

**Facultat de Matemàtiques i Estadística, Universitat Politècnica de Catalunya,**

**18 de maig de 2005**

## **EINSTEIN, MESTRE DE LA FÍSICA ESTADÍSTICA**

**David Jou**

**Universitat Autònoma de Barcelona**

**Institut d'Estudis Catalans**

### **Resum**

En aquest escrit presentem les contribucions principals d'Einstein a la termodinàmica i la física estadística i el paper d'aquestes especialitats en alguns dels seus descobriments més rellevants. Destaquem especialment la relació entre llum i matèria, que constitueix un dels fils conductors de la recerca d'Einstein en aquest camp. En cada cas, presentem una panoràmica de la influència de les aportacions d'Einstein en la física estadística del segle XX.

### **Abstract**

We discuss Einstein's main contributions to thermodynamics and statistical physics, and the role played by these fields in some of his most relevant findings. We emphasize the connection between light and matter, which is one of the most fruitful features of Einstein's thought. In all cases, we present an overview of Einstein's influence on statistical physics along XXth century.

### **Introducció**

La relació entre Einstein, la termodinàmica i la mecànica estadística ha rebut una atenció relativament escassa en comparació amb la dispensada a les seves aportacions a la relativitat i la física quàntica. Tanmateix, el paper de la termodinàmica i de la física estadística és essencial en Einstein, no tan sols per a la seva anàlisi del moviment brownià, sinó com a base de la majoria de les seves aportacions a la física quàntica. Aquí tractarem de donar una visió concisa de les aportacions d'Einstein i de les seves

repercussions al llarg del segle XX, tot complementant l'aportació de Navarro Veguillas en aquest cicle de conferències.

Durant els seus estudis de física a la ETH (Eidgenössische Technische Hochschule, Escola Politècnica Federal) de Zurich, Einstein s'interessà especialment per tres aspectes: la mecànica de Newton i el seu examen crític per part de Mach, l'electromagnetisme de Maxwell, i la interpretació cinètico-estadística de la termodinàmica per part de Boltzmann, influències que resultaran decisives en la seva obra. En particular, s'interessà molt per la termodinàmica com a pont entre descripcions microscòpiques diverses, fins i tot antagoniques, de la realitat física, cosa que li resultarà bàsica en els seus estudis entre matèria i radiació. En les seves notes autobiogràfiques, escrites poc abans de fer els setanta anys, evocava així l'entusiasme que li va produir aquesta ciència: “Una llei és tant més impressionant com més gran n'és la simplicitat de les premisses, més diferents són els tipus d'objectes amb què es relaciona, i més extens n'és el domini d'aplicació. Per això, la profunda impressió que em va causar la termodinàmica clàssica. És l'única teoria física de contingut universal de la qual estic convençut que, en el marc de validesa dels seus conceptes bàsics, mai no serà enderrocada”. Tenint en compte que Einstein escriu això després d'haver enderrocada –en certa manera– la mecànica de Newton, la teoria newtoniana de la gravitació i la teoria electromagnètica ondulatoria de la llum, cal reconèixer que aquesta afirmació té un mèrit especial.

Quan Einstein acaba els estudis, el 1900, algunes de les grans qüestions obertes en física són l'existència o inexistència dels àtoms, pregunta directament relacionada amb la constitució bàsica de la realitat física, i dues qüestions de consistència interna: el contrast entre l'aparent exigència d'un sistema de referència privilegiat en electromagnetisme i l'absència d'aquesta necessitat en mecànica, i el contrast entre la reversibilitat de la descripció mecànica microscòpica i la irreversibilitat de la termodinàmica macroscòpica. A aquestes qüestions hi podem afegir una llista de temes més concrets, com ara la termodinàmica de la radiació del cos negre, el caràcter discret dels espectres atòmics, les anomalies de les calors específiques, l'origen de la radioactivitat, la naturalesa de l'èter electromagnètic, la impossibilitat de detectar el moviment de la terra respecte de l'esmentat èter; a més, des de la perspectiva del gran públic, destaca la impressió produïda per les imatges de l'interior del cos aconseguides, des de 1896, mitjançant raigs X.

Malgrat l'existència de tantes qüestions obertes, diversos autors creien que la culminació de la física fonamental era imminent: tenien presents els èxits de la teoria electromagnètica, que havia aconseguit incorporar la llum i l'òptica, de la mecànica – amb els progressos de la mecànica analítica i de la hidrodinàmica–, i de la termodinàmica i la teoria cinètica, aplicades a un nombre creixent de sistemes –gasos, dissolucions, reaccions químiques, dissolucions–: un conjunt notable d'avenços en tot just trenta anys ... Hom disposa, doncs, d'un corpus teòric de gran potència i amplitud, encara que amb reptes fonamentals, no sempre reconeguts en tot el seu abast.

### **1 Els primers treballs: fluctuacions i molècules I**

El tema científic que més ocupa el jove Einstein tot just ingressat a l'oficina de patents de Berna, és l'existència dels àtoms i la seva relació amb el continu de la termodinàmica i la hidrodinàmica. Recordem que l'existència dels àtoms és, en aquells moments, objecte de discussions molt aferrissades –Boltzmann, defensor de la hipòtesi atomística, se suicidà el 1906, probablement a conseqüència d'aquestes tensions. El positivisme imperant –defensat especialment per Mach i Ostwald, entre els científics rellevants– deslegitima l'ús científic d'entitats no observables, tot i que les conseqüències qualitatives que se'n desprenen siguin correctes, com són, en el cas dels àtoms, la llei de proporcions en les reaccions, en química, i les lleis de la cristal·lografia –el discurs de recepció del Premi Nobel de Perrin, el 1926, atorgat pels seus estudis sobre el caràcter discontinu de la matèria, encara reflecteix la duresa de les batalles d'aquella època. A més, des d'una perspectiva metafísica, el descobriment de l'energia com a magnitud conservada restava atractiu filosòfic als àtoms, la introducció dels quals en el pensament grec estigué motivada com a element de permanència i unitat rere la diversitat dels canvis, conciliant així el pensament de Parmènides i el d'Heràclit.

