



Einstein i la calor específica dels sòlids: arguments per a una teoria quàntica

Enric Pérez *

Introducció

Els quatre físics de Berlín que havien participat al primer congrés Solvay, celebrat a Brussel·les la tardor de 1911 -Max Planck, Walther Nernst, Heinrich Rubens i Emil Warburg-, van signar, el juny de 1913, un document on recomanaven als seus confreres de l'Acadèmia Prussiana de Ciències que hi admetessin Albert Einstein, aleshores professor a la Universitat de Praga, com a membre (Proposta d'admissió d'Einstein a l'Acadèmia Prussiana de Ciències en qualitat de membre, 12 de juny, 1913 (Klein et al., 1993b)). En aquest text, tantes vegades citat, llegim, després de les línies dedicades a elogiar els seus treballs sobre relativitat, i que clouen manifestant l'escassetesa d'aplicacions pràctiques d'aquesta teoria, el següent

“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 a 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 que indica els fonaments per als desenvolupaments futurs de la nova cinètica atòmica. També ha posat en relació la hipòtesi quàntica amb els efectes fotoquímics i fotoelèctrics, ha establert noves i interessants expressions verificables experimentalment, i ha estat un dels primers a 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 n’hi ha un, d’entre els problemes importants, tan abundants en la física moderna, sobre el qual Einstein no hagi pres una posició digna d’atenció. Que en les seves especulacions, en alguna ocasió, també hagi errat l’objectiu, com per exemple en la hipòtesi dels quàntums 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.”

L’especulació einsteiniana dels quàntums de llum és tit-

*Enric Pérez (Barcelona, 1974) és doctor en Ciències Físiques i actualment és professor associat substituït a la Facultat de Física de la Universitat de Barcelona (UB).

llada d’error (però no la fórmula per a l’efecte fotoelèctric obtinguda a partir d’ella, inclosa en la mateixa publicació). Per contrast, els seus treballs en el camp que avui es designaria *física de l’estat sòlid* són presentats com a fiadors de la solvència científica del jove aspirant. Jove, almenys, com a aspirant a membre de l’Acadèmia Prussiana de Ciències, perquè Einstein tenia, aleshores, 34 anys. El principal motiu d’aquest reconeixement no era altre que haver formulat, el 1905, la teoria de la relativitat (més endavant anomenada *especial*, per distingir-la de la general, publicada el 1916, veure e.g., (Navarro i Sallent, 2005)).

Aquest document no és particular -tot i ser particularment interessant- en el sentit que contingui una visió poc comuna en aquells temps dels assoliments d’Einstein, sinó que no és difícil comprovar com la seva ocurrència d’emprar la hipòtesi quàntica de Planck -no la hipòtesi dels quàntums de llum- per calcular la calor específica dels sòlids, publicada el gener de 1907, va ser vista -tot i que, com veurem, no de manera immediata- com una fita molt més rellevant que el fet d’haver suggerit -encara que de manera *heurística*- una tornada a una constitució corpuscular de la llum. I això tant per a la incipient teoria quàntica com per a la promoció personal del mateix Einstein. Qualsevol intent de privilegiar l’article de 1905 sobre els quàntums enfront d’aquest de 1907 ha de plantejar-se sempre en termes del desenvolupament que les idees quàntiques van tenir en la ment d’Einstein, i no en la seva repercussió.

Abans d’exposar amb una mica de detall els arguments que suporten aquesta valoració introductòria, faré un breu resum d’aquest article, en què Einstein connecta per primera vegada la hipòtesi quàntica i les propietats termodinàmiques dels sòlids (Einstein, 1907) (veure també (Klein, 1965), (Kuhn, 1980), (Pais, 1984) i la nota editorial dels *Collected papers* “*Einstein’s early work on the quantum hypothesis*” que es troba a (Stahel, 1989)). L’article es titula *La teoria de la radiació de Planck i la teoria de les calors específiques*, i està signat el novembre de 1906. Malgrat això, sempre s’hi fa referència com *l’article de 1907* -i així ho faré a partir d’ara- perquè va aparèixer en el número de gener de la revista *Annalen der Physik* (tot i que, segons consta als *Collected papers*,



Figura 1: Albert Einstein (c. 1912)



Figura 2: Paul Drude. Einstein cita les seves investigacions sobre dispersió òptica

es va publicar el 28 de desembre de 1906).

Com que Einstein s'explica prou bé, tractaré de retre compte del contingut de l'article cenyint-me al seu ordre discursiu, citant literalment els fragments on la meua intervenció no podria sinó explicar pitjor que l'autor el que l'autor volia explicar.

La teoria de la radiació de Planck i la teoria de les calors específiques

De bon començament, trobem una fugaç valoració d'Einstein de les seves contribucions a l'encara pràcticament inexistent teoria quàntica (Einstein, 1907, pàg. 180 (214 de la versió anglesa)):

“En dos treballs anteriors he mostrat que la interpretació de la llei de distribució d'energia de la radiació negra conforme a l'esperit de la teoria de Boltzmann de la segona llei ens condueix a una nova concepció dels fenòmens d'emissió i absorció de llum.”

(Els dos treballs a què fa referència són el famós de 1905 i un altre de 1906 (Einstein 1905, 1906)). Einstein, després d'assenyalar el caràcter embrionari d'aquests recents assaigs quàntics, enuncia l'objectiu de la seva nova aportació (Einstein, 1907, pàg. 180 (214 de la versió anglesa)):

“En el treball següent es mostrarà que la teoria de la radiació -i en especial la teoria de Planck- condueix a una modificació de la teoria cineticomolecular de la calor, mitjançant la qual es podran eliminar algunes dificultats que han entremencat l'aplicació d'aquesta teoria. També se subministra una determinada relació entre els comportaments tèrmics i òptics dels sòlids.”

Tot i que no presenta la típica divisió per seccions, l'article té dues parts clares. La primera conté una deducció -o, millor, justificació- de la llei de radiació de Planck. La segona, el càlcul de la calor específica d'un sòlid fent ús d'una nova suposició.

Deducció de la llei de Planck

Un succint recordatori dels fonaments de la *teoria general molecular de la calor* -Einstein cita el seu propi article sobre aquest tema de 1903 - li permet particularitzar l'expressió de la probabilitat dW que un sistema a temperatura T tingui energia entre E i $E + dE$,

$$dW = C e^{-(N/RT)E} \omega(E) dE \quad (1)$$

(C és una funció de la temperatura absoluta T , N el nombre d'Avogadro i R la constant dels gasos), al cas de l'oscil·lador harmònic, on la funció $\omega(E)$ és constant:

$$dW = \text{const} \times e^{-(N/RT)E} dE. \quad (2)$$

Segons això, l'energia mitjana d'un oscil·lador és:

$$\bar{E} = \frac{\int E e^{-(N/RT)E} dE}{\int e^{-(N/RT)E} dE} = \frac{RT}{N}. \quad (3)$$

Com que aquesta expressió pot ser aplicada a un ió que fa un moviment harmònic unidimensional, se'n pot deduir la densitat espectral de radiació ρ_ν corresponent a la freqüència ν , atenent a una importantíssima relació entre aquestes magnituds obtinguda per Planck:

$$\bar{E}_\nu = \frac{c^3}{8\pi\nu^2} \rho_\nu \quad (4)$$

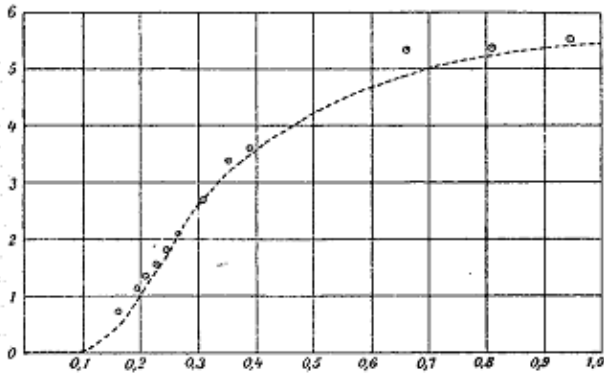


Figura 3: Gràfic presentat per Einstein. Els punts experimentals són els mesurats per Weber el 1875 per a la calor específica del diamant. La corba discontinua correspon a l'expressió (12) amb una freqüència fixada tal que $\lambda = 11,0\mu$. Les abscisses representen la magnitud $x (= T/\beta\nu)$, i.e., la temperatura multiplicada per una constant

on \bar{E}_ν representa l'energia mitjana d'un oscil·lador de freqüència ν i c és la velocitat de la llum en el buit. La densitat espectral de radiació serà

$$\rho_\nu = \frac{R}{N} \frac{8\pi\nu^2}{c^3} T. \quad (5)$$

És sabut -continua Einstein- que aquesta fórmula només proporciona dades que s'apropen als punts experimentals en la zona de valors grans del quocient T/ν . Per obtenir la llei de radiació de Planck cal modificar alguna de les suposicions emprades. Proposa no qüestionar la relació (4) i centrar-se en la (3), que afecta, de retruc, la (2). La teoria cinetico-molecular prescriu la constància de la funció $\omega(E)$. Però, des del punt de vista de la teoria general molecular de la calor, això no és més que una elecció d'entre les a priori possibles. Una altra elecció pot ser

$$\omega = 0, \quad (6)$$

per a tots els valors de l'energia que no estiguin infinitament a prop de

$$E = 0, \varepsilon, 2\varepsilon, 3\varepsilon, \dots, \quad (7)$$

mentre que per a la resta es compleixi

$$\int_0^\alpha \omega dE = \int_\varepsilon^{\varepsilon+\alpha} \omega dE = \int_{2\varepsilon}^{2\varepsilon+\alpha} \omega dE = \dots = A \quad (8)$$

on A és una constant i α és infinitament petita davant ε . En altres paraules (Einstein, 1907, pàg. 183 (217 de la versió anglesa)):

“Aquesta estipulació implica [...] la suposició que l'energia de les estructures elementals considerades [i.e., dels oscil·ladors] només pren els valors infinitament propers a $0, \varepsilon, 2\varepsilon$, etc.”

