot i així, els seus col·legues van seguir sense fer-li massa cas. Arthur Compton posarà unes bases més sòlides el 1921 per a la consideració corpuscular de la llum, de la mateixa manera que Fresnel ho havia fet per la teoria ondulatoria el 1818.

Els aspectes qualitius fonamentals es coneixien feia temps: Eve (1904) o Klee-man (1908) havien estudiat els coeficients d'absorció de la radiació secundària. Però a part dels coeficients d'absorció no es feien mesures acurades. Thomson, el 1906, elabora una teoria de la dispersió de raigs γ d'alta freqüència: la freqüència de la radiació emesa és independent de la incident: es fan vibrar electrons i aquests emeten. Això coincideix força bé per "raigs tous" i angles no molt petits. El 1913, Gray qüestiona la teoria de Thomson i suggereix que els raigs X i els raigs γ són de natura similar.

Ishino mostra, el 1917, que la radiació γ secundària és molt menor que la predita per la teoria de Thomson. Gray proposa, el 1920, fer servir un espectròmetre enlloc de només fer mesures d'absorció. Els Bragg ja ho havien descrit però ningú no ho havia fet anar en experiments de dispersió. Les teories clàssiques fracassen una rere l'altra: Schott (1920), Compton (1918,1919). Cal un nou plantejament, i això és el que fa Compton els anys 1921 i 1922.

Compton fa anar l'espectròmetre per RX i observa l'angle: la freqüència de la radiació no depèn tant del blanc com de la freqüència incident i l'angle de sortida. Busca, des d'un inici, una explicació mecanicista, i troba que per mantenir la teoria clàssica caldria assignar als electrons velocitats de l'ordre de la velocitat de la llum. Aquesta teoria, en general, no té bona rebuda. Per exemple, William Duane, catedràtic del *National Research Council*, no la veu amb bons ulls. Finalment, atès que ni l'efecte Doppler ni la teoria de Thomson poden explicar satisfactòriament el resultat dels experiments, Compton imagina que l'energia de cada raig X es concentra en una partícula i obté:

$$\Delta\lambda = \frac{h}{m_e c}(1 - \cos\theta) \quad E_{ret} = h\nu \frac{2\alpha \cos^2\varphi}{(1 + \alpha)^2 - \alpha^2 \cos^2\varphi}$$

($\lambda_C = h/m_e c$ es coneix com la longitud d'ona Compton. Fent anar la K_α del molibdè i grafit, Compton comprova que les fórmules funcionen [4.5]. La radiació es comporta com si estigués constituïda de corpuscles amb moment i energia. Peter Debye ho havia pensat i proposat de manera paral·lela a *Physikalische Zeitschrift* [4.7], i per això se'l considera codescubridor d'aquest fenomen. A Compton li donen el Premi Nobel de 1927 per descobrir aquest efecte, a compartir amb C.H.R. Wilson, l'inventor de les cambres de boira “for his method of making the paths of electrically charged particles visible by condensation of vapour” (notem que parlen de *paths*).

La teoria es discuteix força els anys següents, 1923-1924. Duane diu que ell mesura una altra cosa, però mica en mica la unanimitat es va establint. Es comencen a analitzar fenòmens que es consideraven proves irrefutables de la constitució ondulatoria de la llum, i es veu que es poden explicar corpuscularment. Per exemple, Robert Emden dedueix, a partir dels quanta, Stefan-Boltzmann, la llei del desplaçament, la llei de Planck, i l'efecte Doppler; Schrödinger, el 1922, proposa una deducció de l'efecte Doppler més acurada; el mateix any, Oseen troba solucions de les equacions de Maxwell on l'energia s'acumula en un angle sòlid arbitràriament petit; el 1923 Duane investiga en la difracció i la transferència de moment de quanta a matèria. Compton investiga la difracció Fraunhofer. Ehrenfest i Epstein en fan un estudi extens però es veuen incapaces d'assignar als quanta fase i coherència. Els problemes apareixen amb sistemes de difracció finits.