Entre els elements que encoratjaven a confiar en l'existència dels àtoms, podem esmentar el descobriment de l'electró per Thomson i Zeeman el 1897 com a constituent discret de l'electricitat, que estimulava a buscar quelcom de semblant per a la matèria, i els resultats de van't Hoff sobre la pressió osmòtica (pels quals va rebre el primer premi Nobel de química, el 1901), que revelaven una analogia entre el comportament de partícules en dissolució i el dels gasos ideals, i posava en relleu una unitat de comportaments entre aquestes fases de la matèria.

La possibilitat de demostrar l'existència dels àtoms passava per l'avaluació numèrica del nombre d'Avogadro (el nombre de molècules en un mol de substància) i

de la grandària molecular per mètodes molt diversos; com més gran fos el nombre d'estimacions coincidents d'aquestes magnituds a partir de bases molt diferents, més gran seria la versemblança dels àtoms. Observem que, si coneguéssim el nombre d'Avogadro, podríem tenir una idea de la grandària molecular tot dividint el volum ocupat per un mol de líquid d'una substància sotmesa a pressió elevada, però el nombre d'Avogadro no era conegut. La teoria cinètica de Maxwell i de Boltzmann permetia avaluar la grandària de les molècules dels gasos a partir del recorregut lliure mitjà, deduït a partir dels coeficients de transport, especialment la viscositat i la difusió, o també de les conductivitats tèrmica i elèctrica. Combinat amb el volum de la fase líquida, hom en podia obtenir, després, el nombre d'Avogadro.

L'objectiu del jove Einstein era contribuir a aquestes estimacions, però no en els gasos sinó en els líquids, per als quals no es disposava, en aquells moments d'una teoria cinètica satisfactòria, però que era un camp en eferescència, després dels resultats de van't Hoff sobre la pressió osmòtica. Efectivament, si les avaluacions de la grandària molecular obtingudes en fase líquida i en fase gasosa coincidissin, proporcionarien un argument més a favor de l'existència dels àtoms.

Els dos primers articles d'investigació d'Einstein, publicats el 1901, estan dedicats a la termodinàmica de superfícies, amb l'objectiu d'obtenir informació sobre la grandària de les molècules i les lleis que en regeixen les interaccions, a partir de la tensió superficial i de la seva variació amb la temperatura, una línia que Einstein no tardà a abandonar. Els tres articles següents s'adrecen a la fonamentació microscòpica de la termodinàmica i a la qüestió de les fluctuacions espontànies a l'entorn de l'equilibri i la seva compatibilitat amb el segon principi. Boltzmann havia posat en relleu la importància de les idees estadístiques per a la comprensió del segon principi de la termodinàmica (a saber, la impossibilitat de processos que redueixin l'entropia de sistemes aïllats) i havia relacionat l'entropia  $S$  dels estats macroscòpics amb la seva probabilitat microscòpica  $W$  com  $S = k \ln W$ , amb  $k$  la constant de Boltzmann ( $R/N_A$ , on  $R$  és la constant dels gasos ideals i  $N_A$  el nombre d'Avogadro). Einstein aprofundeix en aquesta relació per a obtenir una idea més clara, encara que purament fenomenològica, del significat de la probabilitat  $W$  i per intentar determinar  $k$  i, a partir d'ell, el nombre d'Avogadro. Per a això, inverteix la relació de Boltzmann per a calcular  $W$  a partir de l'entropia, és a dir,  $W = \exp(S/k)$ . Això el duu, el 1904, a l'expressió (1) per a la probabilitat de les fluctuacions d'energia en un sistema aïllat compost de dos

subsistemes, que és, de fet, el primer dels seus resultats que romandrà com a referència en la física posterior.

$$\langle (dU)^2 \rangle = k_B T^2 \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad (1)$$

La seva expressió per a les fluctuacions –que havia estat obtinguda per Gibbs de manera més general i per altres mètodes un parell d’anys abans– tindrà posteriorment una influència molt gran. Per a Einstein, aquestes fluctuacions, encara que en principi siguin petites, tenen un gran atractiu, ja que podrien donar indicis de la grandària dels àtoms i del valor de  $k$  (és a dir, de  $N_A$ ). Posteriorment, el 1910, Einstein s’interessà per l’opalescència crítica, una manifestació del paper de les fluctuacions en les proximitats del punt crític, on queden molt incrementades. Incidentalment, en l’article de 1904 Einstein també estudia microscòpicament la dependència de l’entropia d’un gas amb el logaritme del volum, i intenta obtenir expressions de les fluctuacions de la densitat d’energia de la radiació. És una anàlisi prematura, però que donarà fruit l’any següent.

La formulació d’Einstein per a les fluctuacions és més limitada que la proposada per Gibbs el 1902, però la seva simplicitat, en restringir-se als segons moments de les fluctuacions, que són els més rellevants des del punt de vista experimental, ha fet que hagi estat molt influent i emprada per molts autors. Per exemple, el 1931 Onsager estudià la dinàmica de les fluctuacions i, combinant-la amb argument d’invariància per inversió temporal, en deduí unes relacions de reciprocitat entre fluxos (de calor, de corrent elèctric, de difusió) i forces termodinàmiques (gradients de temperatura, de potencial elèctric, de concentració) que juguen un paper central en la termodinàmica de processos irreversibles. Entre 1960 i 1980 hom dedica una gran atenció experimental i teòrica a l’estudi de punts crítics i de transicions de fase de segon ordre, com la de ferromagnetisme a paramagnetisme. En aquestes situacions, les fluctuacions esdevenen molt grans i tenen una gran influència sobre el comportament del sistema, en concret sobre els exponents crítics que descriuen la divergència de magnituds com la compressibilitat o la susceptibilitat magnètica prop de la transició. El valor d’aquests exponents, que discrepen dels obtinguts a partir de les teories de camp mitjà com la de van der Waals per als gasos reals o la de Weiss per al ferromagnetisme, suposà un gran repte per a la física estadística i no se n’aconseguí una teoria satisfactòria fins a la formulació del grup de renormalització de Wilson (1971) que té en compte les

invariàncies d'escala d'aquestes fluctuacions i que prediu de manera molt reeixida els valors fraccionaris dels exponents crítics. La teoria de Wilson, que obtingué el premi Nobel de Física, ha tingut una gran influència no tan sols en mecànica estadística sinó també en teories de partícules elementals.