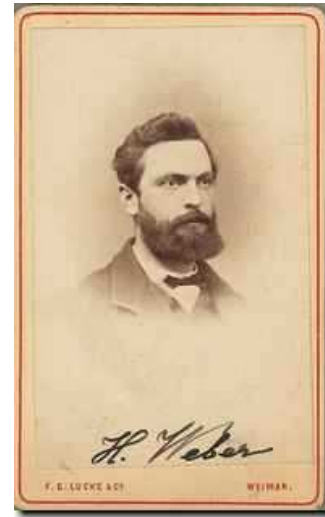


Figura 4: Heinrich F. Weber va ser professor d'Einstein a l'Escola Politècnica de Zuric i autor de les mesures de la calor específica del diamant que trobem en l'article de 1907

Ara, el càlcul de l'energia mitjana es converteix en la suma de dues sèries

$$\begin{aligned} \bar{E} &= \frac{\int E e^{-(N/RT)E} dE}{\int e^{-(N/RT)E} dE} \\ &= \frac{0 + A\varepsilon e^{-\frac{N}{RT}\varepsilon} + 2A\varepsilon e^{-\frac{N}{RT}2\varepsilon} + \dots}{0 + A e^{-\frac{N}{RT}\varepsilon} + A e^{-\frac{N}{RT}2\varepsilon} + \dots} \\ &= \frac{\varepsilon}{e^{-(N/RT)\varepsilon} - 1}. \end{aligned} \quad (9)$$

Si, d'acord amb la hipòtesi quàntica, se substitueix ε per $(R/N)\beta\nu$, i es fa servir l'esmentada relació de Planck (4), s'obté com a llei de radiació¹:

$$\rho_\nu = \frac{8\pi R\beta}{c^2} \frac{\nu^3}{N e^{(\beta\nu/T)} - 1}. \quad (10)$$

La calor específica dels sòlids

Per Einstein, la manera més senzilla de representar el moviment tèrmic en un sòlid és atorgar a cada àtom la possibilitat de fer moviments harmònics al voltant d'una posició d'equilibri, en les tres direccions de l'espai. D'acord amb això, la teoria cinetico-molecular proporciona, per a la calor específica, el valor

$$c = 3Rn, \quad (11)$$

on n és el nombre total d'àtoms del sòlid considerat. Aquest valor s'aproxima en molts casos a les mesures fetes tant en elements com en compostos. És el que es

¹L'expressió -producte de constants- $(R\beta/N)$ és igual a la constant de Planck h , que Einstein no fa servir explícitament en aquest article, de la mateixa manera que no ho havia fet en els seus usos anteriors de la hipòtesi quàntica.

coneix com a regla de Dulong-Petit i regla de Neumann-Kopp, respectivament.

Però si s'examinen les coses amb més cura, de seguida apareixen dificultats. Einstein se centra en dues:

1. Hi ha elements i compostos que a temperatura ambient presenten valors molt inferiors a $3Rn$. Per exemple: el carboni, el bor, el silici, i compostos que contenen aquests elements o també oxigen o hidrogen.
2. Les investigacions del professor Paul Drude sobre dispersió òptica mostren que es poden relacionar les freqüències pròpies dels sòlids en la regió infraroja amb els moviments dels àtoms, i les ultraviolades amb els dels electrons. Això significa que la calor específica hauria de ser -sempre segons la teoria cineticomolecular-, molt superior a $3Rn$, perquè els electrons també hi contribuïrien.

Però si les estructures elementals que *transporten* la calor en els sòlids fan moviments harmònics, el valor de la calor específica per àtom-gram ha de ser²

$$3R \frac{\left(\frac{\beta\nu}{T}\right)^2 e^{(\beta\nu/T)}}{\left(e^{(\beta\nu/T)} - 1\right)^2}, \quad (12)$$

i la suma sobre tots els tipus d'estructures oscil·lants del sòlid estudiat serà

$$3R \sum \frac{\left(\frac{\beta\nu}{T}\right)^2 e^{(\beta\nu/T)}}{\left(e^{(\beta\nu/T)} - 1\right)^2}. \quad (13)$$

A continuació, Einstein adjunta una figura (cfr. figura 3) i la comenta (es tracta de les dades que Heinrich F. Weber havia publicat, el 1875, de la calor específica del diamant, superposades amb la corba que Einstein ha calculat amb la seva nova teoria). L'eix de les abscisses representa la magnitud x , que és

$$\frac{T}{\beta\nu}, \quad (14)$$

i les ordenades, la calor específica per àtom-gram. Com que s'assigna una freqüència pròpia (o un seguit d'elles) a cada sòlid, gràfics com el de la figura 3 cal entendre'ls com la representació de la calor específica en funció de la temperatura, per a un cert material (o una de les seves ν pròpies). Per a valors grans de x -de T - la corba tendeix al valor de Dulong-Petit, (11). Això passarà abans -si resseguim la gràfica en el sentit positiu de les x - com més petita sigui la freqüència. És especialment remarcable que a baixes temperatures -baixes x - la corba tendeixi a zero, i que, per tant, els oscil·ladors en

²Aquesta expressió no apareix tal qual en l'article: Einstein escriu en aquesta expressió i la següent 5,94 en lloc de $3R$, per donar el resultat en *calories* en lloc de *joules*.

qüestió, per a $x < 0,1$, pràcticament no contribueixin a emmagatzemar energia.

D'acord amb aquesta nova expressió es poden superar les dificultats referides:

1. Els electrons, que oscil·larien amb freqüències de la zona ultraviolada, a temperatura ambient no contribuirien a la calor específica, ja que per a $T = 300\text{K}$ la condició corresponent $x < 0,1$ esdevé $\lambda < 4,8 \mu$ (λ és la longitud d'ona, en micres).
2. Per a les freqüències infraroges en general $\lambda > 4,8$, cosa que implica que a temperatura ambient els ions corresponents ja haurien assolit el valor de Dulong-Petit. Això serà més cert com major sigui la longitud d'ona. D'acord amb les investigacions de Drude, es pot afirmar que els ions positius són els principals *transportadors* de calor en els sòlids.

Així que, segons aquest raonament, un cop conegudes les freqüències pròpies d'un sòlid en l'infraroig es coneixeria la dependència precisa amb la temperatura de la seva calor específica. Possibles divergències observables a temperatura ambient podrien ser degudes a oscil·lacions amb $\lambda > 48 \mu$. En tot cas, a baixes temperatures, la calor específica dels sòlids hauria de disminuir sensiblement fins a desaparèixer. A temperatures altes, s'hauria d'assolir el valor de Dulong-Petit, a menys -afegeix Einstein- que apareguessin nous graus de llibertat atribuïbles tant a ions com a electrons. L'autor enuncia la conclusió amb una mena d'eufòria continguda (Einstein, 1907, pàg. 188 (222 de la versió anglesa)):

“Amb aquesta nova interpretació les dues dificultats a dalt esmentades resten eliminades, i tinc per probable que aquesta provarà, en principi, la seva validesa. És clar que no es pot esperar una correspondència exacta amb els experiments.”

Einstein es preocupa d'apuntar possibles orígens de les discrepàncies: els sòlids varien la seva disposició molecular en escalfar-se, cosa que en pot afectar el contingut energètic; els cossos carregats contenen masses elementals lliures que potser contribueixen a la calor específica; les oscil·lacions tèrmiques podrien no ser les mateixes que les que intervenen en els processos òptics; i, també, cal tenir en compte que és insostenible un model en què les freqüències d'oscil·lació són independents de l'energia.

Comparació amb les dades experimentals

Per acabar, Einstein comenta la correspondència de la teoria presentada amb algunes mesures fetes al laboratori. Atès el caràcter poc precís d'aquest estudi, que no és més que una primera aproximació, creu justificat fer anar la llei de Neumann-Kopp, que prescriu que tots els elements contribueixen de la mateixa manera a la calor específica molecular dels diferents compostos sòlids de què formen part, incloent-hi aquells en què la calor

específica és *anormalment petita*. Presenta la taula 1 (5,94 [calories] és el valor de Dulong-Petit).

Element	Calor específica	$\lambda_{\text{calculada}}$
S i P	5,4	42
Fl	5	33
O	4	21
Si	3,8	20
B	2,7	15
H	2,3	13
C	1,8	12

Taula 1: *Calor específica i $\lambda_{\text{calculada}}$ per diferents elements*

En l'última columna podem veure la lambda -en micres- calculada amb la fórmula (12), suposant que els valors de la columna central són vàlids per a $T = 300\text{ K}$. Einstein observa que els elements que presenten calors específiques *anormalment petites* tenen un pes atòmic també petit. Això -continua- està en bona harmonia amb la conjectura proposada: pesos atòmics baixos impliquen altes freqüències d'oscil·lació.

En una altra taula (taula 2), podem veure les oscil·lacions pròpies infraroges observades i calculades per a materials transparents:

Sòlid	$\lambda_{\text{observada}}$	$\lambda_{\text{calculada}}$
CaFl	24 / 31,6	33 / > 48
NaCl	51,2	> 48
KCl	61,2	> 48
CaCO ₃	6,7 / 11,4 / 29,4	12 / 21 / > 48
SiO ₂	8,5 / 9,0 / 20,7	20 / 21

Taula 2: $\lambda_{\text{observada}}$ i $\lambda_{\text{calculada}}$ per diferents sòlids

En la columna de la dreta Einstein posa, si formen part del compost, les lambdes de la taula anterior (elements amb calor específica baixa), i, per a la resta de components, suposa que $\lambda > 48\ \mu$. Només el clorur de sodi i el clorur de potassi estan constituïts per elements amb calor específica *normal*. En general, les lambdes calculades teòricament són superiors a les observades. Einstein atribueix aquesta discrepància a la més que possible dependència de la freqüència pròpia amb l'energia. Tot i això, considera bona la correspondència tant pel que fa a l'ordre de magnitud com a l'ordenació dels compostos en funció de les lambdes.

