



**EINSTEIN, MESTRE DE LA
FÍSICA ESTADÍSTICA**

EINSTEIN, MESTRE DE LA FÍSICA ESTADÍSTICA

David Jou

Universitat Autònoma de Barcelona

A law is more impressive the greater the simplicity of its premises, the more different are the kinds of things it relates, and the more extended its range of applicability. Therefore, the deep impression which classical thermodynamics made on me. It is the only physical theory of universal content which I am convinced, that within the framework of its basic concepts will never be overthrown.

Autobiographical notes, a *Albert Einstein: Philosopher and Scientist*,

P. A. Schilpp, ed, 1949

LA FÍSICA EL 1900

- *Èxits*: mecànica (punt i continu),
electromagnetisme + òptica,
termodinàmica + teoria cinètica
- *Problemes oberts*:
Existència dels àtoms
Absència d'efecte del moviment de la terra sobre la llum
Anomalia calors específiques
Interpretació microscòpica del segon principi
Naturalesa de la radioactivitat
Radiació: termodinàmica cos negre i espectre atòmic



Fórmula de Boltzmann

$$S = k \ln W$$

*Kinetische Theorie des Wärmegleichgewichtes und
des Zweiten Hauptsatz der Thermodynamik*

Ann Phys 9 (1902) 417

- Boltzmann (1872) $S = k \ln W$
- Einstein (1902) $W = \exp(S/k)$
- Influència conceptual:
- A) Interès pels mètodes termodinàmics
(termodinàmica de la radiació)
- B) Interès per les fluctuacions
(moviment brownià)

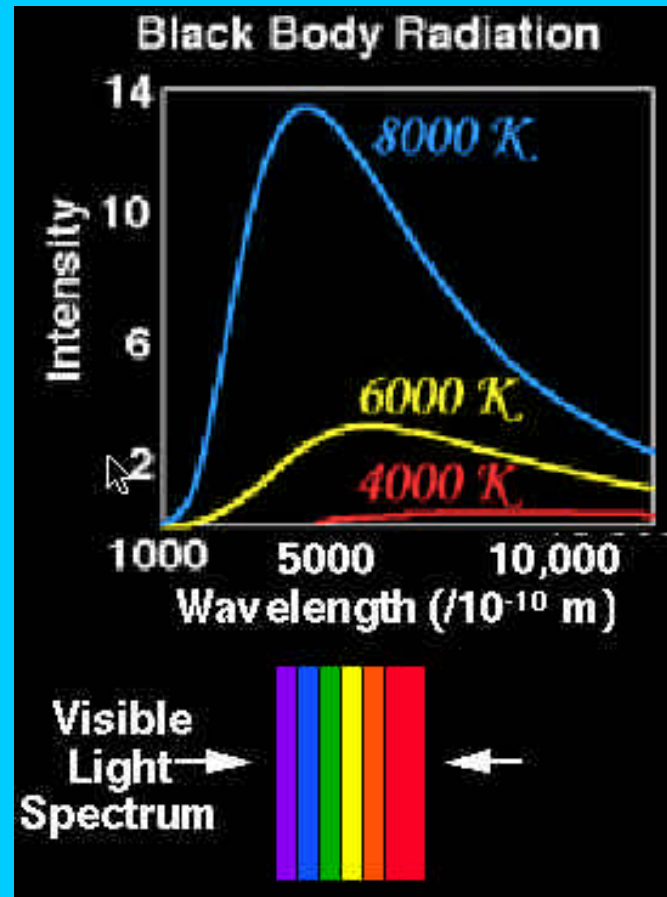
Zur allgemeinen molekularen Theorie der Wärme
Ann Phys 14 (1904) 354

$$\text{Pr}(dU) \propto \exp\left(\frac{dS}{k_B}\right) \propto \exp\left[\frac{1}{2k_B}\left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2}\right)(dU)^2\right]$$

$$dU = TdS \Rightarrow \left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2}\right) = -\frac{1}{T^2 C_V} = -\frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial T}{\partial U}\right)_V$$

$$\text{Pr}(dU) \propto \exp\left[-\frac{1}{2k_B T^2 C_V} (dU)^2\right] \Rightarrow \langle (dU)^2 \rangle = k_B T^2 \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$$