El conflicte és considerable, i s'agreuja amb el fenomen de la dispersió òptica: la teoria de perturbacions de Bohr no ret compte dels experiments i no hi ha forma de prendre una decisió: en els processos d'interacció matèria-radiació es necessiten, per un cantó, per explicar l'efecte Compton, quanta, i ones d'un altre per explicar la difracció i la interferència.

Val a dir que tot i això Bohr no claudica, i fa un últim intent, el 1924, amb la teoria BKS (Bohr, Kramers i Slater) d'evitar els quanta [4.3]. En aquesta teoria el principi de conservació de l'energia no es satisfà en els processos individuals, i els ressonadors estan en una mena de contacte constant. Pocs mesos després, Geiger i Bothe, i Compton i Simon, mostren que no funciona, que l'energia es conserva en processos individuals i no només en valor mig. Aquí Bohr definitivament canvia d'actitud, doncs tot això s'afegeix a què el seu model fa aigües amb els àtoms multieletrònics i amb l'efecte Zeeman.

4.1.1 Aplicació de la teoria quàntica al gas ideal (matèria)

La teoria estadística clàssica del gas ideal la va establir Boltzmann el 1877 en introduir la avui cèlebre deducció combinatòria de la distribució d'equilibri (de Maxwell-Boltzmann). El que fa és maximitzar:

$$S = \kappa_B \ln W$$

amb

$$W = \frac{N!}{n_1! n_2! \dots}, \quad (4.3)$$

on n_i és el nombre de molècules que hi ha a la cel·la i ; W és la permutabilitat. Per maximitzar, però, cal considerar les lligadures:

$$E = \sum_i n_i \epsilon_i \quad N = \sum_i n_i.$$

D'aquesta manera obté el factor de Boltzmann:

$$n_i \propto e^{\beta \epsilon_i}$$

(β és un multiplicador de Lagrange, una constant).

En 1913, el més d'abril, es van celebrar a Göttingen –ciutat alemanya coneguda entre altres coses per la seva prestigiosa universitat– les conferències Wolfskehl. Aquestes jornades estaven patrocinades per la fundació d'aquest nom (els fons, inclosos els interessos, van ser deixats en herència pel matemàtic adinerat Paul Wolfskehl, mort el 1906, per premiar qui aconseguís demostrar el teorema de Fermat). Pocs anys després de la mort del mecenes, els administradors van decidir dedicar la fortuna a altres activitats, com per exemple les conferències Wolfskehl, que acostumaven a consistir en unes 4 o 5 lliçons dictades per experts científics. Se celebraven durant la primavera/estiu. Les últimes van ser les que va fer Niels Bohr el 1921, en el que es va conèixer com el *Bohr Festspiele*. Van ser les últimes perquè la inflació va acabar reduint l'herència Wolfskehl a no res.

Alguns dels ponents dels primers anys van ser Lorentz, Poincaré, Sommerfeld i Planck. El gran interès dels organitzadors per teories modernes de la física va convertir aquestes trobades en fites molt rellevants en la història de la teoria quàntica. Per exemple, el 1913 el célebre matemàtic, professor de Göttingen, David Hilbert –membre de la fundació– va convidar diversos experts en teoria cinètica. Entre altres, van acudir Planck, Debye, Nernst, Sommerfeld, Lorentz, Kamerlingh-Onnes i Keesom. Durant aquelles jornades –conegudes com la *Gaswoche*– la teoria quàntica va ser tractada en nombroses ocasions i s'hi van presentar intents d'aplicar la hipòtesi quàntica al càlcul de l'energia cinètica de les molècules d'un gas. També es va discutir àmpliament la segona teoria de Planck, especialment la seva conseqüència més sobtada: el punt zero d'energia.