L'última taula que hi ha a l'article -i que no reproduceix aquí- correspon al diamant, material a què Einstein dedica l'única gràfica de l'article (cfr. figura 3). Com he dit més amunt, hi ha les mesures de Weber de la calor específica per a diferents temperatures, i els corresponents valors de la variable x calculats amb una freqüència que Einstein ha obtingut a partir del valor de c a $T = 331,3\text{ K}$ i de la seva fórmula, (12). La proximitat de les dades de Weber a la corba porten Einstein a concloure que els portadors elementals de calor

en el diamant efectuen oscil·lacions quasi monocromàtiques. A més, com que en aquest cas la freqüència pròpia en l'infraroig no es coneixia, Einstein es permet fer una predicció: l'existència d'un màxim d'absorció en el valor $\lambda = 11,0\ \mu$.

Aquesta predicció serà esmenada pocs mesos després pel mateix Einstein en una nota publicada també a *Annalen*³. Basant-se en les observacions de Drude havia conclòs que els portadors de calor en el sòlid eren principalment els ions positius. En aquesta nota, signada el 3 de març del mateix 1907, admet que de la teoria de Drude no es pot deduir ni que els ions siguin positius, ni, encara menys, que els oscil·ladors tinguin càrrega. Així, deixa la porta oberta a la presència de freqüències pròpies del sòlid immunes a excitacions òptiques. Aquest podria ser el cas del diamant: l'oscil·lació $\lambda = 11,0\ \mu$ podria no correspondre's amb cap màxim d'absorció.

Arguments per a una teoria quàntica

L'estructura de l'escrit d'Einstein sembla que sosté la tesi que, referent a això, proposà l'historiador americà Martin J. Klein en un article publicat el 1965 (Klein, 1965). Klein hi argumenta que la missió d'aquesta contribució era aportar proves a favor de la *possibilitat* -i, també, la *necessitat*- de dissenyar una teoria quàntica, i així relegar a un segon terme l'interès d'Einstein a aplicar la física estadística -la *teoria general molecular de la calor*- als sòlids. Segons això, la seva principal motivació hauria estat mostrar que els sorprenents resultats sorgits en l'àmbit de la teoria de la radiació potser no eren més que un primer símptoma d'una crisi més general. Per fer-ho, hauria acudit novament a l'invisible món microscòpic, dirigint l'atenció a un problema del qual feia anys que era conscient.

En efecte, hi ha indicis que, almenys des de 1901, molt abans que hagués enunciat la hipòtesi dels quàntums de llum, Einstein ja havia rumiat sobre la idoneïtat de la llei de Dulong-Petit. Em refereixo a unes cartes que, mesos després d'haver obtingut el títol a l'Escola Politècnica de Zuric, i estant encara sense feina, va escriure a Mileva Marič (Cartes d'Einstein a Marič, 23 i 27 de març de 1901, veure (Stachel, 1987, pàgs. 279-283 (159-161 de la versió anglesa)). En aquestes cartes relacionava la transparència i l'opacitat dels cossos amb la seva calor específica, és a dir, establia vincles entre propietats òptiques i propietats tèrmiques dels sòlids. La hipòtesi de Planck, aleshores poc coneguda, no hi apareix ni tan sols esmentada, però queda patent que Einstein era coneixedor, ja el 1901, de la mala corres-

³La nota aparegué en el número d'abril: *Annalen der Physik*, 22, 800. Tot i que Einstein afirma en una carta escrita a Sommerfeld, el juliol de 1910, que, efectivament, s'ha detectat un pic d'absorció en el diamant, a $12\ \mu$, els editors dels *Collected papers* d'Einstein posen en dubte aquesta observació. Vegeu la carta d'Einstein a Sommerfeld, juliol de 1911, a (Klein et al. 1993b, 244-247 (157-158 de la versió anglesa)).

pondència que hi havia entre el valor deduït utilitzant el principi d'equipartició i les mesures experimentals. Val a dir que una de les fonts de dades segurament més citades eren els treballs de Weber, el qual havia estat professor d'Einstein a Zuric i fou el director del seu treball final de diplomatura⁴.

En qualsevol cas, la presentació feta per Einstein en la introducció de l'article de 1907 de la hipòtesi quàntica ens serveix com a mostra feaent de la seva visió de la qüestió: en prioritza els aspectes estadístics. Acudint als resultats publicats per ell mateix el 1903 (Einstein, 1903), mostra com, sense introduir hipòtesis alienes als sistemes gasosos, la llei de radiació obtinguda és poc satisfactòria, cosa que és equivalent a denunciar la fallada del principi d'equipartició. Això, Einstein ja ho havia denunciat en el seu article de 1905 i ho havia explicat un poc més en un article posterior, de 1906, menys conegut però no menys important (Einstein 1905, 1906). En l'article sobre les calors específiques -que, recordem-ho, va ser signat el novembre; l'anterior, de 1906, està signat, també a Berna, al mes de març- depura l'explicació donada. La referència d'Einstein als seus articles de 1903, 1905 i 1906 està, doncs, totalment justificada. Dic això perquè no estaria fora de lloc sospitar que les *autocrites* d'Einstein responguessin a un intent d'*autopromoció* de l'autor. El novembre de 1906 Einstein treballava a l'oficina de patents de Berna i no havia obtingut encara cap plaça a cap universitat. No seria estrany, doncs, que es preocupés de donar a conèixer treballs seus.

També s'ha de tenir present que quan Einstein envià el seu manuscrit als editors d'*Annalen*, el novembre de 1906, l'estat de la teoria quàntica era tan precari que resulta una incongruència referir-se a les escasses publicacions relacionades amb la *hipòtesi dels elements d'energia*, de Planck, o la *hipòtesi dels quàntums de llum*, d'Einstein, com a publicacions sobre *teoria quàntica*. Aleshores no hi havia tal teoria (pròpiament no crec que es pugui parlar de *teoria quàntica*, com a proposta elaborada, fins a l'aparició de les regles de quantificació de Sommerfeld o, ja més clarament, fins a la publicació d'*On the quantum theory of line spectra*, de Bohr, el 1918). Per justificar una mica això, faré cinc cèntims de la breu història de la *hipòtesi quàntica* fins al bell punt en què Einstein signà l'article que aquí ens ocupa.

A la tardor de 1900, forçat per les recents mesures experimentals de Heinrich Rubens i Ferdinand Kurlbaum, Planck combinà les lleis de radiació de Rayleigh-Jeans -ben comportada a baixes freqüències- i Wien -ídem a altes freqüències- per obtenir la batejada poc després com a *llei de radiació de Planck*. La va presentar l'octubre de 1900 a la seu de la Societat Alemanya de Física, a Berlín. Allí mateix, al desembre, va tornar a comparèi-

xer per oferir-ne una demostració en què el contingut energètic dels ressonadors només podia ser un múltiple del valor $h\nu$ (els ressonadors de la cavitat radiant eren els responsables, en la teoria de Planck, de l'intercanvi energètic entre la matèria i la radiació, i, per tant, d'establir la distribució de freqüències d'equilibri; consistien en partícules carregades que oscil·laven harmònicament). Tot i polir-ne la formulació, aquest *acte de desesperació* de Planck -com ell mateix el va qualificar anys després- no va poder ser substituït per un mètode més afí a la física que avui anomenem *clàssica*.

Foren els joves Albert Einstein i Paul Ehrenfest els que, de manera independent, van assenyalar la importància d'aquest pas per obtenir el resultat desitjat (la llei de radiació de Planck, que noves dades no semblaven sinó confirmar). El primer ho féu en l'article citat de 1906, on notava la concurrència de la hipòtesi de Planck i la seva pròpia hipòtesi dels quàntums de llum (Einstein 1906); aquesta, enunciada en el celebradíssim article de 1905, consistia en una proposta *heurística*, inspirada en consideracions termodinàmiques i estadístiques, i que permetia entendre *millor* alguns fenòmens lumínics, com l'efecte fotoelèctric, la fotoluminescència, o la ionització de gasos per llum ultraviolada (Einstein 1905). El segon ho féu en un article del mateix any, 1906, on suggeria una aplicació dels mètodes estadístics al sistema de la radiació més fidel a les tècniques de Boltzmann que l'emprada per Planck (Ehrenfest 1906). En ambdós casos, el d'Einstein i el d'Ehrenfest, quedava palesa una qüestió que havia estat majoritàriament ignorada durant més de cinc anys: la quantificació de l'energia dels ressonadors improvisada per Planck era el que permetia evitar la indesitjada llei de radiació de Rayleigh-Jeans, l'única compatible amb la física imperant.

En aquest punt -més o menys- començà un període de presa de consciència dels físics de la importància d'aquest salt donat per Planck, acompanyat de temptatives, repetidament fracassades, de trobar una forma d'evitar-lo. Del resultat d'aquesta tasca semblava dependre la vigència de la física de Newton i de l'electrodinàmica de Maxwell, almenys en el món microscòpic.