## 2 Termodinàmica de la radiació. De la matèria a la llum I: efecte fotoelèctric

Arribem al cèlebre any 1905. El primer article que envia a publicar, el mes de març, dos dies després del seu vint-i-sisè aniversari, és l'article que anomenem de l'efecte fotoelèctric, però que es titula "Sobre un punt de vista heurístic sobre la producció i les transformacions de la llum". La presentació habitual d'aquest article constitueix una autèntica falsificació epistemològica: hom presenta un Einstein interessat a resoldre un problema experimental concret –que en aquell moment encara no és conegut amb prou profunditat, malgrat les valuoses aportacions de Lenard de 1902– quan, en canvi, la seva lectura revela una actitud molt diferent, molt més centrada en qüestions bàsiques de la física.

Tal com hem dit, dos dels grans problemes oberts en aquell moment són l'existència dels àtoms i la termodinàmica de la radiació, o, per a d'altres autors, la idea del discontinu (els àtoms de la matèria) com a oposada al continu (la llum entesa com a radiació). Einstein busca en la termodinàmica un pont sobre aquesta oposició, calcula l'entropia de la radiació a partir de la llei de Wien i la compara amb l'entropia dels gasos ideals. Totes dues expressions tenen una forma semblant: el logaritme del quocient dels volums final i inicial, multiplicat per un factor que en el cas dels gasos està relacionat amb el nombre de partícules, i en el cas de la radiació ho està amb l'energia total dividida per la constant de Planck  $h$  i per la freqüència  $f$  de la radiació, en concret

$$S(\mathbf{n}, V_2, U) - S(\mathbf{n}, V_1, U) = \frac{U}{(h\nu / k_B)} \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (\text{radiació}) \quad (2.a)$$

$$S(V_2, U) - S(V_1, U) = Nk_B \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (\text{gasos ideals}) \quad (2.b)$$

Tot invita a comparar ambdós factors i a concloure –en una analogia certament dubtosa, ja que els factors considerats no tenen per què ser iguals en sistemes diferents– que, en

identificar-los, se segueix que l'energia de la radiació es divideix en quanta de valor  $hf$ . Finalment, Einstein proposa tres situacions en què aquesta discontinuïtat podria tenir conseqüències físiques rellevants: l'efecte fotoelèctric, la fotoionització dels gasos, i la llei de Stokes de la luminiscència, que afirma que la freqüència de la llum emesa en aquesta és menor que la freqüència necessària per a arrencar-li electrons. Probablement, el fet que Einstein estigués tan interessat en la demostració de l'existència d'àtoms discontinus rere l'aparença contínua de la matèria facilità aquest pas vers el discontinu de la radiació. De fet, Einstein no veu aquesta quantificació com a necessàriament oposada a les ones, sinó que considera les ones electromagnètiques de Maxwell en analogia amb les ones de la hidrodinàmica. Així com aquestes descriuen molt bé molts fenòmens, malgrat que la matèria subjacent sigui discontinua, el mateix podria passar amb les ones de l'electromagnetisme.

Per aquest treball, Einstein rebé el 1921 el premi Nobel de Física. Hauria estat interessant que el seu discurs de recepció del Nobel hagués versat sobre aquest tema, però no fou així perquè no pogué assistir al lliurament dels premis, ja que era lluny d'Europa –tanmateix, una part del discurs de Millikan de 1923 es refereix a l'efecte fotoelèctric i a la validació experimental de la llei d'Einstein, cosa que ens resulta interessant perquè ens dóna un testimoni d'època de primera línia. El treball d'Einstein, però, distà molt de ser cap èxit. Planck i Wien, per exemple, no acceptaren la idea d'una radiació discontinua, qualificada per Planck d'error disculpable d'Einstein en la presentació d'aquest a l'Acadèmia Prussiana de Ciències (1913) i posada en qüestió per Wien en el seu discurs de recepció del premi Nobel (1911). En efecte, Planck i Wien creuen, durant alguns anys, que la llum és contínua, i que només n'és discontinua l'emissió, però no l'absorció, en contra del que proposa per Einstein en el seu article.

L'explicació de l'efecte fotoelèctric ha tingut ressonàncies en la comprensió de molts fenòmens fotoquímics, entre els quals els relacionats amb la fotosíntesi o amb la producció d'electricitat en cèl·lules fotovoltaiques, i les cèl·lules fotoelèctriques han trobat moltes aplicacions en la tecnologia. Actualment, poder disposar de feixos de llum làser molt intensos ha estimulat nous estudis sobre efecte fotoelèctric, en què els electrons podrien arribar a captar més d'un fotó abans de sortir del metall – esdeveniment molt improbable a les intensitats lluminoses habituals-, cosa que duria a modificacions de la linealitat de la relació d'Einstein en l'efecte fotoelèctric.

### 3 El moviment brownià: fluctuacions i molècules II

El juliol de 1905, Einstein presenta la tesi doctoral, sobre una nova mesura de la grandària dels àtoms, que serà publicada a *Annalen der Physik* a començaments de 1906. Prolongació d'aquest treball, però publicat abans, és l'article sobre el moviment brownià, enviat a publicar el maig de 1905. Ambdós estan directament relacionats amb la grandària dels àtoms i les fluctuacions i en tots dos fa hipòtesis anàlogues: que les partícules en suspensió es comporten com les molècules en un gas (una idea que procedeix de la llei de van't Hoff de la pressió osmòtica) i que aquestes partícules es comporten com objectes sòlids en suspensió, pel que fa a la fricció hidrodinàmica. Aquesta idea, malgrat la seva aparença innòqua, constitueix una extrapolació sense fonament, ja que les fórmules de la fricció hidrodinàmica només valen, en principi, quan els objectes són molt més grans que les molècules del fluid –de fet, que el recorregut lliure de les molècules del fluid. La idea que el moviment brownià era causat per les col·lisions moleculars no era una idea nova; diversos autors, pocs anys abans, l'havien tinguda en compte, però sense arribar a resultats concrets, i entrant en grans debats sobre el segon principi de la termodinàmica. La nova aportació d'Einstein fou combinar aquestes idees: les col·lisions que impulsen les partícules també proporcionen la fricció que les frena. Així s'insisteix en la idea del moviment de les partícules, tant les que formen el dissolvent com el solut, sota l'acció de la teoria cinètica de la calor, i en les relacions entre fluctuació i dissipació, tema que posteriorment serà molt rellevant per a la física estadística fora de l'equilibri.