L'aplicació de la teoria quàntica al moviment de translació d'un gas ideal ja s'havia fet amb anterioritat: Otto Sackur i Hugo M. Tetrode ho havien fet el 1911 i 1912, respectivament, obtenint l'expressió de l'entropia d'un gas ideal monoatòmic quantitzant l'espai fàsic en cel·les de volum h^{3N} (N és el nombre de molècules). En els anys successius aquestes deduccions van ser objecte de discussió, principalment pel que fa a la constant de l'entropia obtinguda. Bàsicament, aquest problema consisteix en com determinar les constants de S , doncs termodinàmicament són físicament irrelevants, per què Clausius va definir l'entropia amb un diferencial:

$$dS = \frac{dU}{T}.$$

Per solucionar el problema de la N Sackur fa els càlculs en volums V/N (recorregut lliure mig), i Tetrode introdueix l'argument de l'intercanvi, després seguit per Planck, i encara avui repetit: cal dividir la funció de partició per $N!$ per no comptar estats de més. Des de 1906 hi ha propostes de com fixar la constant de l'entropia mitjançant el teorema de Nernst. Hi ha diverses versions (encara avui). Una d'elles, la que assumeix Planck, és la que diu que $S = 0$ a $T = 0$. És clar que ben mirat això no fixa el valor de la constant... al menys a temperatures altes. Recordem:

$$S = \kappa_B \ln \Omega = N \kappa_B \left[\ln \left(\frac{2\pi m \kappa_B T}{h^2} \right)^{3/2} V + \frac{3}{2} \right]$$

Cal afegir la divisió per $N!$ per arreglar aquest problema:

$$S = \kappa_B \ln \Omega = N \kappa_B \left[\ln \left(\frac{2\pi m \kappa_B T}{h^2} \right)^{3/2} \frac{V}{N} + \frac{5}{2} \right],$$

que es coneix com a equació de Sackur-Tetrode.

4.2 La teoria quàntica del gas ideal

Les deduccions de Sackur i Tetrode són quàntiques només en el sentit que quantitzen l'espai fàsic i calculen la funció de partició absoluta. Fins aleshores, seguint a Boltzmann i Gibbs, només es tenien en compte quocients entre espais fàssics.

El 1924 Satendra Nath Bose envia un article a *Philosophical Magazine* i li rebutgen per trivial. El físic indi, que feia anys havia demanat permís personalment a Einstein per traduir algun treball de relativitat, li envia l'article a Einstein demanat-li que, si ho creu convenient, el tradueixi i l'envii a *Annalen der Physik*. Einstein ho fa i hi afegeix una nota del traductor [4.4]: segons ell és un avenç important per a construir una teoria quàntica dels gasos idelas. Poc després Bose li envia un altre article i Einstein també el tradueix i afegeix una altra nota, aquest cop dient que creu que està equivocacat. Arrel d'això Bose va estar un any per Europa, treballant amb Einstein, però sembla que la cosa no va prosperar. Einstein li havia proposat 2 temes: 1) Implica la nova estadística una nova interacció entre quanta? 2) Quina és la relació entre la nova estadística i la Mecànica Quàntica?

El mèrit del treball de Bose consisteix en haver deduit corpuscularment el factor de la densitat d'estats,

$$\frac{8\pi v^2}{v^3}.$$

D'aquesta manera, pretén haver eliminat la contradicció inherent a la teoria quàntica (entre la corpuscularitat i la teoria de Maxwell). L'article es titula "La llei de Planck i la hipòtesi dels quanta de llum". Proposa que:

$$\int dx dy dz dp_x dp_y dp_z = \frac{4\pi h^3 v^2}{c^3} V dv \quad (4.4)$$

(després multiplicarà per 2 per considerar els dos estats de polarització). O sigui, calcula la densitat d'estats com fem avui, a partir del volum d'una esfera d'equació:

$$\left(\frac{hv}{c} \right)^2 = p_x^2 + p_y^2 + p_z^2,$$

que és la relació que Einstein havia establert perls quanta de llum el 1916 [4.9]. A partir d'aquí, Bose preten imitar Boltzmann fil per randa. El quid de la qüestió està en maximitzar l'expressió:

$$W^s = \frac{(A^s!)}{n_1^s! n_2^s! \dots} \quad W = \prod_s W_s \quad (4.5)$$

amb les lligadures:

$$\sum_i n_i^s \epsilon_i = E \quad \sum_i n_i^s = A^s \quad N^s = \sum_i n_i^s. \quad (4.6)$$