Amb tot i això, els articles d'Einstein i Ehrenfest no van tenir un paper decisiu en aquest convenciment gradual que va succeir-los, i del qual sol situar-se'n la plena realització en el congrés Solvay de 1911, primer congrés de física quàntica. És indubtable que, en el cas del d'Einstein, el prestigi del qual creixia ràpidament en aquells anys, va contribuir a dirigir les mirades cap a aquell punt fosc. Però físics com ara Lorentz, Jeans, o el mateix Planck, van mostrar-se reticents a admetre la transcendència de la hipòtesi dels *elements d'energia*. Tampoc una altra de les intervencions posteriorment més lloades d'Einstein, la ponència presentada el 1909 a Salzburg, on analitzava el possible caràcter dual (ondulatori i corpuscular) de les fluctuacions energèti-

⁴Abraham Pais posa en dubte aquesta influència basant-se en les notes que Einstein prengué a les classes de Weber. Vegeu (Pais 1984, pàg. 394, nota 2).

9. *Die Plancksche Theorie der Strahlung und die Theorie der spezifischen Wärme;*
von A. Einstein.

In zwei früheren Arbeiten¹⁾ habe ich gezeigt, daß die Interpretation des Energieverteilungsgesetzes der schwarzen Strahlung im Sinne der Boltzmannschen Theorie des zweiten Hauptsatzes uns zu einer neuen Auffassung der Phänomene der Lichtemission und Lichtabsorption führt, die zwar noch keineswegs den Charakter einer vollständigen Theorie besitzt, die aber insofern bemerkenswert ist, als sie das Verständnis einer Reihe von Gesetzmäßigkeiten erleichtert. In der vorliegenden Arbeit soll nun dargetan werden, daß die Theorie der Strahlung — und zwar speziell die Plancksche Theorie — zu einer Modifikation der molekular-kinetischen Theorie der Wärme führt, durch welche einige Schwierigkeiten beseitigt werden, die bisher der Durchführung jener Theorie im Wege standen. Auch wird sich ein gewisser Zusammenhang zwischen dem thermischen und optischen Verhalten fester Körper ergeben.

Wir wollen zuerst eine Herleitung der mittleren Energie des Planckschen Resonators geben, die dessen Beziehung zur Molekularmechanik klar erkennen läßt.

Wir benutzen hierzu einige Resultate der allgemeinen molekularen Theorie der Wärme.¹⁾ Es sei der Zustand eines Systems im Sinne der molekularen Theorie vollkommen bestimmt durch die (sehr vielen) Variablen P_1, P_2, \dots, P_n . Der Verlauf der molekularen Prozesse geschehe nach den Gleichungen

$$\frac{dP_\nu}{dt} = \Phi_\nu(P_1, P_2, \dots, P_n) \quad (\nu = 1, 2, \dots, n)$$

und es gelte für alle Werte der P , die Beziehung

$$(1) \quad \sum \frac{\partial \Phi_\nu}{\partial P_\nu} = 0.$$

1) A. Einstein, *Ann. d. Phys.* 17. p. 132. 1905 u. 20. p. 199. 1905.

Figura 5: Primera pàgina de l'article d'Einstein de 1907, publicat als *Annalen der Physik*

ques de la radiació, sobre el qual va tornar a parlar al congrés Solvay, va tenir una repercussió immediata destacable.

Just després de Solvay, Ehrenfest i Poincaré, independentment, van demostrar la necessitat de la hipòtesi quàntica, és a dir, van demostrar que era impossible obtenir la llei de radiació de Planck sense introduir algun tipus de discontinuïtat en el tractament del contingut energètic dels ressonadors. El treball d'Ehrenfest amb prou feines tingué ressò, però el de Poincaré de seguida esdevingué referència obligada i símbol de la tasca que des d'aleshores era ineludible dur a terme: elaborar una *teoria quàntica*.

Tornem al 1907. Si el que Einstein volia aconseguir amb la seva contribució era cridar l'atenció precisament sobre la hipòtesi quàntica, no hi ha dubte que li va sortir bé. Serveixi com a mostra que, com explicaré amb detall més endavant, la promoció, l'organització i el patrocini del congrés Solvay hi estan directament relacionats. I no només això, sinó que, en aquest simpòsium, l'avui tan preuada hipòtesi dels quàntums de llum d'Einstein no va ser citada en cap ponència ni discussió -o almenys així es dedueix de les actes-, i, en canvi, la incorporació

de la hipòtesi de Planck a l'estudi de les calors específiques dels sòlids va ser repetidament citada, i objecte de la ponència final, pronunciada pel mateix Einstein (Langevin i De Broglie 1912).

En l'article de 1907 Einstein es preocupà d'introduir amb cert detall la hipòtesi de Planck i de suggerir que seria coherent esperar un bon resultat en aplicar la fórmula per a l'energia mitjana d'un ressonador als ions dels sòlids; inicialment considerà només ions carregats positivament, però en l'esmena de tres mesos després admeté la possibilitat que els oscil·ladors de la xarxa no fossin partícules carregades -com sí que correspondria als ressonadors planckians. Aquesta ocurrència fou totalment original -parlant sempre, és clar, del material publicat- i és un senyal que Einstein era dels pocs que creien que la hipòtesi de Planck no consistia només en una dreuera a la llei de radiació. La seva perspectiva estadística, que l'obligava a projectar el teorema d'equipartició nascut en el camp dels gasos sobre el sistema de la cavitat radiant, no permetia augurar una fàcil solució de compromís.

Així doncs, l'esmena d'Einstein no és irrellevant: és el primer cop que la hipòtesi quàntica apareix en un context no electromagnètic. Si oscil·ladors no formats per partícules carregades també estan subjectes a la quantificació, ja no cal fer-la compatible només amb les equacions de Maxwell. Tot i que Einstein no ho remarca, implica una extensió notable del camp d'aplicació de la hipotètica teoria quàntica.

De les hipòtesis quàntiques

Com he dit, el consell de Brussel·les consagrà els *elements d'energia* de Planck, també anomenats *aleshores quàntums d'energia*. Per contra, els *quàntums de llum* d'Einstein, dels quals he citat al començament la més sonada desqualificació, tenia molt pocs adeptes entorn de 1911. Aquesta neta distinció entre uns i altres responia, principalment, a la corpuscularitat que Einstein semblava haver endossat a la llum. Fenòmens com les interferències impediè a la majoria dels físics ni tan sols considerar una hipòtesi d'aquesta mena.

Però Einstein no compartia aquesta actitud. La seva relació amb la teoria quàntica fou, ja de bon principi, ben diferent de la de molts dels seus col·legues. No és que no reconegués les objeccions als quàntums de llum, però com que estava convençut que calia fer quelcom, no tenia por a provar coses, encara que fos de manera provisional (que és l'única manera de provar). Aquest convenciment data, com a mínim, de 1905, quan Einstein afirmà que la teoria clàssica conduïa a un resultat equivocacat. El 1906 reconegué en la quantificació de l'energia l'escapatòria inventada per Planck. Era el primer cop que algú ho deia. També era el primer cop que algú posava en relació els quàntums de llum i els elements d'energia (Einstein, 1906, pàg. 199 (192 de la versió anglesa)):

“Aleshores [el 1905] em semblava que, en un cert sentit, la teoria de la radiació de Planck constituïa una contrapartida al meu treball. Noves consideracions [...] em van mostrar, però, que els fonaments teòrics en què reposa la teoria de la radiació del Sr. Planck divergeixen d'aquells que sorgirien de la teoria de Maxwell i de la teoria dels electrons, i precisament a causa que la teoria de Planck implícitament fa ús de la més amunt esmentada hipòtesi dels quàntums de llum.”

Einstein no està per matisos i no diferencia la seva pròpia hipòtesi de la de Planck. Max von Laue, un jove físic que treballava a Munic amb Arnold Sommerfeld, li ho va fer notar; veure la carta de Von Laue a Einstein del 2 de juny de 1906, a (Klein et al. 1993b, 41-42 (25-26 de la versió anglesa)):

“Quan vostè, al començament del seu últim treball [el de 1906], formula allí el seu punt de vista heurístic que l'energia de la radiació només pot ser absorbida o emesa en certs quàntums finits, no tinc cap objecció; totes la seves aplicacions també coincideixen amb aquesta interpretació. Ara, això no és cap propietat dels processos electromagnètics en el buit, sinó de la matèria que absorbeix o emet, i, per tant, la radiació no es constitueix de quàntums de llum, com es diu en el §6 del primer treball [el de 1905], sinó que es comporta com si n'estigués constituïda només en els intercanvis energètics amb la matèria.”

Von Laue veu molt menys problemàtic quantificar l'energia intercanviada en els processos d'emissió i absorció que quantificar l'energia electromagnètica del buit. Aquesta citació il·lustra perfectament el caràcter tan divers de les reaccions que van suscitar les contribucions d'Einstein de 1905 i 1907 en els debats quàntics.

En l'article sobre les calors específiques, Einstein empra, no la *hipòtesi dels quàntums de llum*, sinó la *hipòtesi dels elements d'energia*. En altres paraules, no fa cap mena de referència a la constitució corpuscular de la llum, i es limita a considerar que els àtoms dels sòlids només poden tenir una energia d'oscil·lació que sigui múltiple del quantum $h\nu$. Fa Einstein alguna referència a aquesta variació respecte a 1905? Sí, però molt subtil: en el fragment que correspon a la nostra nota 6 específica que la teoria de la radiació a què es refereix és la *teoria de Planck*. Però això és tot. Segurament aquesta falta de finesa cal atribuir-la al mateix motiu que el 1906 el va portar a equiparar ambdues hipòtesis. En l'article de 1907 explica que la teoria està en un estat tan primerenc que no es pot sinó fer temptatives per esbrinar què és el que caldrà canviar i què el que caldrà mantenir (Einstein no ho diu amb aquestes paraules). És a dir, que considera tan poc satisfactòria la seva pròpia hipòtesi com la de Planck.

La diferència que els seus contemporanis no podien o no volien abstrure fou probablement la que va provocar que acollissin tan bé aquesta nova aplicació de

1907 i tan malament la primera de 1905. Certament, la fórmula per a l'efecte fotoelèctric sí que es va considerar seriosament, i més quan el 1916 Robert Millikan la va acabar de donar per verificada. Però tot i amb això la hipòtesi dels quàntums de llum va seguir sent tan menyspreada com fins aleshores (ni el mateix Millikan se'n va convertir en seguidor).