Planck (1900): radiació del cos negre



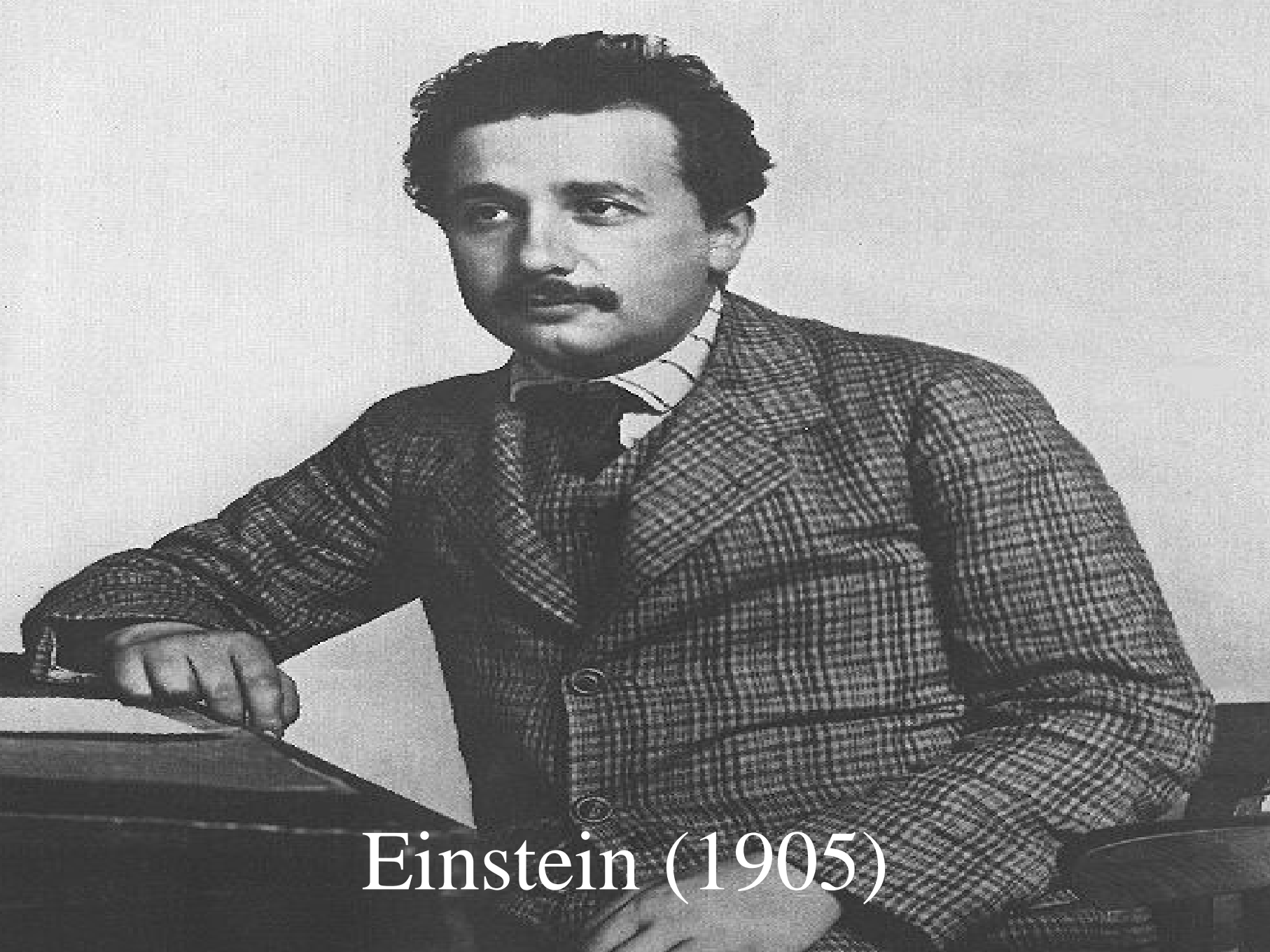
Distribució espectral de l'energia de la radiació del cos negre