A^s és el nombre de cel·les amb una determinada energia, que ve donat per (4.4). Notem que aquí les n_i^s 's signifiquen quantes cel·les s hi ha amb i quanta, que no és el mateix que volien dir les n_i de Boltzmann (4.3). A continuació, Bose maximitza (4.5) (fent anar Stirling) i obté:

$$E = N^s h\nu^s = \sum_s \frac{8\pi h^3 (\nu^s)^3}{c^3} d\nu V \frac{1}{e^{\frac{h\nu^s}{\beta}} - 1},$$

que és la fórmula de Planck. Bose no diu res sobre la indistingibilitat ni el significat nou amb què dota les n_i . Senzillament centra el càlcul en quines cel·les hi ha amb tal ocupació, però no hi posa èmfasi. Tampoc planteja que estigui fent hipòtesis especials. En resum, no sembla conscient de fer res de l'altre món.

Per contra, Einstein queda meravellat, i de seguida fa la teoria quàntica del gas ideal, imitant el que ha fet Bose però afegint ara la lligadura de que es conservi el nombre total de partícules (la lligadura sobre N que Bose posa a (4.6) no intervé en el seu càlcul) [4.10–4.12]. Einstein obté que el nombre mig de molècules per cel·la n_i és (en el sentit de Bose, no de Boltzmann):

$$\overline{n_i} = \frac{1}{e^{\gamma\epsilon_i} - 1},$$

on γ és una constant que depèn de la temperatura i del potencial químic. A més, nota que:

1. desapareix el problema de la N (extensivitat), i
2. es satisfà el teorema de Nernst.
3. A més, deixa constància que Ehrenfest li ha fet veure que les partícules ja no són independents.

En la primera entrega Einstein també para atenció (al final), sobre la paradoxa de Gibbs. Quelcom misteriós passa que fa que el gas es comporti com un tot. No es pot obtenir:

$$S(E, V, N) = NS(E/N, V/N, 1),$$

sinó:

$$S(T, V, \mu)$$

(μ és el potencial químic). O sigui, només pot obtenir un resultat treballant en el que avui anomenem col·lectivitat grancanònica, tot i que estrictament parlant Einstein no fa anar col·lectivitats, sinó que segueix més d'aprop els mètodes de Boltzmann.⁴ En la segona entrega esbossa una possible via de resposta: la tesi de De Broglie, que el físic francès recentment havia defensat a la Sorbona, suggereix que potser hi ha una mena de camp ondulatori que acompanya les partícules, reprenent el fil amb què començàvem el capítol. La solució de l'entrellat a què va portar la radiació sembla que necessàriament implicava un comportament dual.

⁴Això implica treballar amb $S(E, V, N)$ to ti que no se'n pugui obtenir una expressió tancada.

4.2.1 La hipòtesi de De Broglie

La teoria quàntica del gas d'Einstein de 1924-25 es pot veure com una formalització de les idees de De Broglie. Si la teoria de la dispersió de Kramers va preludiar la mecànica matricial de Heisenberg, la teoria del gas ideal d'Einstein va fer el mateix amb la mecànica ondulatòria de Schrödinger. Ambdues herències van ser reconegudes pels seus beneficiaris.

Louis de Broglie (1892-1987), aristòcrata, germà del físic Maurice de Broglie (18 anys més petit), inicialment va estudiar història, però les investigacions del seu germà l'atrauen cap a la física. Maurice feia experiments amb radiacions (RX, efecte fotoelèctric, etc.) i es trobava constantment amb manifestacions del comportament corpuscular de la radiació al laboratori; més centrat en la part experimental, no va desenvolupar teòricament aquestes observacions. Per cert, que Maurice va ser l'editor de les actes del primer Congrés Solvay, de 1911, juntament amb Paul Langevin.