Abans de continuar, un incís. Només he distingit dues hipòtesis quàntiques -les que són pertinents en el nostre article. Consti que si volgués ser més pulcre, ràpidament n'hauria d'afegir d'altres. No he distingit, per exemple, entre que el quàntum sigui la moneda energètica d'intercanvi o sigui la unitat bàsica energètica dels ressonadors. I és que no és exactament el mateix dir que els ressonadors poden intercanviar energia amb la radiació només en quantitats múltiples de $h\nu$, que dir que el seu contingut energètic és un múltiple de $h\nu$. Planck, a més, el 1910, va restringir la quantificació als processos d'emissió: l'absorció, en la seva *segona teoria*, era contínua, i la probabilitat d'emissió només era no nul·la en els valors múltiples de $h\nu$. Tampoc he distingit els tractaments fets amb ressonadors o amb modes propis. En suma, a cert nivell, sembla que amb *hipòtesi quàntica* s'està al·ludint a una col·lectivitat de conjetures que el que tenen en comú és introduir algun tipus de discontinuïtat en els valors de l'energia. Cal precisar més per eliminar aquesta ambigüïtat, ja que diferents hipòtesis quàntiques tenen diferents implicacions, i, com hem vist, unes poden ser vistes com més devastadores que d'altres.

La doctrina de Maxwell-Boltzmann

En l'article sobre els quàntums de llum Einstein havia emprat la llei de radiació de Wien, vàlida per a valors grans de ν/T . Les seves consideracions, com ell mateix es preocupà de deixar clar, solament valien en aquella regió. A partir de l'èxit d'algunes relacions aplicables només a alguns fenòmens particulars, proposades per un jove que ni tan sols tenia una posició acadèmica, com podia tirar-se enlaire, doncs, la teoria electromagnètica de Maxwell, que tan bons resultats havia proporcionat i encara estava proporcionant?

D'altra banda, la hipòtesi de Planck també era, sens dubte, estranya, però allò que qüestionava, el principi d'equipartició, no gaudia precisament de bona salut.

Aquest principi -referit inicialment només a sistemes gasosos- era un dels resultats en què havia cristallitzat el desenvolupament de la teoria cinètica dels gasos en la segona meitat del segle XIX. Aquest principi prescriu que l'energia cinètica es repartia uniformement entre tots els graus de llibertat del sistema, i fou formulat primerament (sense repercussió) per John J. Waterston, però també hi arribaren independentment tant James C. Maxwell com Ludwig Boltzmann.

De mica en mica, els experiments van anar mostrant

discrepàncies serioses amb la suposada equipartició. En no pocs gasos, les calor mesurades eren inferiors a les esperades. A més, les anàlisis espectrals sovint convidaven a pensar en estructures internes més complexes que les emprades en els càlculs. Segons això, el nombre de graus de llibertat interns seria superior a l'imaginat i, per tant, la calor específica encara major.

Es van fer intents d'explicar aquests desajustos recorrent, per exemple, a la lentitud amb què alguns d'aquests graus de llibertat interns arribarien a l'equilibri⁵. Però el principi d'equipartició també va ser qüestionat en els seus fonaments teòrics, per exemple, per Kelvin, que va deixar constància en el seu famós escrit sobre els *nívols* que amenaçaven la *teoria dinàmica de la llum i la calor* del problema de la *doctrina de Maxwell-Boltzmann respecte a la partició de l'energia* (Kelvin, 1904)⁶.

En la demostració del principi d'equipartició se suposava que, donat un valor de l'energia, el sistema no sols passava, al llarg del temps, per totes les configuracions microscòpiques compatibles amb ell, sinó que totes tenien igual probabilitat. La hipòtesi quàntica de Planck arrambava amb això, ja que donada l'energia d'un sistema de ressonadors (que havia de ser per força múltiple del quàntum), no totes les distribucions energètiques en principi possibles eren permeses.

Aquesta nova distribució de pesos estadístics sobre els valors de l'energia dels ressonadors va rebre una empena decisiva amb el treball d'Einstein de 1907, que es podia entendre com una nova confirmació, independent de la proporcionada per la llei de radiació de Planck, de la no validesa del principi d'equipartició. Com a prova que així ho van percebre molts dels seus contemporanis, vegem el que va escriure Niels Bohr en el seu important treball de 1918, *On the quantum theory of line spectra* (Bohr, 1918, pàg. 79):

“En relació amb l'aplicació de $[E = hn\omega_0]$ als problemes estadístics, en la teoria de Planck se suposava que els diferents estats de l'oscil·lador corresponents a diferents valors de n són igualment probables a priori, i aquesta suposició va ser fortament defensada pel bon acord obtingut sobre aquesta base en les mesures de la calor específica dels sòlids a baixes temperatures.”

També llegim, en un dels primers llibres introductoris que es van escriure sobre teoria quàntica, publicat l'any 1921 per Fritz Reiche (i editat en castellà el 1922, (Reiche 1922, pàg. 41)):

“Ha contribuïdo a la consolidación de la teoría de los quanta el que el fracaso de la Mecánica estadística clásica no se limite a la teoría de la radiación, sino que se extienda a la teoría molecular de los cuerpos sólidos.”

⁵Vegeu el fragment citat que correspon a la nota 40

⁶L'edició que cito a la bibliografia es troba en format de microfitxa opaca a la Biblioteca de Ciències de la Universitat Autònoma de Barcelona; la col·lecció en què està inclosa és: *Landmarks of Science*. Aprofito per agrair aquí l'amabilitat i la disponibilitat del personal d'aquesta biblioteca.

Aquests testimonis il·lustren novament la rellevància adquirida per la incursió d'Einstein en el terreny dels sòlids. En el cas de Bohr, a més, cal tenir en compte que era molt poc favorable envers la hipòtesi dels quàntums de llum -absent en la seva teoria de 1918-, que no va acceptar fins ben entrats els anys vint, i després d'haver fet algun intent notori d'esquivar-la. Però no ens desviem de la matèria.

La llei de Dulong-Petit, d'inspiració fenomenològica, no era més que una aplicació, *avant la lettre*, del principi d'equipartició. Obviant ara el fracàs d'aquest principi en els sistemes gasosos, l'ocurrència d'Einstein es podria entendre així (Schrödinger 1919): en un sistema amb un gas i un sòlid, es pot utilitzar el primer de termòmetre, ja que se'n coneix el tractament estadístic (la *definició mecànica* de la temperatura). Però això porta directament a la llei de Dulong-Petit, sens dubte insatisfactòria. Quin altre termòmetre es pot emprar? Einstein proposa la radiació, de la qual la distribució espectral en funció de la temperatura és coneguda. Això significa restringir encara més l'aplicabilitat de la doctrina d'equipartició. Tot i que Pierre L. Dulong i Alexis-Thérèse Petit havien formulat la seva llei el llunyà 1819 -tant per a sòlids com per a líquids i per a gasos, i no en termes d'aquesta doctrina, que és posterior; el que ells van aventurar va ser que tots els materials tenien la mateixa calor específica molar-, no sembla -deia- que les mesures disponibles fetes amb sòlids que posaven de manifest les discordances fossin una font d'inquietud. Kelvin, en l'abans esmentat escrit sobre els *nívols* que planaven sobre la física del segle XIX, ni tan sols s'hi refereix. Tampoc fa esment d'un possible *problema de la calor específica dels sòlids*. Lord Rayleigh en un article de 1900 titulat *La llei de partició de l'energia cinètica*, i dedicat a contestar unes objeccions anteriors de Kelvin (de 1892), sí que fa referència a les dificultats que apareixen en aplicar la *llei d'equipartició* als gasos reals (Rayleigh 1900). I això que la baixa calor específica del diamant es coneixia des de 1840, i les mesures més sistemàtiques de Weber dataven de 1875. També estaven disponibles les mesures fetes per James Dewar a baixes temperatures, així com diversos llibres que recopilaven totes aquestes dades que denunciaven el fracàs del principi d'equipartició també en l'estudi dels sòlids.

Encara que podem trobar algun model de sòlid entre els escrits, per exemple, de Boltzmann, no sembla que l'interès en aquest tipus d'estudis fos gaire generalitzat entre els físics del segle XIX. En tot cas, per comparació a l'estudi dels gasos, es pot ben dir que els sòlids van restar oblidats. Segons Thomas S. Kuhn, el problema *resolt* per Einstein el 1907, per a la majoria dels seus col·legues, *sencillament no existia* (Kuhn 1980 pàg. 248)).

El revulsiu que convertí els sòlids i la fallada de la llei de Dulong-Petit en una qüestió digna d'interès per a la comunitat de físics no va ser, ni molt menys, l'arti-

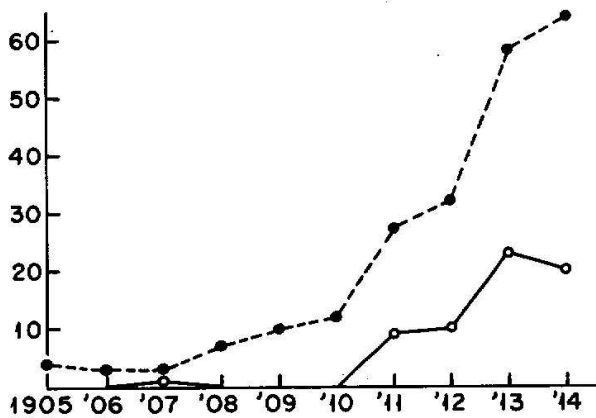


Figura 6: Els cercles negres representen el nombre d'autors que van publicar sobre temes quàntics; els blancs, quants d'aquests ho van fer sobre calors específiques. Dades extretes de (Kuhn 1980, pàg. 253). Allí es detalla la font utilitzada, que, tot i no ser exhaustiva, molt probablement dona una bona idea de quants autors van escriure sobre temes quàntics en aquells anys, especialment a Alemanya.

cle d'Einstein. Una coincidència va provocar que en el moment en què la seva publicació arribà a la impremta s'estiguessin projectant a Berlín una sèrie de mesures de calors específiques de sòlids a baixes temperatures.