$$\text{Rayleigh-Jeans (1899): } u(\mathbf{n}, T) = \frac{8p\mathbf{n}^2}{c^3} k_B T = \frac{8p\mathbf{n}^2}{c^3} E_{clas}(\mathbf{n}, T)$$

$$\text{Wien (1896): } u(\mathbf{n}, T) = a\mathbf{n}^3 \exp\left(-b\frac{\mathbf{n}}{T}\right) \Rightarrow I_{\max} = \frac{A}{T}$$

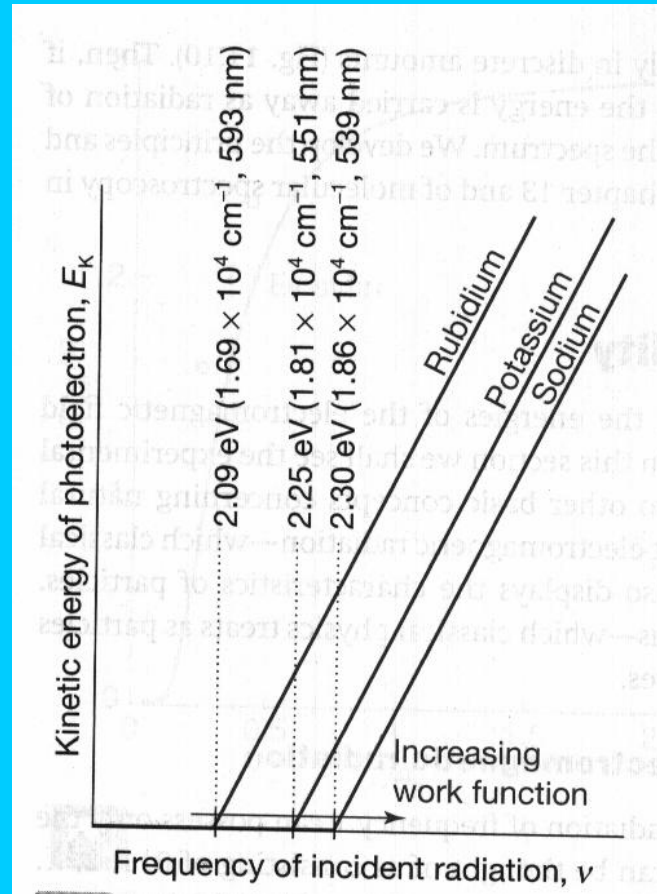
$$\text{Planck (1900): } u(\mathbf{n}, T) = \frac{8p\mathbf{n}^2}{c^3} \frac{h\mathbf{n}}{\exp\left(\frac{h\mathbf{n}}{k_B T}\right) - 1} = \frac{8p\mathbf{n}^2}{c^3} E_{Pl}(\mathbf{n}, T)$$

$$\text{Nota: Planck } \frac{\partial^2 S}{\partial U^2} = a_1 U + a_2 U^2$$



Einstein (1905)

Efecte fotoelèctric



Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt
Ann. Phys.17 (1905) 132

Wien $r(\mathbf{n}, T) = \mathbf{a} \exp\left(-\mathbf{b} \frac{\mathbf{n}}{T}\right)$

Entropia $\frac{\partial s(\mathbf{n})}{\partial \mathbf{r}(\mathbf{n})} = \frac{1}{T} \Rightarrow S(\mathbf{n}, V_2, U) - S(\mathbf{n}, V_1, U) = \frac{U}{\mathbf{b}\mathbf{n}} \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$

Gasos ideals $S(V_2, U) - S(V_1, U) = Nk_B \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$

Analogia $U = Nk_B \mathbf{b}\mathbf{n} = N h \mathbf{n} \rightarrow U_1 = h \mathbf{n}$