La tesi proposa una nova manera de mesurar la grandària de les molècules. En primer lloc, avalua la viscositat d'una suspensió de partícules en un dissolvent de viscositat coneguda. L'aportació de les partícules dissoltes a la viscositat és igual a la viscositat del dissolvent multiplicada per 5/2 la fracció de volum ocupada per les esmentades partícules, és a dir

$$\mathbf{h}_{dis} = \mathbf{h} \left[ 1 + \frac{5}{2} \frac{4\mathbf{p}}{3} \frac{N}{V} r^3 \right] \quad (3)$$

amb  $N/V$  el nombre de partícules per unitat de volum de dissolució (incidentalment, a la tesi Einstein s'oblidà del factor 5/2, error que corregí en una publicació un parell d'anys després). En comparar les viscositats de la dissolució i del dissolvent pur tenim una manera de determinar els radis de les molècules en dissolució (radis que podrien resultar



falsejats si les molècules s'hidratessin en dissolució). En segon lloc, combina la fórmula de van't Hoff per a la pressió osmòtica amb l'expressió lineal per a la força de fricció en funció de la velocitat  $F = g v$ , amb  $g$  el coeficient de fricció, i obté

$$J = -\frac{k_B T}{g} \frac{dn}{dx} = -D \frac{dn}{dx} \quad (4)$$

En comparar, en l'equació (4), el flux de difusió obtingut multiplicant la densitat de partícules per la velocitat molecular de deriva (terme de l'esquerra), amb l'expressió de la llei de Fick per a la difusió (terme de la dreta), on  $D$  és el coeficient de difusió, tenim

$$D = \frac{kT}{g} = \frac{RT}{6\pi\eta N_A r} \quad (5)$$

La primera igualtat de (5) és la cèlebre relació d'Einstein entre  $D$ , la temperatura  $T$  i el coeficient de fricció  $g$  (obtinguda independentment per Sutherland el mateix any). La segona igualtat és obtinguda si suposem esferes rígides, per a les quals la constant de fricció ve donada per la llei de Stokes,  $g = 6\pi\eta r$ , amb  $r$  el radi de les partícules i  $\eta$  la viscositat del dissolvent: així, el coneixement de la viscositat i de la constant de difusió del solut permet esbrinar el radi molecular i el nombre d'Avogadro a partir de (4) i (5).

El maig de 1905, Einstein envia a publicar un article que prolonga i amplia aquest tema: l'article relacionat amb el moviment brownià. De fet, Einstein no pretén descriure-hi el moviment brownià, del qual afirma no tenir prou coneixements, sinó obtenir la grandària molecular a partir de les fluctuacions de la posició. Ara, Einstein considera partícules relativament grans, de radi conegut, suspeses en el fluid, en el qual cas no coneix el valor de  $D$ . La proposta original és, en aquest cas, obtenir  $D$  a partir de les fluctuacions de la posició, a partir de la relació macroscòpica de la teoria de la difusió entre el desplaçament quadràtic mitjà i el temps,  $\langle x^2 \rangle = 2Dt$ . En combinar aquest resultat amb la relació entre  $D$  i  $g$  obtinguda a la tesi, i conegut el radi de les partícules, hom pot obtenir el nombre d'Avogadro. Aquest treball, doncs, proposa un model microscòpic per a la difusió i el converteix en un mètode per a esbrinar el nombre d'Avogadro.

Einstein retorna a aquest tema el 1906, ja més conscient que aquests moviments poden ser identificats amb els del moviment brownià. Perrin emprarà aquest mètode,

entre d'altres, per esbrinar el nombre d'Avogadro en dissolucions i emulsions. Per aquests treballs, Perrin rep el premi Nobel de 1926, i destaca en el seu discurs de recepció la importància dels estudis d'Einstein i de Smoluchowski sobre el moviment brownià translacional i rotacional.

L'estudi d'Einstein sobre les fluctuacions i el moviment brownià ha influït en els teoremes de fluctuació-dissipació, que relacionen els coeficients de transport (conductivitat tèrmica, elèctrica, viscositat, difusivitat) amb les fluctuacions dels fluxos dissipatius corresponents (fluxos de calor, de corrent, de quantitat de moviment, de difusió). Els anys 1920, Nyquist estudià les fluctuacions de corrent elèctric en un conductor i les relacionà amb la conductivitat; a finals dels anys 1960, Green i Kubo aconseguiren unes expressions molt generals entre els coeficients de transport i les fluctuacions, que permeten avaluar els primers no tan sols per a gasos diluïts –com passa amb la teoria cinètica clàssica– sinó també per a gasos densos, líquids i sòlids.

La dinàmica detallada del moviment brownià interessà des dels mateixos inicis de la teoria: des de 1905, Langevin, Smoluchowski, Fokker i Planck hi feren contribucions importants que suposaren l'inici de l'estudi de processos estocàstics, és a dir, de processos en què actuen simultàniament forces deterministes (de fricció, en general) i forces aleatòries, la intensitat de les quals ve fixada per les relacions de fluctuació-dissipació. Aquestes estudis segueixen tenint una gran importància, en reaccions químiques, dissolucions, emulsions, i recentment, en l'estudi de màquines moleculars dels sistemes biològics. També hi ha molt d'interès en l'estudi de sorolls de color –és a dir, amb temps de relaxació finit, no nul– i la influència de sorolls exteriors sobre les transicions de fase dels sistemes. Un altre aspecte actual, finalment, és la generalització de les relacions entre fluctuació i dissipació a situacions estacionàries allunyades de l'equilibri.