Un patrocinador per als quàntums

La història de l'acollida de l'article d'Einstein està íntimament lligada a les investigacions del físic i químic Walther Nernst. Cap dels dos sospitava, a finals de 1906, que les seves respectives troballes, una en el camp de la teoria molecular dels sòlids, l'altra en el de la termodinàmica, els farien concórrer en un comú interès per les mesures de les calors específiques dels sòlids a baixes temperatures.

Nernst feia uns anys que estudiava, teòricament i experimentalment, l'equilibri químic (veure e.g., (Jou 2006)). L'anàlisi de les seves mesures el va portar a formular un teorema de la calor que eliminés l'arbitrarietat romanent que hi havia en la determinació numèrica de les constants d'equilibri. És el que va presentar en una sessió de l'Acadèmia de Ciències de Göttingen, on aleshores treballava i on havia fet aquestes investigacions, el desembre de 1905. El teorema de la calor postulava -malgrat que s'acostuma a anomenar-lo *teorema*, no és demostrable- que l'entropia a molt baixes temperatures tendeix a una constant, és a dir, a un valor que no depèn d'altres paràmetres definitoris de l'estat del sistema; això és el mateix que dir que tots els estats del sistema tenen, a baixes temperatures, la mateixa entropia (Nernst no va formular el seu teorema en aquests termes, sinó en termes de l'energia lliure de Helmholtz i de l'energia interna). No va ser fins el 1910 que Planck

en va donar una altra versió, i va enunciar que, no només l'entropia tendeix a un valor constant, sinó que aquest valor ha de ser zero.

Nernst, però, no disposava, a finals de 1905, de dades suficients que indiquessin si la seva suposició era o no incertada. Un cop traslladat a Berlín, on va prendre possessió d'una càtedra de química ben entrat l'any 1906, va posar en marxa una sèrie d'experiments per obtenir dades de calors específiques a baixes temperatures, ja que l'evolució d'aquesta magnitud podia relacionar-se fàcilment amb la de l'entropia. No va ser fins el 1910 que va fer públics els primers resultats. Presentaven una gran similitud amb la corba d'Einstein.

Poc abans, Nernst havia descobert l'article del jove físic, i així ho va fer constar en aquestes primeres entrevistes dels resultats obtinguts al seu flamant laboratori de Berlín. No esmentava, però, la teoria quàntica, de la qual no era gaire bon coneixedor. Fou, segons sembla, en el curs d'una entrevista que va mantenir el març de 1910 amb Einstein a Zuric, on aquest ja treballava com a professor extraordinari de física teòrica a la Universitat, quan Nernst prengué consciència de la rellevància del plantejament que sustentava la corba que tendia a zero a baixes temperatures. Einstein, doncs, el va posar al corrent dels esdeveniments que estaven tenint lloc d'ençà que Planck formulà, sense saber-ho, la hipòtesi dels quàntums. En les contribucions posteriors de Nernst aquest ja posà en relació el seu teorema de la calor amb la teoria quàntica i el mateix estiu de 1910 escriví a l'empresari belga Ernst Solvay per proposar-li l'organització d'un congrés on es reunís un grup selecte de físics per discutir únicament sobre aquesta sorprenent hipòtesi.

L'article d'Einstein, citat per Nernst, es va convertir, només aleshores, en la fita a què m'he anat referint en tot aquest escrit. Kuhn es va molestar a fer un gràfic on es pot observar el canvi radical d'escenari provocat per aquesta atenció de Nernst: abans que ell, ningú no l'havia citat; després, comencen a publicar-se treballs sobre *teoria quàntica dels sòlids* (cfr. figura 6).

Aquesta irrupció de Nernst en les discussions quàntiques, provocada del tot involuntàriament per Einstein, va ser l'autèntic revulsiu. Nernst, de major edat que Einstein, ja gaudia en aquells anys d'una excel·lent reputació com a científic. A més, no feia fàstics a establir relacions amb el món empresarial, del qual havia participat, per exemple, dissenyant una bombeta que va patentar el 1897 i va comercialitzar -després de comprar-li els drets- la casa AEG; la bombeta va ser presentada a l'Exposició Universal de París de 1900. Una mostra de la seva bona situació per buscar finançament per al que va ser el primer congrés de física quàntica de la història.

I res millor que el patrocini d'un projecte més o menys poc definit per dotar-lo, de manera automàtica, d'entitat. L'apadrinament d'aquest cenacle contribuï notablement a consolidar la idea d'una *teoria dels*



Figura 7: Frederick Lindemann i Walther Nernst, col·laboradors al laboratori que dirigia el segon a Berlín, i autors d'un càlcul de la calor específica dels sòlids que no suposava que tots els àtoms vibressin amb la mateixa freqüència

quàntums o teoria quàntica.

Però també a nivell, diguéssim, conceptual Nernst es convertí en un impulsor i defensor de la teoria quàntica. Des de 1911 va suggerir en diverses ocasions com estendre la quantificació a sistemes gasosos i líquids. Juntament amb Frederick Lindemann, ajudant seu a Berlín, va proposar el 1911 una fórmula per a la calor específica dels sòlids que millorava la d'Einstein, ja que mesures a més baixes temperatures revelaren que en la nova regió aquesta donava valors massa baixos (cfr. figura 8, (Nernst i Lindemann 1911)); la nova fórmula, obtinguda suposant que la meitat dels àtoms oscil·laven amb una freqüència i l'altre meitat amb una altra, va ser acompanyada d'una justificació teòrica, i fou objecte de debat en el congrés Solvay. Representa un primer intent de deixar enrere la monocromaticitat, i es va dur a terme precisament quan Einstein mateix havia reprès aquestes investigacions, el 1911, i estava tractant de millorar el seu procediment de 1907 (Einstein 1911b). Ambdues contribucions van quedar ràpidament oblidades per l'efecte de la publicació dels treballs, el 1912, de Peter Debye, i Max Born i Theodor von Kármán.

Sabut és que el primer va tractar el sòlid com un medi continu, i els segons van considerar precisament la constitució reticular d'un cristall il·limitat. Encara avui s'estudien, a la llicenciatura, tant els anomenats *model d'Einstein* i *model de Debye* com els tractaments més exactes de Born-Von Kármán. Per model d'Einstein s'entén un sòlid amb N àtoms a què s'associen $3N$ oscil·lacions de la mateixa freqüència. Tot i que és temptador considerar aquest model com una primera aproximació, del tot tosca, d'un model cristallí, cal notar que, en l'article de 1907, Einstein no dedica ni un paràgraf a la disposició dels àtoms en el sòlid.

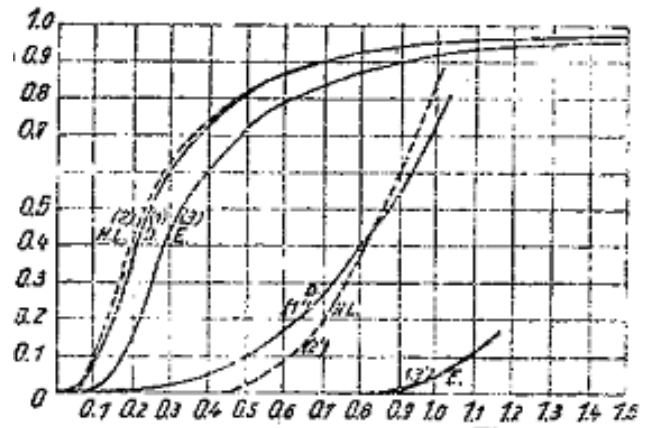


Figura 8: En aquest gràfic es pot veure la diferència del comportament a baixes temperatures de les fórmules d'Einstein (E), Nernst-Lindemann (N.-L.) i Debye (D), per a les calor específiques. Les asymptotes de la dreta són ampliacions de les corbes de l'esquerra en la regió de baixes temperatures. Està extret d'un article retrospectiu sobre el tema, obra d'Erwin Schrödinger, de 1919 (Schrödinger 1919)

El naixement de l'estat sòlid?

L'estudi dels sòlids constitueix avui un dels camps de recerca més actius. La disciplina a què donen nom aquestes investigacions sobre les propietats dels materials, ja siguin magnètiques, elèctriques, tèrmiques, o d'altres menes, es denomina *física de l'estat sòlid*. Inclou -i això és crucial per al tema del nostre article- les especulacions sobre la constitució microscòpica dels materials estudiats (que actualment ja no se'n pot dir *constitució última*). És clar, doncs, que si bé la pregunta sobre el significat últim -ara sí- del concepte *matèria* resta sense resposta, les descripcions quantitatives i fenomenològiques, emmarcades en el més pur estil físicomatemàtic del segle XX, s'han multiplicat, i gaudeixen d'una salut que ja els agradaria tenir a moltes altres disciplines. És clara la relació d'aquest espectacular desenvolupament amb els interessos que desperten en diverses empreses -i aquí empreses cal entendre-ho en un sentit ampli, o almenys prou ampli perquè inclogui interessos estatals- el domini dels materials coneguts i l'invent de nous.