Aplicacions: fotoionització, efecte fotoelèctric, fosforescència



KUNGLIGA SVENSKA VETENSKAPS-AKADEMIEN

har vid tillämpningsåret den **9^{de}** Novem-
ber **1906** i enlighet med föreskrifterna i
staten

ALFRED NOBEL

den **27^{de}** November **1895** uppräntade testam-
entliga beställning af - och utvalde an den nämde
som - eller egentligt berättigade med till-
hörens berättigade och gränslinans-
vans - och utvalde det pris - som för **1906**
berättas. Att den som i nämnda församling
efter har gjort den nästaste uppteckning eller
uppteckning - till



ALBERT EINSTEIN

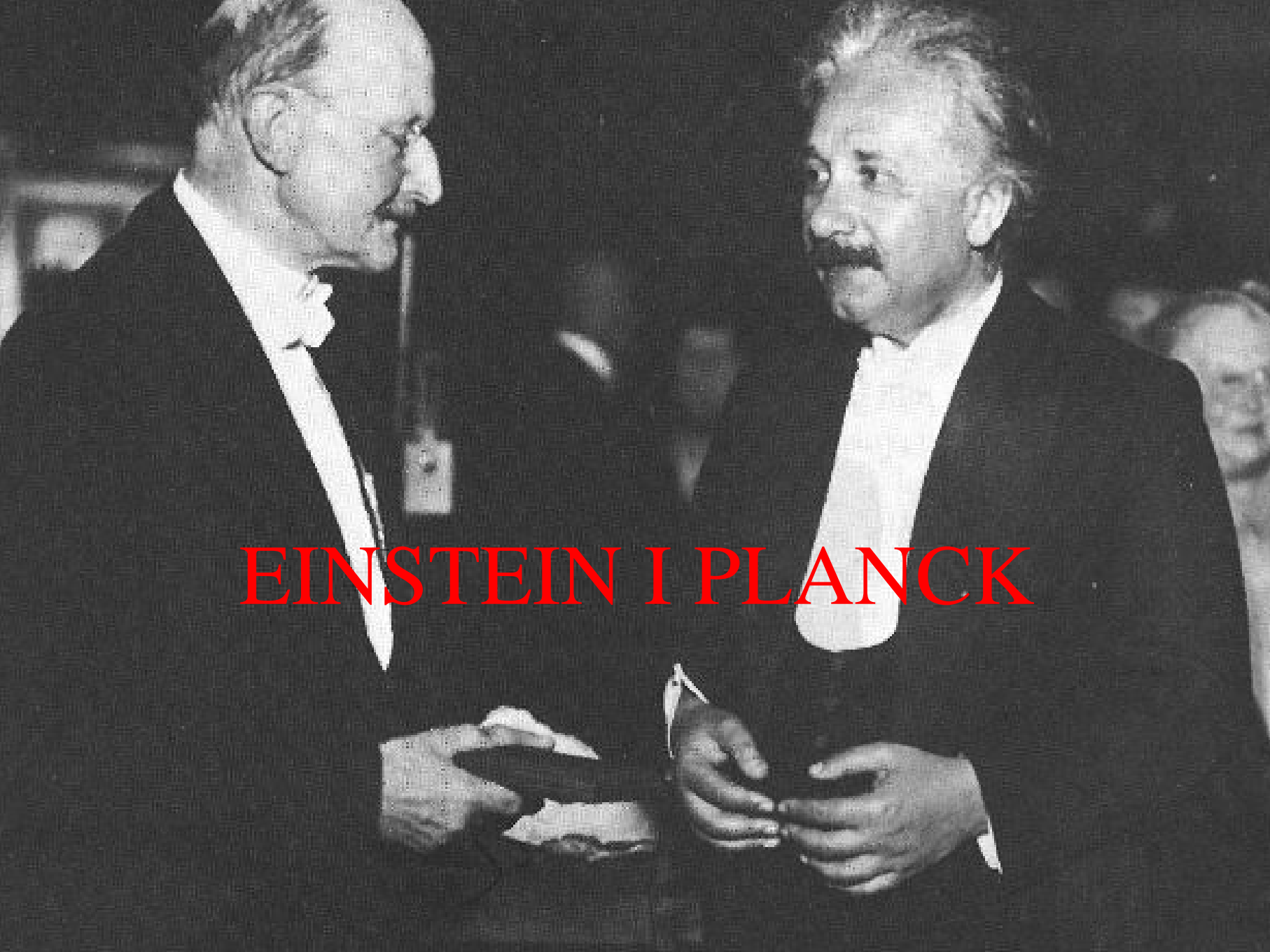
Öfver hans berättelse om den teoretiska fysik-
algen - utvalde hans uppteckning om ljuset
för den föreställningsliga erfektem.