El 1922 Louis publica una nota on discuteix la possible natura corpuscular de la radiació, que es manifesta en experiments amb RX i raigs gamma, i suggereixen que les equacions de Maxwell poden ser una aproximació macroscòpica d'un procés discret, com les equacions de la hidrodinàmica ho són respecte la constitució molecular. En aquest sentit recorda els arguments d'Einstein de 1905. Però ho porta també a la matèria. Una de les fonts d'inspiració de De Broglie és l'àtom de Bohr: els electrons hi tenen moviments quantitzats. En una nova nota de 1923 afirma que la nova dinàmica del punt material lliure és a l'antiga dinàmica el que la òptica ondulatòria és a la geomètrica. El 25 de novembre de 1924 defensa la seva tesi a la Sorbona, *Recherches sur la théorie des quanta*. Hi trobem les avui famoses relacions:

$$\nu = \frac{E}{h} \quad \lambda = \frac{h}{p}$$

(E és l'energia, h la constant de Planck, ν la freqüència, λ la longitud d'ona, i p el moment). Això seria vàlid tant per la matèria com per la radiació, doncs en la teoria de De Broglie cada objecte té associada una ona. No hi ha ones o partícules, sinó un ens intermig. Aquesta λ es coneix avui com a longitud d'ona De Broglie.

Erwin Schrödinger era dels pocs experts del moment en mecànica estadística. Escriu a Einstein el 1925 per demanar-li explicacions sobre la teoria del gas que acaba de publicar, aduint que no l'acaba d'entendre. Finalment no només l'entén sinó que fa el càlcul amb ones a la De Broglie i obté els mateixos resultats que Einstein (o sigui: com modes propis però amb una altra densitat d'estats i uns altres nivells energètics). Són ones o són partícules? Poc després s'en va als Alps, el Nadal, i allí troba l'equació de als valors propis que avui porta el seu nom i obté la sèrie de Balmer de l'hidrogen.

Amb el pas dels anys, Schrödinger es va mantenir escèptic respecte l'estat de l'atomisme en la nova mecànica, que ell havia contribuït a aixecar [4.24]. Per exemple, el 1944 escriu [4.26]:

According to modern views, a gas must not be regarded as consisting of n identical systems in loose-energy contact, since the energy levels of the gas are not the sums of the energy levels of its n constituents in all combinations. They are numerically equal to them, certainly. But any two gas levels which differ only by an exchange of roles between two (or more) of the n identical atoms or molecules, have to be regarded as one and the same level of the gas. (...) The underlying physical idea is that

the particles are energy quanta without individuality; that Democritos of Abdera, not Max Planck, was the first quantum physicist.

4.2.2 La difracció d'electrons

Einstein només esmenta, com a possibles conseqüències mesurables de la nova teoria quàntica del gas ideal relacionar això amb la contribució dels electrons lliures a la conducció i amb la superfluïdesa de l'He (viscositat zero), o a la capacitat calorífica. També comenta de passada efectes de difracció de partícules. Això, en certa manera, tancaria el cercle iniciat per ell mateix el 1905: a la natura corpuscular de la radiació se li afegeix ara la natura ondulatoria de la matèria.

L'any 1925 Walter Elsasser, estudiant de Göttingen, va interpretar unes observacions de 1923 dels físics estatunidencs Clinton J. Davisson i C.H. Kunsman, dels laboratoris Bell, com patrons d'interferència d'electrons. Aquests autors havien publicat els resultats d'estudiar la incidència de feixos electrònics sobre platí sense donar-li aquest significat. Elsasser va anar a un seminari de F. Hund on aquest va discutir els treballs de Davisson i Kunsman i, després, a la biblioteca, va llegir els dos primers articles d'Einstein sobre la teoria quàntica del gas ideal, on s'esmenta la hipòtesi de de Broglie. Va comentar-li la idea a James Franck, poc amic de l'especulació, però que tot i així li recomanà escriure una nota per *Die Naturwissenschaften*. A la revista li va tocar decidir a Ernst Pringsheim, qui va preguntar a Einstein. Aquest no estava gens segur que la hipòtesi de de Broglie s'hagués de prendre tant seriosament, però va recomanar publicar la nota.

No va ser fins el 1927 quan Davisson, presentant noves mesures, ara amb L.H. Germer, va admetre la nova interpretació, tot i que criticant alhora els procediments emprats per Elsasser: segons ells la seva deducció era errònia. Born havia dit que aquests resultats segurament tenien a veure amb l'estructura de capes situades a distàncies regulars del nucli. Ningú, però, havia fet els càlculs.