#### **4 La calor específica dels sòlids: de la llum a la matèria I**

Després d'aquests treballs, Einstein dona ja per descomptada l'existència dels àtoms i dirigeix la seva atenció a la distribució de Planck. El 1907, s'interessa per les anomalies de la calor específica dels sòlids, com un possible camp de prova d'aquesta llei. En efecte, el teorema d'equipartició, un resultat clàssic de la teoria cinètica, du a la conclusió que la calor específica molar dels sòlids cristal·lins dielèctrics hauria de ser  $3R$ , amb  $R$  la constant dels gasos ideals. Efectivament, per a molts sòlids aquesta regla se satisfà –és el resultat conegut com llei de Dulong i Petit, constatació experimental

que data de 1819. Ara bé, per a alguns materials, com el diamant o el bor, la calor específica és bastant més baixa que aquest valor i, en general, s'observa que a temperatures prou baixes el valor de la calor específica comença a baixar. Einstein té una idea senzilla i lògica: el teorema d'equipartició, aplicat per Rayleigh i Jeans a la radiació del cos negre, portava a problemes insuperables –una divergència de la calor específica per a valors elevats de la freqüència–, que eren resolts, però, en aplicar la distribució de Planck de l'energia. Sembla lògic provar si aplicar aquesta distribució a les vibracions dels àtoms dels sòlids a l'entorn de les seves respectives posicions d'equilibri resol també el problema. I així és, en efecte. En aplicar la distribució de Planck, l'energia interna d'un sòlid de  $N$  molècules és

$$U = 3N \frac{h\nu_0}{\exp\left(\frac{h\nu_0}{k_B T}\right) - 1} \quad (6)$$

on  $\nu_0$  és la freqüència de vibració dels àtoms, que Einstein considerava constant. En derivar (6) respecte de la temperatura obtenim la calor específica, que tendeix al valor clàssic  $3R$  per a temperatures elevades i tendeix a zero quan la temperatura tendeix a zero.

Segons el resultat d'Einstein, la calor específica tendria a anul·lar-se exponencialment quan  $T$  tendeix a zero, però experimentalment s'observa que s'anul·la com  $T^3$ . Aquesta discrepància fou explicada per von Kármán i Born el 1911 i amb més simplicitat per Debye el 1912, en tenir en compte l'espectre de les oscil·lacions elàstiques dels sòlids, en lloc de suposar que tots els àtoms oscil·len amb la mateixa freqüència. Aquest treball contribuï enormement a difondre les idees quàntiques. En efecte, abans d'ell, la física quàntica se circumscriu a l'estudi de la radiació del cos negre. A partir d'ara, es comprendrà que és quelcom de molt més general, i hom començarà a aplicar-la a les oscil·lacions dels sòlids i fins i tot dels àtoms, en treballs precursors de les aportacions decisives de Bohr, de 1913. Pel que fa al prestigi d'Einstein, augmenta de cop. En el seu discurs de recepció del premi Nobel de Física, el 1911, Wien cita aquest treball d'Einstein com una contribució de gran importància.

Nernst, que acaba de proposar, el 1906, el teorema de la calor, el que avui coneixem com tercer principi de la termodinàmica, i com a conseqüència del qual les calors específiques han de tendir a zero quan la temperatura absoluta tendeix a zero,

s'entusiasma amb el treball d'Einstein, dedica grans esforços experimentals a estudiar les calors específiques a baixes temperatures, i, tot seguint la idea d'Einstein, demostra que a temperatura ambient un dels graus de llibertat rotacionals de les molècules diatòmiques queda inactivat, cosa que explicaria l'anomalia de la calor específica d'aquestes molècules, és a dir, que la seva calor específica valgui  $(5/2)R$  en lloc de  $3R$ , que seria el valor predit pel teorema d'equipartició –en el discurs de recepció del premi Nobel de química de 1920, Nernst explica la seva alta valoració dels resultats d'Einstein. La discrepància esmentada havia estat durant molts anys un argument en contra de la teoria cinètica dels gasos, motiu pel qual la seva resolució va suposar, també, un reforçament d'aquesta. Ara bé, no se sabia com la contribució a la calor específica dels gasos deguda al moviment translacional de les partícules, es podria anul·lar a baixes temperatures. Va caldre esperar disset anys perquè Einstein arribés a solucionar aquest problema. Nernst és un personatge actiu i influent i, d'acord amb Planck, aconseguirà que s'ofereixi a Einstein una plaça a l'Acadèmia Prussiana de Ciències, a Berlín, el 1913. El 1911, Nernst organitza a Brussel·les el primer congrés Solvay, patrocinat pel magnat Solvay, i que dedica a *La théorie du rayonnement et des quanta*. Restringida a una vintena de les màximes figures de l'època –Mme Curie, Poincaré, Planck, Ruherford, Wien, Jeans, Langevin, ... -, Einstein hi és invitat, i hi participa amb una conferència sobre l'estat actual del problema de les calors específiques.

El tema de les calors específiques no acaba aquí. Ja hem comentat el problema de la calor específica dels graus translacionals dels gasos. També resulta problemàtic el fet que els electrons contribueixen molt poc a la calor específica dels metalls, en comparació amb les prediccions del teorema d'equipartició. Aquesta anomalia no es comprendrà fins a l'adveniment de l'estadística quàntica de Fermi-Dirac, el 1926.

## **5 Termodinàmica de la radiació: de la matèria a la llum II**

A partir de 1907, l'atenció d'Einstein s'enfoca primordialment a la formulació de la relativitat general, que li costa vuit anys de treball molt intens, fins a 1915. Tot i això, la termodinàmica i la física estadística de la radiació no el deixen d'interessar, encara que sigui de manera esporàdica.

El 1909, estudia les fluctuacions de l'energia de la radiació i el moviment brownià d'un mirall immers en radiació: veiem com l'anàlisi de les fluctuacions segueix constituint per a ell un instrument de primer ordre, i com transposa a la radiació idees

que havia estudiat en el cas de la matèria, com el moviment brownià, causat en aquest per la radiació. En els resultats de 1909 posa de manifest que la distribució de Planck porta a una doble contribució de les fluctuacions de l'energia i de la quantitat de moviment: una pot ser interpretada si la radiació es comporta com a partícules (és la contribució corresponent a Wien per a freqüències elevades) i una altra que es comprèn bé si la radiació es comporta com a ones (en el límit de les freqüències baixes, estudiat per Rayleigh i Jeans). En concret, el resultat és

$$\langle (dU)^2 \rangle = k_B T^2 \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right) = \left[ h\nu + \frac{c^3}{8\pi^2} u^2 \right] V d\nu \quad (7)$$

Aquest resultat constitueix la primera manifestació d'una dualitat partícula-ona, però Einstein no hi aprofundeix i es limita a comentar-la breument (“la nova teoria de la llum haurà de ser interpretada com una fusió d'ones i d'emissió”). També perd l'ocasió d'associar al quantum de radiació una quantitat de moviment donada per  $E/c$ , cosa que no farà fins vuit anys després, quan ja hagi formulat la teoria general de la relativitat.