No és, però, privativa del segle XX aquesta atracció per la compressibilitat o la torsió dels sòlids, per la conductivitat elèctrica dels metalls o la transparència dels cristalls, o pels fenòmens diversos que tenen lloc a baixes temperatures (Sobre la -impròpiament anomenada- prehistòria de l'estat sòlid, és a dir, sobre el context previ a l'article d'Einstein, pot consultar-se: (Eckert et al. 1992) i també (Smith 1965)). Ja en el segle XIX la investigació d'aquestes i d'altres propietats va rebre especial atenció tant d'enginyers de mines i de militars com d'estadistes (interessats, per exemple, a connectar telegràficament les borses de la vella Europa i de la jove

Amèrica, les capitals amb les colònies, o a instal·lar enllumenats públics) i empresaris emprenedors (entre d'altres, els pertanyents al ram de la conservació i transport d'aliments, qüestió crucial tant per a èpoques de guerra com per a la vida quotidiana a les ciutats) (Eckert et al. 1992).

També és en aquest sentit en què cal entendre la importància de l'entrada a escena de Nernst, ja que es tractava d'un personatge que es movia bé en aquest camp avui tan exalçat de la solidaritat entre empresa i recerca. Einstein mateix va rebre, per exemple, el 1910, una recompensa *desinteressada* d'un industrial alemany (que es va mantenir en l'anonimat, però que, segons sembla, era el director d'AGFA) pel seu encert en les conjetures que aparegueren en l'article de 1907 (Carta de Fischer a Einstein, 1 de novembre, 1910, veure (Klein et al. 1993b, pàgs. 259-260 (165-166 de la versió anglesa))). Que jo sàpiga, no va rebre -ja que la va acceptar- cap donació semblant relacionada amb els seus treballs sobre relativitat especial, sobre moviment brownià o sobre els quàntums de llum.

Quan més amunt deia que els sòlids no representaven, abans de l'article d'Einstein i del seu posterior enaltiment per part de Nernst, un objecte d'estudi principal entre els físics, calia entendre-ho en el context de les teories atomistes o de la incipient física estadística. A un nivell que podríem anomenar *macroscòpic*, els sòlids sí que eren objecte d'estudi. No eren estudiats preferentment pels físics -que també-, però sí per mineralogistes, químics o metal·lúrgics, que, en general, no escorcollaven la seva estructura interna. Serveixin una vegada més d'exemple -l'última- les *Baltimore lectures* de Kelvin -físic eminent-, on podem trobar no poques pàgines dedicades a l'estudi dels sòlids elàstics (Kelvin 1904).

A aquest nivell, el que converteix l'article d'Einstein en una baula imprescindible d'una possible història de l'estat sòlid és la seva intrmissió en les intimitats d'aquesta cosa anomenada *matèria* i, en definitiva, el seu ús de la mecànica estadística per retre compte de propietats dels sòlids -algunes més o menys conegudes aleshores, algunes altres poc estudiades.

El naixement de la teoria cinètica dels gasos a la segona meitat del segle XIX no va anar seguida d'una *teoria cinètica dels sòlids*. Certament, es van fer avenços crucials en cristal·lografia, mineralogia, electricitat o magnetisme. Alguns fenòmens avui associats a l'estat sòlid, com l'efecte Hall, daten també de la darrera d'aquell segle. Però res d'això anava acompanyat d'una ànsia per escodrinyar l'estructura íntima dels sòlids, o no com va començar a passar a partir de la segona dècada del segle XX.

I és que l'atomisme, al final del segle XIX, no era una doctrina estesa al nivell que ho és ara, i les proves quantitatives respecte a això -avui gairebé les úniques admissibles- van trigar a arribar. El tractament del mo-

viment brownià que féu el mateix Einstein el 1905 va ser una de les aportacions que més va contribuir a establir la constitució atòmica de la matèria com a visió *correcta*, i quasi inqüestionada des d'aleshores.

La causa de la nova atenció dispensada als sòlids difícilment pot ser localitzada i aïllada, i probablement ni tan sols es pugui parlar d'una sola causa (si és que tal cosa pot fer-se en algun cas). Des d'una perspectiva interna al desenvolupament científic, és indubtable que cal considerar, al costat de l'article d'Einstein, el descobriment de la difracció dels raigs X fet el 1912 pel grup de científics de Munic integrat per Max von Laue, Paul Knipping i Walter Friedrich. Aquest rememorat descobriment va ser d'un caràcter doble, ja que per un cantó mostrava que els raigs descoberts per Wilhelm K. Röntgen el 1895 eren de natura electromagnètica, i per l'altre suggeria la constitució cristal·lina dels materials examinats en els experiments. Ràpidament es va elucubrar una teoria de la difracció i es van perfeccionar les tècniques al laboratori, cosa que va permetre, per exemple, a Henry G. Moseley aportar proves, el 1913, en favor del polèmic model atòmic de Bohr de 1913.

La difracció dels raigs X va donar el senyal de sortida a les especulacions sobre la distribució dels àtoms en els sòlids. Quan això va passar, Einstein ja havia indicat el camí a seguir per fer-ne un tractament quantitatiu.

Que consti que tot això no vol dir que l'article d'Einstein representi el primer intent d'explicar el suposat problema de les calors específiques dels sòlids. Per exemple, en el famós llibre de Boltzmann dedicat a la teoria cinètica dels gasos, *Lliçons sobre la teoria dels gasos*, publicat en dues parts el 1896 i el 1898, trobem alguna fuga referència a aquest problema⁷:

"Pels cossos que tenen una capacitat calorífica menor que la meitat de la predita per la llei de Dulong-Petit (p. e., el diamant), un ha de suposar que els moviments relacionats amb certs paràmetres arriben a l'equilibri amb els altres tan lentament que no contribueixen a les calors específiques determinades pels experiments."

(Aquesta atribució de la lentitud de certs graus de llibertat per arribar a l'estat d'equilibri fou esgrimida anys després pel britànic James Jeans com a defensa de la teoria clàssica del cos negre enfront de la teoria de Planck.) També hi van haver altres intents, com l'anomenada *hipòtesi de l'aglomeració* elaborada per Franz Richarz el 1893, encara defensada per alguns físics el 1913 per defugir la teoria dels quàntums, i que prescrivia una reducció dràstica dels graus de llibertat en baixar la temperatura, de manera que això fes minvar la calor específica. Les mesures de la compressibilitat

⁷(Boltzmann 1995, pàg.331, nota al peu). En aquest llibre Boltzmann recull molts resultats publicats anteriorment per ell mateix. En particular, en relació amb els sòlids i l'incompliment de la llei de Dulong-Petit, tenia coses escrites ja el 1871 (anharmònicitat com a causa d'aquest incompliment), i el 1876 (possibilitat que desapareguin graus de llibertat a temperatures baixes).

es van emprar per desestimar-la, ja que aquesta no augmentava tant com el model dels aglomerats semblava fer esperar.

Des que les mesures de Nernst van establir el comportament de la calor específica, verificant el traç gruixut de la fórmula d'Einstein, i contradien-ne només la curvatura a molt baixes temperatures, el tema va anar esdevenint objecte creixent d'estudi. Ja he dit que el mateix Nernst es va posar a especular, juntament amb Lindemann, per arreglar aquesta discrepància (cfr. figura 8), vegeu la nota 33. Lindemann també va ser qui, el 1910, va presentar una contribució molt significativa en què relacionava la temperatura de fusió d'un sòlid i la distància interatòmica dels seus constituents (Lindemann 1910). El mateix Einstein, el 1911, reprenent el seu treball de 1907, va voler millorar, recorrent a la seva teoria, unes temptatives fetes per altres autors -en particular, per William Sutherland- de relacionar propietats òptiques i elàstiques dels sòlids (Einstein 1911a). Això són exemples del tipus de treballs que es van començar a publicar al voltant de 1910 i que buscaven recuperar propietats quantitatives macroscòpiques conegudes (o que es podien conèixer) mitjançant comportaments microscòpics.

El segon congrés Solvay, celebrat també a Brusselles, la tardor de 1913, i posterior ja al descobriment fet a Munic, portava per títol *L'estructura de la matèria*, i la majoria de ponències tingueren com a tema la constitució dels sòlids. Alguns dels físics que van llegir-hi un treball foren: Marcel Brillouin, Max von Laue, Arnold Sommerfeld o William H. Bragg. Per cert, que l'àtom de Bohr encara no havia entrat en joc. Joseph J. Thomson exposà el seu model, presentat en societat deu anys enrere, i que es coneix com el model de *plum-cake* (electrons -panses- inserits en un continuïum de massa carregada positivament -pa de pessic, (Solvay 1921)).

La lectura de les actes d'aquests congressos i alguns dels treballs esmentats no deixen ni un lleu dubte sobre la fenomenal acollida que, amb uns anys de retard, va tenir el treball d'Einstein. Encara que en pocs anys fou *superat* pels tractaments de Debye i de Born-Von Kármán, la citació de l'article fundacional de 1907 era gairebé obligada en qualsevol assaig sobre la qüestió. Així que no només en teoria quàntica se'l va considerar crucial per estendre l'abast de la discontinuïtat planckiana, sinó que també aquells qui, a partir sobretot de la segona dècada del segle, van dedicar els seus esforços a estudiar teòricament la constitució dels sòlids, van reconèixer en Einstein el pioner en el tractament estadístic de la seva dinàmica molecular.

Per parlar amb propietat de *física de l'estat sòlid* cal deixar passar una mica el temps. La mecànica quàntica, formulada per primer cop del 1925, obrí noves vies de recerca, i encara passaran alguns anys més abans que, per exemple, els materials semiconductors facin acte d'apa-

riació. L'ús de l'expressió *física de l'estat sòlid* començà a difondre's els anys cinquanta, just quan el procés d'institucionalització (subvenció) de la disciplina es pot donar, més o menys, per acabat i establert.

Que tot això siguin conseqüències només de l'article d'Einstein de 1907 semblarà difícil d'admetre fins i tot al determinista més recalctrant.