El 1928, amb una altre dispositiu, George P. Thomson va trobar el mateix resultat, considerat com establert des d'aleshores per la comunitat de físics: els electrons, en certes condicions, es comporten com si fossin ones: "Experiments on the Diffraction of Cathode Rays", rebut el novembre de 1927 i publicat el 1928 als *Proceedings de la Royal Society* [4.32]. Davisson va rebre el premi Nobel de 1937 juntament amb el fill de J.J. Thomson: "for their experimental discovery of the diffraction of electrons by crystals".

4.3 Anàlisi

Per què Davisson considera que l'anàlisi de Elsasser és erroni? Hi ha una altra possible explicació dels anells?

Apèndixs

4.A Partícules i teoria quàntica de camps

A. Hobson discuteix fins a quin punt es pot parlar de partícules d'acord amb la teoria quàntica de camps, on les úniques entitats considerades són de l'estil:

$$\hat{\psi}(\vec{x}, t) = \sum_{\vec{p}, \vec{s}} u_{\vec{p}, \vec{s}} \hat{a}_{\vec{p}, \vec{s}} + v_{\vec{p}, \vec{s}} \hat{a}_{\vec{p}, \vec{s}}^{\dagger}$$

$\hat{a}$ i $\hat{a}^{\dagger}$ són els operadors escala i que no es poden mesurar com es mesuren els camps clàssics. Ell defensa que no hi ha partícules i presenta una anàlisi exhaustiva de l'experiment de la doble escletxa per argumentar-ho. També menciona l'efecte *Unruh*, la no-localitat d'un únic quantum i la necessitat del *buit quàntic* (amb partícules). Altres articles relativament recents apareguts a l'*American Journal of Physics* i altres revistes que discuteixen la pertinència de parlar de partícules en el marc de la teoria quàntica de camps ([?, 4.1, 4.6, 4.14–4.18, 4.21, 4.27, 4.33]). També es pot llegir el text de Schrödinger “¿Qué es una partícula elemental?”, de 1951 [4.25].

Bibliografia

- [4.1] BIANCHI, M. Quantum fields are not fields; comment on “There are no particles, there are only fields, by Art Hobson”. *American Journal of Physics* 81, 9 (2013), 707–708.
- [4.2] BOHR, N. On the quantum theory of line spectra. *Det. Kgl. Danske Vidensk. Selsk. Matem.-Fysiske Meddelelser* 4 (1918), 1–36, 103–166.
- [4.3] BOHR, N., KRAMERS, H. A., AND SLATER, J. C. The quantum theory of radiation. *Philosophical Magazine* 10 (1924), 785–802.
- [4.4] BOSE, S. N. Plancks Gesetz und Lichtquantenhypothese. *Zeitschrift für Physik* 26 (1924), 178–181. Versió anglesa a [4.31].
- [4.5] COMPTON, A. H. A quantum theory of the scattering of X-rays by light elements. *Physical Review* 21 (1923), 483–502.
- [4.6] CONN HENRY, R. The real scandal of quantum mechanics. *American Journal of Physics* 77, 10 (2009), 869–870.
- [4.7] DEBYE, P. Zerstreuung von Röntgenstrahlen und Quantentheorie. *Physikalische Zeitschrift* 24 (1923), 161–166.
- [4.8] EINSTEIN, A. Zum gegenwärtigen Stand des Strahlungsproblems. *Physikalische Zeitschrift* 10, 6 (1909), 185–193.
- [4.9] EINSTEIN, A. Zur Quantentheorie der Strahlung. *Deutsche Physikalische Gesellschaft Verhandlungen* 16, 18 (1916), 47–62. Reimprès a *Physikalische Zeitschrift* 18, pp. 121–128. Reimprès a [4.20], pp. 362–370. Versió anglesa a [4.13], pp. 212–216.
- [4.10] EINSTEIN, A. Quantentheorie des einatomigen idealen Gases. *Königliche Preussische Akademie der Wissenschaften. Sitzungsberichte* (1924), 261–267. Preussische Akademie der Wissenschaften .Phys.-math. Klasse .Sitzungsberichte (1924):261-267.
- [4.11] EINSTEIN, A. Quantentheorie des einatomigen idealen Gases. Zweite Abhandlung. *Königliche Preussische Akademie der Wissenschaften. Sitzungsberichte* (1925), 3–14. Preussische Akademie der Wissenschaften, Phys.-Math. Klasse, Sitzungsberichte (1925): 3-14. [Listed under 1925 SB, HB].