Stockholm den **10^{de}** December **1922**

Alfred Nobels
H. M. A. S. P.

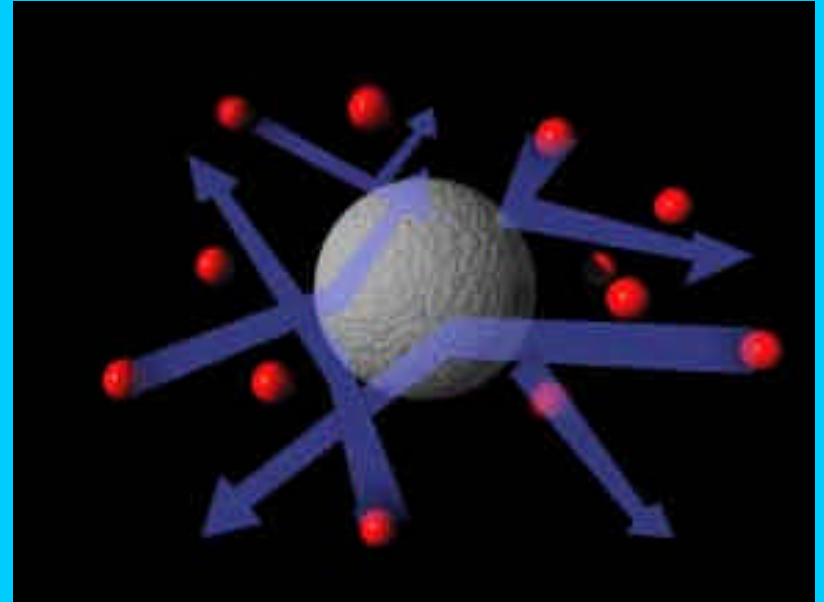
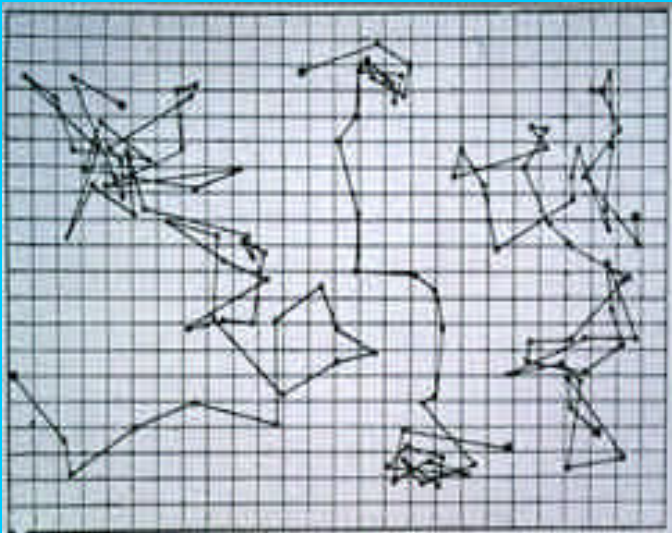
Alfred Nobels
H. M. A. S. P.