El 1916, torna a la física estadística de la radiació amb un article molt important. En ell, estudia una mescla d'un gas de dos nivells (els nivells atòmics proposats per Bohr ja han estat assimilats per la comunitat científica), l'ocupació dels quals considera descrita per l'estadística clàssica de Boltzmann, i radiació. L'objectiu del treball és obtenir la forma de la distribució espectral d'energia de la radiació que sigui consistent amb l'equilibri tèrmic mutu amb la matèria. La cosa més òbvia era suposar un terme d'emissió espontània dels àtoms excitats (tot i que aquesta espontaneïtat, mancada de determinisme tant pel que fa al moment com a la direcció de l'emissió, el durà deu anys després a dissentir de la completitud de la descripció quàntica proposada per l'escola de Copenhague) i un terme d'absorció, proporcional a la densitat de radiació. Però aquests dos termes el condueixen a la distribució de Wien i no la de Planck. Per tal d'aconseguir aquesta darrera, es veu obligat a proposar un nou fenomen, l'emissió estimulada, a saber, una emissió proporcional a la densitat de radiació, de manera que un àtom excitat tendiria a desexcitar-se en presència de radiació de longitud d'ona adient. En proposar aquestes tres termes, la condició d'equilibri per a la distribució espectral d'energia  $u(\nu, T)$  en funció de la distribució, coneguda, dels àtoms en els nivells  $a$  (fonamental) i  $b$  (excitat) és

$$P_a dW_{ab} = P_b dW_{ba} \Rightarrow P_b [A_{ba} + u(\mathbf{n}, T) B_{ba}] = P_a u(\mathbf{n}, T) B_{ab} \quad (8)$$

on  $P_a$  i  $P_b$  són les probabilitats de trobar els àtoms als nivells  $a$  i  $b$  respectivament,  $A_{ba}$  és el coeficient d'emissió espontània,  $B_{ab}$  el d'absorció i  $B_{ba}$  el de l'emissió estimulada. Aquest nou terme proposat per Einstein serà posteriorment, quaranta anys després, la base física del màser i del làser, ja que aquest terme amplifica la radiació de manera coherent.

Els treballs d'Einstein han tingut un paper decisiu en l'òptica del segle XX. Conceptualment, la dualitat corpuscle-ona s'inicià amb els seus treballs sobre el caràcter discontinu dels quanta de llum. Des del punt de vista pràctic, l'aportació més essencial fou la proposta del fenomen de l'emissió estimulada, que constitueix la base dels màser i els làser. Aquests darrers es començaren a desenvolupar el 1960, per Maiman, uns quaranta anys, doncs, després de la proposta teòrica. Els làsers han revolucionat l'òptica, tant en el seu vessant fonamental (òptica no lineal, física quàntica) com aplicada (optoelectrònica, telecomunicacions, cirurgia, indústria metal·lúrgica, fusió nuclear inercial).

El 1909, Einstein estudia el moviment brownià d'un mirall hipotètic en un bany de radiació. Les relacions entre l'fluctuació y fricció el portaren a suposar un fricció llumífera que aturaria el moviment del mirall. Ha estat possible realitzar aquella idea a escala atòmica, y és la base del refredament Doppler, que permet arribar a temperatures inferiors a les mil·lèsimes de Kelvin, tot sotmetent els àtoms d'un gas a la fricció de la llum de sis làsers sintonitzats de forma adient. El 1997, Chu, Cohen-Tanoudji i Phillips rebieren el premi Nobel de Física pel desenvolupament d'aquestes tècniques.

## **6 Estadística de Bose-Einstein: de la llum a la matèria II**

El treball de 1917 ens mostra Einstein interessat pels fonaments de la distribució de Planck. El juny de 1924, rep una carta de S. N. Bose, investigador bengalí que ha ideat una manera de deduir la distribució de Planck completament independent de l'electromagnetisme, simplement a base de comptar fotons com a partícules indistingibles i distribuir-los en regions de l'espai de fases de volum  $h^3$ . Einstein, interessat, com hem vist, per aquest tema, comprèn immediatament la importància de l'aportació de Bose, la tradueix a l'alemany i l'envia a publicar. Però la seva gran experiència en les fronteres entre la llum i la matèria el du immediatament a generalitzar

aquesta deducció als gasos ideals. Les diferències essencials entre aquests i la radiació són dos: la forma de l'energia (que en el cas dels gasos és energia cinètica) i el nombre fix de partícules (el nombre de fotons és variable). La condició sobre el nombre de partícules ha de ser incorporada en la distribució mitjançant un potencial químic  $\mathbf{m}$  de manera que el nombre de partícules que ocuparien un cert estat  $r$  és

$$n_r = \frac{1}{\exp\left(\frac{\mathbf{e}_r - \mathbf{m}}{k_B T}\right) - 1} \quad (9)$$

Einstein publica aquest resultat a les acaballes de 1924. L'interès físic immediat és que descriu que la calor específica dels graus de llibertat translacionals dels gasos, així com llur entropia, s'anul·la en el límit en què la temperatura absoluta tendeix a zero.