Comentaris finals

A la vista de tot això, em sembla doncs exagerat considerar Einstein el *pare de l'estat sòlid*. És innegable que fou el primer autor d'un treball on es va aplicar la incipient teoria quàntica a l'estudi dels sòlids, però això el converteix, com a molt, en el *pare de l'estat sòlid quàntic* (tot i que cal no donar al mot *pare* un sentit gaire exclusiu, perquè, com crec haver deixat clar, el naixement d'aquesta disciplina també està íntimament relacionat amb altres descobriments -teorema de la calor o difracció de raigs X, per exemple-, per no tornar a citar factors d'altra mena -institucionals o econòmics, per exemple-). Per tant, crec que s'ha de resistir la temptació de beatificar -com, per desgràcia, és costum- el paper d'Einstein i les seves contribucions.

Apel·lant novament a la tesi de Martin J. Klein a què em referia en la introducció, sembla que el principal interès del jove Einstein a l'hora de redactar l'article de 1907 era més aviat mostrar el que podríem anomenar *condicions de possibilitat* d'una teoria quàntica. Aquesta missió no es va començar a complir fins que Nernst no s'hi va implicar personalment. Dins aquest marc teòric quàntic, he assenyalat, a més, que aquest article representa un moviment molt interessant en les investigacions quàntiques d'Einstein, ja que hi empra per primer cop la *hipòtesi quàntica de Planck* en lloc de la *hipòtesi dels quàntums de llum*, tan menystinguda pels seus col·legues.

Agraïments

Agraïxo al professor Luis Navarro els comentaris que, després de llegir-se una versió preliminar d'aquest escrit, em va fer arribar.

Bibliografia citada

- BECK, A., *The collected papers of Albert Einstein, vol. 1. The early years: 1879-1902. English translation*, Princeton University Press (Princeton, 1987).
- BECK, A., *The collected papers of Albert Einstein, vol. 2. The Swiss years: Writings, 1900-1909. English translation*, Princeton University Press (Princeton, 1989).
- BECK, A., *The collected papers of Albert Einstein, vol. 3. The Swiss years: Writings, 1909-1911. English translation*, Princeton University Press (Princeton, 1993).
- BECK, A., *The collected papers of Albert Einstein*,

- vol. 5. *The Swiss years: Correspondence, 1902-1914. English translation*, Princeton University Press (Princeton, 1995).
- BOHR, N., On the quantum theory of line spectra, part I: On the general theory, *Det Kongelige Danske Videnskabernes Selskab, Matematisk-Fysiske Meddelelser*, **4(1)**, 1–36 (2006). Reimprès a (Nielsen 1976, pàgs. 65-102).
- BOLTZMANN, L., *Lectures on gas theory*, (New York-Dover, 1995), Traducció anglesa, publicada per primer cop el 1964, del treball original en alemany Vorlesungen über Gastheorie, aparegut en dues parts, el 1896 i el 1898, respectivament..
- ECKERT, M., SCHUBERT, H. I TORKAR, G., *The roots of solid-state physics before quantum mechanics*, A (Hoddeson et al. 1992, pàgs. 3-87).
- EHRENFEST, P., Zur Planckschen Strahlungstheorie, *Physikalische Zeitschrift*, **7**, 528–532 (1906). Reimprès a (Klein 1959, pàgs. 120-124).
- EINSTEIN, A., Eine Theorie der Grundlagen der Thermodynamik, *Annalen der Physik*, **11**, 170–187 (1903). Reimprès a (Stachel 1989, pàgs. 76-97). Versió anglesa a (Beck 1989, pàgs. 48-67).
- EINSTEIN, A., Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt, *Annalen der Physik*, **17**, 132–148 (1905). Reimprès a (Stachel 1989, pàgs. 149-169). Versió anglesa a (Beck 1989, pàgs. 86-103).
- EINSTEIN, A., Zur Theorie der Lichterzeugung und Lichtabsorption, *Annalen der Physik*, **20**, 199–206 (1906). Reimprès a (Stachel 1989, pàgs. 349-358). Versió anglesa a (Beck 1989, pàgs. 192-199).
- EINSTEIN, A., Die Plancksche Theorie der Strahlung und die Theorie der spezifischen Wärme, *Annalen der Physik*, **22**, 180–190 (1907). Reimprès a (Stachel 1989, pàgs. 378-391). Versió anglesa a (Beck 1989, pàgs. 214-224).
- EINSTEIN, A., Eine Beziehung zwischen dem elastischen Verhalten und der spezifischen Wärme bei festen Körpern mit einatomigem Molekül, *Annalen der Physik*, **34**, 170–174 (1911a). Reimprès a (Klein et al. 1993a, pàgs. 408-414). Versió anglesa a (Beck 1993, pàgs. 332-335).
- EINSTEIN, A., Elementare Betrachtungen über die thermische Molekularbewegung in festen Körpern, *Annalen der Physik*, **35**, 679–694 (1911b). Reimprès a (Klein et al. 1993a, pàgs. 459-477). Versió anglesa a (Beck 1993, pàgs. 365-377).
- HODDESON, L., BRAUN, E., TEICHMANN, J. I WEART, S., *Out of the crystal maze*, Oxford University Press (Oxford, 1992).
- JOU, D., El tercer principi de la termodinàmica: 1906-2006, *Revista de Física*, **4(1)**, 34–42 (2006).
- LORD KELVIN, *Baltimore lectures on molecular dynamics and the wave theory of light*, (London, Clay, 1904).
- KLEIN, M.J., (ED.), *Paul Ehrenfest. Collected scientific papers*, Amsterdam, North-Holland (Amsterdam, 1959).
- KLEIN, M.J., Einstein, specific heats, and the early quantum theory, *Science*, **148**, 173–180 (1965).
- KLEIN, M.J., KOX, A.J., RENN, J. I SCHULMANN, R. (EDS.), *The collected papers of Albert Einstein*, vol. 3. *The Swiss years: Writings, 1909-1911. English translation*, Princeton University Press (Princeton, 1993a). Versió anglesa a BECK (1993).
- KLEIN, M.J., KOX, A.J. I SCHULMANN, R. (EDS.), *The collected papers of Albert Einstein*, vol. 5. *The Swiss years: Correspondence, 1902-1914*, Princeton University Press (Princeton, 1993b). Versió anglesa a BECK (1995).
- KUHN, T.S., *La teoría del cuerpo negro y la discontinuidad cuántica, 1894-1912*, Alianza Editorial (Madrid, 1980). Versió original anglesa de 1978: Black-body theory and the quantum discontinuity, 1894-1912.
- LANGEVIN, P. I BROGLIE, M. DE (EDS.), *La théorie du rayonnement et les quanta. Rapports et discussions de la réunion tenue à Bruxelles, du 30 octobre au 3 novembre 1911*, (Paris, Gauthier-Villars, 1912).
- LINDEMANN, F., Über die Berechnung molekularer Eigenfrequenzen, *Physikalische Zeitschrift*, **11**, 609–612 (1910).
- NAVARRO, L. I PÉREZ, E., Probabilitat i estadística en la física d'Einstein, 1902-1916, *Revista de Física*, **3(2)**, 14–26 (2002).
- NAVARRO, L. I SALLENT, E., Probabilitat i estadística en la física d'Einstein, 1902-1916, *Revista de Física*, **Núm. Esp.**, 4–20 (2005).
- NERNST, W. I LINDEMANN, F., Untersuchungen über die spezifische Wärme bei tiefen Temperature, *Berliner Berichte (Sitzungsberichte der Berliner Akademie der Wissenschaften, Physikalische-mathematische Klasse*, –, 494–501 (1911).
- NIELSEN, J.R. (ED.), *Niels Bohr. Collected works*, vol. 3. *The correspondence principle (1918-1923)*, (Amsterdam, North-Holland, 1976).
- PAIS, A., “El señor es sutil ...” *La ciencia y la vida de Albert Einstein*, (Barcelona, Ariel, 1984). Traducció castellana de l'original anglès “Subtle is the Lord ...” *The Science and the Life of Albert Einstein*, de 1982.
- LORD RAYLEIGH, The law of partition of kinetic energy, *Philosophical Magazine*, **49**, 98–118 (1900). Reimprès a (Rayleigh 1964, vol. 4, 433-451).
- LORD RAYLEIGH, *Scientific papers. 6 vols.*, (New York, Dover, 1964).
- REICHE, F., *Teoría de los quanta. Su origen y desarrollo*, (Barcelona, Calpe, 1922). Traducció de J. Palacios a partir de l'original alemany, Quantentheorie, ihr Ursprung und ihre Entwicklung, de 1921.
- SCHRÖDINGER, E., Der Energieinhalt der Festkörper

im Lichte der neueren Forschung, *Physikalische Zeitschrift*, **20**, 420–428, 450–455, 474–480, 497–503, 523–526 (1919). Reimprès a (Schrödinger 1984, 277–307).

SCHRÖDINGER, E., *Gesammelte Abhandlungen. Band 1. Beiträge zur statistischen Mechanik*, Wien, Verlag der österreichischen Akademie der Wissenschaften, Vieweg & Sohn (Wien, 1984).

SMITH, C., The prehistory of solid-state physics, *Physics Today*, **18(12)**, 18–30.

SOLVAY, *La structure de la matière. Rapports et discussions du Conseil de Physique tenu à Bruxelles, du 27 au 31 octobre 1913 sous les auspices de l'Institut International de Physique Solvay*, (Paris, Gauthier-Villars, 1921).

STACHEL, J. (ED.), *The collected papers of Albert Einstein, vol. 1. The early years: 1879-1902*, Princeton University Press (Princeton, 1987). Versió anglesa a BECK (1987).

STACHEL, J. (ED.), *The collected papers of Albert Einstein, vol. 2. The early years: 1900-1909*, Princeton University Press (Princeton, 1989). Versió anglesa a BECK (1989).