EINSTEIN I PLANCK

Moviment brownià: agitació incessant de petites partícules suspeses en líquids



Eine neue Bestimmung der Moleküldimensionen

Ann Phys 19 (1906) 289

a) Les partícules en un solut es comporten com un gas ideal (van t'Hoff)

b) Les partícules es comporten com sòlids suspesos en el fluid (fricció)

$$1) \text{Viscositat } \mathbf{h} = \mathbf{h}_0 \left[1 + \frac{5}{2} \frac{V_{part}}{V_{tot}} \right] = \mathbf{h}_0 \left[1 + \frac{5}{2} \frac{4}{3} \frac{N}{V_{tot}} \mathbf{p} a^3 \right]$$

$$2) F_{mol} = -\frac{1}{n} \frac{dp}{dx} = -\frac{k_B T}{n} \frac{dn}{dx} \Rightarrow v_{mol} = \frac{F_{mol}}{\mathbf{g}} = -\frac{k_B T}{n \mathbf{g}} \frac{dn}{dx}$$

$$J = n v_{mol} = -D \frac{dn}{dx} \Rightarrow D = \frac{kT}{\mathbf{g}} \text{ relació d'Einstein}$$

$$Na = \frac{RT}{6\mathbf{p}hD}$$

*Über die von molekular-kinetischen Theorie der
Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden
Flüssigkeiten suspendierten Teilchen*
Ann Phys 17 (1905) 549

Aplicació de les idees de la tesi a una suspensió de partícules

Com que D no està tabulada, la determinem tot estudiant les fluctuacions en el moviment de les partícules

Descrivim aquestes per la teoria de la difusió

$$\langle x^2 \rangle = 2Dt$$

Suggereix que podria ser aplicat al moviment brownià

Calor específica dels sòlids (1907)

- Teoria clàssica: és constant (equipartició)
- Observació: disminueix quan la temperatura es fa prou baixa
- Einstein: aplica la quantificació a les vibracions dels àtoms en els cristalls
- La teoria quàntica s'eixampla enllà de la llum
- Tercer principi de la termodinàmica

*Die Plancksche Theorie der Strahlung und die
Theorie der spezifischen Wärme
Ann Phys 22 (1907) 180, 800*

$$U(T) = \frac{3Nhn_0}{\exp\left(\frac{hn_0}{k_B T}\right) - 1} \Rightarrow C_V = 3R \frac{\left(\frac{hn_0}{k_B T}\right)^2 e^{-(hn_0/k_B T)}}{\left[\exp\left(\frac{hn_0}{k_B T}\right) - 1\right]^2}$$

a Televada: $U = 3Nk_B T \Rightarrow C_V = \frac{dU}{dT} = 3R$ Dulong i Petit (1819)

a T baixa, $C_V \propto N \left(\frac{hn_0}{k_B T}\right)^2 \exp\left(-\frac{hn_0}{k_B T}\right) \rightarrow 0$ quan $T \rightarrow 0$

Experimentalment, $C_V \propto T^3$ quan $T \rightarrow 0$

Espectre de freqüències (Born i von Karman 1911, Debye 1912)

Über das Relativitätsprinzip und die aus demselben gezogenen Folgerungen

Jhb. Radioakt Elektr. 4(1907) 411

Einstein (1907) $T = \sqrt{1 - (v/c)^2} T_0$: $pV_0 = Nk_B T_0$, $V = \sqrt{1 - (v/c)^2} V_0$

von Mosengeil i Planck:cos negre en moviment i efecte Doppler relativista

invariància llei de Wien $\frac{n_0}{T_0} = \frac{n}{T} = \frac{n\sqrt{1 - (v/c)^2}}{T} \Rightarrow T = \sqrt{1 - (v/c)^2} T_0$

Einstein (1952), Ott (1963), Arzeliés (1965) $T = gT_0$: $U_0 = aNk_B T_0$, $U = gU_0$

Landsberg (1970), Neugebauer (1980) $T = T_0$

Discussió

Congrès Solvay 1911



GOLDSCHMIDT
NERNST

PLANCK
BRILLOUIN

RUBENS
SOLVAY

LINDEMANN
SOMMERFELD
M. DE BROGLIE
LORENTZ

HASENOHRL
KNUDSEN
WARBURG

HOSTELET
HERZEN
WIEN

JEANS
RUTHERFORD

RUTHERFORD

EINSTEIN

LANE



Nernst, Einstein, Planck, Millikan,
Laue

*Entwicklung unserer Anschauungen über das Wesen
und die Konstitution der Strahlung*