A començaments de 1925 publica un altre article amb la idea de la condensació de Bose-Einstein. Dedueix, matemàticament, que per sota d'una certa temperatura crítica l'estat fonamental passarà a estar poblat per un nombre macroscòpic d'àtoms. Aquesta predicció resulta molt sorprenent, ja que entre els àtoms en qüestió no hi ha cap interacció i, per tant, cap atracció. Aquesta condensació pot ser interpretada com una conseqüència de la dualitat corpuscle-ona. Efectivament, segons de Broglie havia proposat a la seva tesi doctoral, a finals de 1923, els corpuscles tindrien associada una ona amb longitud d'ona donada per  $\lambda = h/(mv)$ . En terme mitjà, la longitud d'ona de les partícules de massa  $m$  d'un gas a temperatura  $T$  associada al moviment tèrmic és  $\lambda = h/(2\sqrt{pmkT})^{1/2}$ . Quan la longitud d'ona esdevé més gran que la separació mitjana entre les partícules dels gas, aquestes manifesten un comportament col·lectiu, com a conseqüència de les interferències entre les seves ones. En particular, això s'esdevé quan  $n\lambda^3 > 2,61$ . Considerat primer com una simple curiositat matemàtica, aquest procés –que és el primer exemple d'una transició de fases deduïda microscòpicament– serà considerat posteriorment un dels ingredients essencials de fenòmens com la superfluïdesa i la superconductivitat.

L'estadística de Bose-Einstein no és aplicable a totes les partícules, sinó tan sols a les d'espín enter. Això no es va comprendre fins dos anys després, en concret, després que Pauli formulés el principi d'exclusió per als electrons en els àtoms, i Fermi i Dirac estudiessin les conseqüències estadístiques d'aquest principi, que suposen una repulsió estadística entre les partícules. De fet, aquesta estadística s'aplica no tan sols als

electrons sinó a totes les partícules d'espín semienter –també s'aplica, doncs, als protons i neutrons dintre del nucli. El comportament de les dues estadístiques a baixes temperatures és molt diferent: en l'estadística de Bose-Einstein, les partícules tendeixen a agrupar-se, mentre que en la de Fermi-Dirac tendeixen a separar-se. Una de les conseqüències de l'estadística de Fermi-Dirac és la baixa contribució dels electrons de conducció a la calor específica dels metalls, molt per sota de les prediccions del teorema d'equipartició. En tots dos casos, però, les calors específiques dels gasos tendeixen a zero quan la temperatura absoluta tendeix a zero.

Les conseqüències físiques de la condensació de Bose-Einstein no foren compreses fins tretze anys després de la seva formulació. En efecte, el 1938, Keesom i Kapitza descobriren, independentment, la transició superfluida del  $^4\text{He}$  líquid, a uns 2,2 K. El mateix any, London i Tisza proposaren (independentment) que l'explicació d'aquest fenomen sorprenent podria raure en la condensació de Bose-Einstein, ja que la temperatura predita per a aquesta transició en el cas del  $^4\text{He}$  és d'uns 3,2 K, molt propera a l'observada -la petita discrepància no resulta inquietant, ja que el valor deduït es refereix a gasos ideals mentre que en els superfluids hi ha interaccions entre els àtoms del fluid. D'aquí va sorgir el model de dos fluids per a la descripció dels superfluids: un dels fluids seria la fase condensada en l'estat fonamental, que fluiria sense viscositat, i l'altre seria constituït pel conjunt d'àtoms que es trobarien en els estats col·lectius excitats. Landau va desenvolupar aquesta teoria i millorar la seva base microscòpica, treballs pels quals va rebre el Premi Nobel de Física a finals dels 1950.

La condensació de Bose-Einstein és també un dels ingredients bàsics de la superconductivitat –estat en què la resistència elèctrica és nul·la, per sota d'una certa temperatura crítica, segons que havia descobert Kammerling Onnes el 1911. Ara bé, els electrons tenen espín  $1/2$ , de manera que no obeeixen l'estadística de Bose-Einstein sinó la de Fermi-Dirac, i no haurien de presentar cap condensació. L'explicació que ho facin rau en l'aparellament d'electrons proposat per Cooper: així, els electrons donarien parells d'espín zero (o 1, en alguns casos), que obeeixen l'estadística de Bose-Einstein i poden condensar-se, doncs, en un estat macroscòpic coherent en què poden fluir sense resistència –de manera anàloga al que passa en els superfluids. Bardeen, Cooper i Schrieffer formularen la seva teoria de la superconductivitat el 1957, per la qual reberen posteriorment el premi Nobel de Física. Anàlogament, el 1972 Lee, Richardson i Osheroff aconseguiren un estat superfluid en el  $^3\text{He}$ , en el domini dels mil·likelvin. Els nuclis del  $^3\text{He}$  tenen espín  $1/2$ , de manera que en principi no haurien de presentar la



condensació de Bose-Einstein, però els seus àtoms s'aparellen (generalment en parells d'espín 1) i poden condensar-se. Com que l'espín dels parells és 1, el  $^3\text{He}$  superfluid té propietats topològiques molt interessants que no presenta el  $^4\text{He}$ .

Els casos que hem esmentat no corresponen estrictament a la condensació de gasos ideals proposada per Einstein, ja que són sistemes de densitat elevada, amb interaccions considerables. Aconseguir una condensació de Bose-Einstein autèntica, és a dir, sense la interferència d'aquestes interaccions, fou durant molts anys un objectiu de la física de baixes temperatures. El 1995, Cornell i Wiemann, i Ketterle, aconseguiren la condensació de Bose-Einstein per a gasos (rubidi, sodi, hidrogen) molt diluïts, en què les interaccions eren negligibles. Per a aconseguir-ho, cal baixar la temperatura fins a uns quants nanokelvin, cosa que els autors esmentats assoliren tot combinant refredament òptic per efecte Doppler i evaporació magnètica, en paranys magnetoòptics. Així com el làser representa estats col·lectius coherents de la llum, aquests condensats representen el mateix per a la matèria. Actualment, hom estudia les seves excitacions col·lectives, condensats binaris, quantificació de vòrtexs i efectes de les col·lisions entre les partícules.

Esmentem finalment la possibilitat d'un anàleg de la condensació de Bose-Einstein en sistemes no lineals allunyats de l'equilibri, proposada per Fröhlich cap a 1970, en sistemes d'oscil·ladors no lineals. En aquest cas, la condensació es produeix no perquè la temperatura sigui molt baixa, sinó perquè el flux d'energia comunicat a les partícules supera un valor llindar. Podria ser que aquest fenomen, encara en debat, tingués interès en algunes situacions biofísiques.