- [4.12] EINSTEIN, A. Zur Quantentheorie des idealen Gases. *Königliche Preussische Akademie der Wissenschaften. Sitzungsberichte* (1925), 18–25. Preussische Akademie der Wissenschaften, Phys.-Math. Klasse, Sitzungsberichte.
- [4.13] ENGEL, A. *The collected papers of Albert Einstein. Vol. 6. The Berlin years: writings, 1914–1917. English translation of selected texts.* Princeton: Princeton University Press, 1997. Traducció de textos seleccionats de [4.20].
- [4.14] HOBSON, A. Response to “The real scandal of quantum mechanics” by Richard Conn Henry. *American Journal of Physics* 77, 10 (2009), 870–871.
- [4.15] HOBSON, A. Response to “The scandal of quantum mechanics” by N.G. van Kampen. *American Journal of Physics* 77, 4 (2009), 293.
- [4.16] HOBSON, A. Response to M.S. de Bianchi and M. Nauenberg. *American Journal of Physics* 81 (2013), 709–711.
- [4.17] HOBSON, A. Response to Sciamanda’s letter. *American Journal of Physics* 81 (2013), 645.
- [4.18] HOBSON, A. There are no particles, there are only fields. *American Journal of Physics* 81 (2013), 211–223.
- [4.19] JAMMER, M. *The conceptual development of quantum mechanics.* New York: McGraw Hill, 1966.
- [4.20] KOX, A., KLEIN, M. J., AND SCHULMANN, R. *The Collected Papers of Albert Einstein. Vol. 6. The Berlin Years: writings, 1914–1917.* Princeton: Princeton University Press, 1996.
- [4.21] NAUENBERG, M. Comment on “There are no particles, there are only fields,” by Art Hobson. *American Journal of Physics* 81 (2013), 708–709.
- [4.22] NAVARRO, L. *Einstein, profeta y hereje.* Barcelona: Tusquets, 2009.
- [4.23] PAIS, A. ‘Subtle is the Lord ...’ *The Science and the Life of Albert Einstein.* Oxford: Oxford University Press, 1982. Versió en castellà: ‘El señor es sutil’... *La ciencia y la vida de Albert Einstein.* Barcelona: Ariel, 1984.
- [4.24] PIÉ I VALLS, B., AND PÉREZ, E. L'àtom de Schrödinger. *Comprendre* 16, 2 (2014), 5–28.
- [4.25] SCHRÖDINGER, E. ¿Qué es una partícula elemental? In *¿Qué es una ley de la naturaleza*, E. Schrödinger, Ed. México: Fondo de Cultura Económica, 1975, pp. 164–191.
- [4.26] SCHRÖDINGER, E. *Statistical Thermodynamics.* New York: Dover, 1989.
- [4.27] SCIAMANDA, R. There are no particles, and there are no fields. *American Journal of Physics* 81 (2013), 645.
- [4.28] SÁNCHEZ RON, J. M. *Historia de la física cuántica I. El período fundacional 1880–1926.* Barcelona: Crítica, 2001.
- [4.29] SOMMERFELD, A. *Atombau un Spektrallinien.* Braunschweig: Friedrich Vieweg & Sohn, 1919.

- [4.30] STUEWER, R. H. *The Compton effect: turning point in physics*. New York: Science History Publications, 1975.
- [4.31] THEIMER, O., AND RAM, B. The beginning of quantum statistics. *American Journal of Physics* 44 (1976), 1056–1057.
- [4.32] THOMSON, G. P. Experiments on the diffraction of cathode rays. *Proceedings of the Royal Society* 117A (1928), 600–609.
- [4.33] VAN KAMPEN, N. G. The scandal of quantum mechanics. *American Journal of Physics* 76, 11 (2008), 989–990.
- [4.34] WHEATON, B. R. *The tiger and the shark. Empirical roots of wave-particle dualism*. Cambridge: Cambridge University Press, 1983.