Phys. Zeitschr. 10 (1909) 817

Estudi de les fluctuacions d'energia de la radiació

$$\langle (dU)^2 \rangle = k_B T^2 \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right) = k_B T^2 V \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right) d\mathbf{n}$$

$$\langle (dU)^2 \rangle = \left[h\nu + \frac{c^3}{8\pi n^2} u^2 \right] V d\mathbf{n}$$

Wien *Rayleigh–Jeans*
partícules *ones*

Intueix la dualitat corpuscle-ona

Fluctuacions de posició i velocitat d'un mirall

Zur Quantentheorie der Strahlung

Phys Zeit 18 (1917) 121

Equilibri entre àtoms amb dos nivells a i b i radiació $u(\mathbf{n}, T)$

$$\text{Pr}(a) \propto \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right); \text{Pr}(b) \propto \exp\left(-\frac{E_b}{k_B T}\right)$$

Emissió espontània $dW = A_{ba} dt$

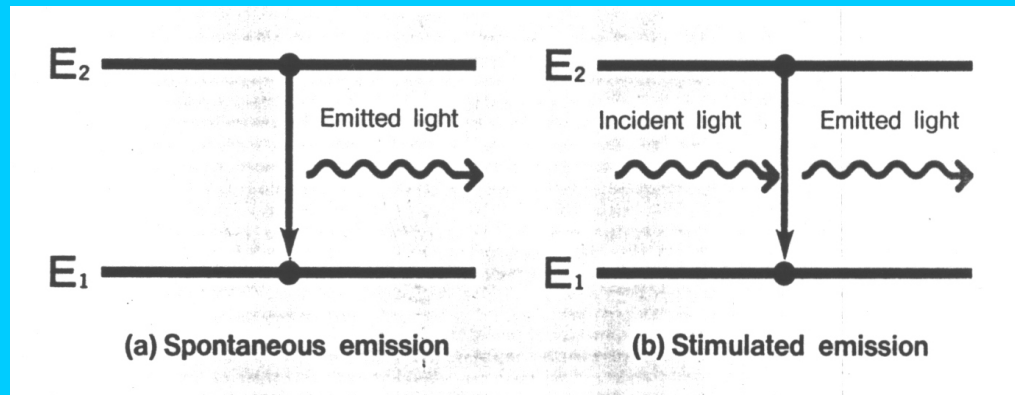
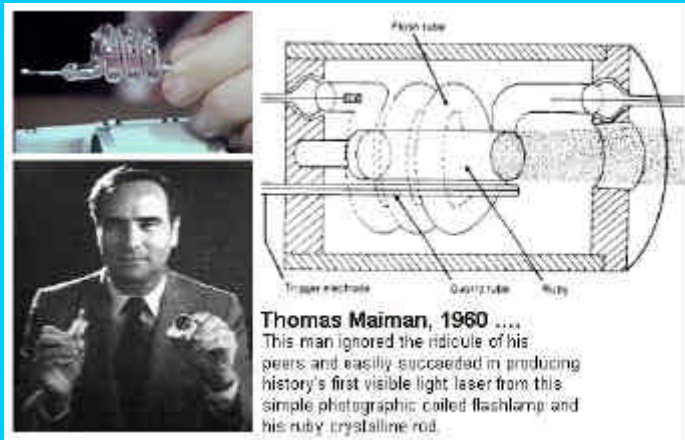
Absorció $dW = u(\mathbf{n}, T) B_{ab} dt$

Emissió estimulada $dW = u(\mathbf{n}, T) B_{ba} dt$

$$P_a dW_{ab} = P_b dW_{ba} \Rightarrow P_b [A_{ba} + u(\mathbf{n}, T) B_{ba}] = P_a u(\mathbf{n}, T) B_{ab}$$

Llum i matèria: emissió estimulada (1917)

Tres processos: excitació de l'àtom,
emissió espontània, emissió estimulada



L'estadística de Bose-Einstein (1924)

- La contribució de Bose: estadística dels fotons
- La tesi de de Broglie: partícules-ones
- La idea d'Einstein: aplicar als gasos les idees estadístiques aplicades als fotons

Bose i Einstein (1924)

Bose (1924): nova deducció de la distribució de Planck

independent de l'electromagnetisme clàssic

ús del fotó i de regions de volum h^3

N molècules en z cel·les $W = \frac{(N+z-1)!}{N!(z-1)!}$ indistingibles BE

$W = z^N$ distingibles (Boltzmann)

$$S = k \ln W \Rightarrow n(\mathbf{n}, T) = \frac{1}{\exp\left(\frac{h\mathbf{n}}{k_B T}\right) - 1}$$

Quantentheorie des einatomigen idealen Gase
Preuss Akad Wissens Sitzungber 22 (1924) 261

$$n_r = \frac{1}{\exp\left(\frac{e_r - m}{k_B T}\right) - 1}$$

quan $m=0 \rightarrow$ estadística de Planck (radiació)

per a gasos, $m \neq 0$ (fixat per N); $e = (1/2)mv^2$

Resol anomalies de calors específiques a baixa T

Val per a partícules de spin enter

Estadística de Fermi-Dirac: partícules de spin semienter (1926)

Condensació de Bose-Einstein (1925)

- Condensació sense forces atractives
- Primera transició de fase deduïda microscòpicament
- Partícula-ona $\lambda = h/(mv)$,
- Teoria cinètica $v = (3kT/m)^{1/2}$

$\lambda = h/(3mkT)^{1/2}$: a baixa T , λ llarga: això provoca interferències entre les partícules, i un comportament col·lectiu

Quantentheorie des einatomigen idealen Gase II

Preus Akad Wissens Sitzungber 23 (1925) 3

$$T_0 = \frac{h^2}{2\pi m k_B} \left[\frac{N}{g V^{3/2}} \right]^{2/3} \text{ temperatura de condensació}$$

$$N_0 = N \left[1 - \left(\frac{T}{T_0} \right)^{3/2} \right] \text{ població de l'estat fonamental}$$

Superfluïdesa (London), superconductivitat (parells de Cooper)

Condensació en gasos "ideals": 1995

Conseqüències físiques de la condensació de Bose-Einstein

- Superfluïdesa en ^4He (Keesom:1938)
- London (1950): proposa condensació com a explicació
- Superconductivitat (1911) (condensació de parells de Cooper d'electrons, 1957)
- Superfluïdesa en ^3He (Lee, Richardson, Osherof, 1972)
- Observació en gasos molt diluïts (Cornell, Wieman, Ketterlee, 1995)

Desenvolupaments tècnics i patents (1927)

Einstein i Szilard dissenyen diverses neveres (1926-28)

Patentada el 1927 a Alemanya i el 1930 als EEUU

Desenvolupada per Electrolux

No necessita electricitat, només calor

Funciona a pressió constant, sense parts mòbils

Conté amoníac, butà i aigua

Tres tipus: evaporació, difusió, bomba d'inducció

EL LLEGAT D'EINSTEIN EN FÍSICA ESTADÍSTICA

Fluctuacions

Onsager (1931): relacions de reciprocitat

Punts crítics (divergència de fluctuacions)

Moviment brownià

Teoremes de fluctuació-dissipació

Processos estocàstics

Suspensions i col·loides

Radiació

Fotoquímica, fotoelectricitat,...

Fonament físic del màser i el làser

Calor específica dels sòlids

Inici de la teoria quàntica dels sòlids

Estadística de Bose-Einstein

Estadístiques quàntiques (BE, FD)

Condensació BE: superfluidesa, superconductivitat, condensació gasos ideals

CONCLUSIONS: APORTACIONS D'EINSTEIN A LA FÍSICA ESTADÍSTICA



Teoria de fluctuacions (1902)

Termodinàmica de la radiació (1905)

Teoria del moviment brownià (1905)

Teoria quàntica de la calor específica (1907)

Estadística de radiació-matèria (1917)

Estadística de Bose-Einstein (1924)