## **7 Dos temes menors: transformació relativista de la temperatura, patents de neveres**

Per donar una visió més completa de les relacions entre Einstein i la termodinàmica, recordarem dues altres aportacions, molt menys influents i conegudes que les anteriors: la transformació relativista de les magnituds termodinàmiques, en especial la temperatura, i diverses patents de neveres, juntament amb L. Szilard, entre 1926 i 1930.

La transformació relativista de la temperatura es planteja, per exemple, en considerar un cos negre en moviment. És un tema que interessà Einstein i Planck simultàniament, i de manera independent. La conclusió d'ambdós fou que la temperatura mesurada per un observador en moviment hauria de ser menor que la vista per l'observador en repòs, segons la relació  $T = (1 - (v/c)^2)^{1/2} T_0$ . Una manera d'obtenir aquesta conclusió és a partir de l'efecte Doppler relativista transversal, que produeix un canvi de la freqüència, i suposar que la llei de Wien per a la freqüència màxima roman invariable, és a dir  $n/T = n_0/T_0$ . Tanmateix, pocs temes han suscitat tants dubtes i debats durant tant de temps entre els físics. Einstein el 1952 i altres autors vers 1965 conclogueren que la temperatura havia d'augmentar com  $T = (1 - (v/c)^2)^{-1/2} T_0$ , en lloc de disminuir, ja que l'energia interna, amb la qual està relacionada la temperatura, forma part del quadrivector energia-impuls, i aquesta és la transformació de Lorentz que li correspon. D'altres autors, finalment, argumentaren, sobre la base del principi zero de la termodinàmica, que la temperatura no hauria de variar sota els efectes del moviment.

Pel que fa a les neveres, es tractà d'una col·laboració amb Szilard, llavors estudiant de doctorat a Berlín, entre 1926 i 1930. Idearen tres tipus de neveres –de mescla, de difusió, de motor d'inducció– que funcionen sense parts mòbils, a pressió constant, cosa que fa que tinguin menys avaries i menys fuites que una nevera amb dispositiu refrigerador amb parts mòbils. La nevera no funcionava amb electricitat, sinó amb una flama, que proporcionava l'energia necessària per separar dos fluids. En tornar-se a barrejar en els tubs de l'interior de la nevera, el procés de mescla, endotèrmic, absorbeix calor i refrigera. La nevera, doncs, podia ser instal·lada en zones rurals sense electricitat i tenia poques avaries. Entre 1926 i 1930, aconseguiren vendre algunes patents a empreses com Electrolux o AEG, i se n'arribaren a desenvolupar alguns prototips, però sembla que no arribaren a ser posades al mercat, ja que el seu rendiment no va arribar a ser prou competitiu.

## Conclusions

Hem tractat la importància de les idees i els mètodes termodinàmics en l'obra d'Einstein, en especial l'ús de l'entropia i de les fluctuacions. Aquests mètodes tingueren una rellevància especial en l'estudi de qüestions referents a l'existència d'àtoms discrets rere l'aparença contínua de la matèria, com un dels problemes que inspiraren els seus primers treballs i que influïren en les seves primeres contribucions quàntiques, especialment les referents a la naturalesa de la llum, referides a un aspecte

discret rere el continu de les ones electromagnètiques. Hem destacat, també, la influència en la física del segle XX de les diverses aportacions d'Einstein a la física estadística.

L'obra d'Einstein travessa contínuament les fronteres entre la llum i la matèria: l'article de 1905 sobre la quantificació de l'energia de les ones electromagnètiques, es basa en l'analogia entre l'entropia de la matèria discontinua i la de la radiació contínua, i es transfereix a la llum el caràcter discret de la matèria; en l'estudi de les calors específiques, es transfereix a la matèria la llei de Planck emprada per a la llum; en l'article de 1909 transfereix la idea d'una partícula browniana agitada per les col·lisions moleculars amb un petit mirall agitat per les col·lisions amb la radiació; el 1916, considera una mescla de matèria i radiació i en dedueix que, per tal que la radiació de Planck pugui estar en equilibri amb la matèria, cal el fenomen de l'emissió induïda; el 1924, l'estadística de Planck per a la radiació s'aplica a la matèria. En certa manera, es tanca el cercle iniciat el 1905, on la matèria havia esdevingut model per a la radiació; vint anys després, la radiació esdevé model per a la descripció de la matèria.

Hem destacat el paper que va jugar la termodinàmica en el període inicial dels treballs d'Einstein –i de Planck. Hem vist que van ser mètodes termodinàmics els que van dur a les primeres idees sobre la quantificació de la llum, de manera que, amb la seva capacitat de tractar sistemes molt diferents sota un mateix formalisme, la termodinàmica es troba històricament a l'origen de les primeres etapes de la física quàntica. Per acabar aquest article, em sembla interessant subratllar que la termodinàmica segueix jugant en l'actualitat aquest paper d'obrir camins a noves síntesis. Em refereixo, en concret, al paper de les idees termodinàmiques per a arribar a les relacions entre gravitació i física quàntica concretades en la radiació de Hawking dels forats negres. Efectivament, a partir del teorema de Hawking segons el qual l'àrea de l'horitzó d'esdeveniments dels forats negres només pot augmentar, Bekenstein formulà una termodinàmica de forats negres, fent una analogia entre l'àrea i l'entropia. Ara bé, aquesta idea du a una temperatura no nul·la per als forats negres, cosa que indicava que haurien de radiar, en contra de la mateixa idea de forat negre. Així com Planck s'havia oposat, el 1905, a les idees d'Einstein sobre la quantització de la llum, Hawking s'oposà a la idea de Bekenstein de la radiació. No se'n va convèncer fins que, el 1974, en estudiar teoria quàntica en un espai-temps corbat, s'adonà que, en tenir en compte efectes quàntics, els forats negres haurien de radiar energia i matèria, amb un espectre d'energies descrit per la llei de Planck, amb una temperatura igual a la

proposada per Bekenstein. Així, tal com l'entropia havia fet de pont, el 1905, entre la llum i la matèria en l'obra d'Einstein, setanta anys després feia de pont entre gravitació i teoria quàntica, un camp que encara no està consolidat, i on el resultat de la radiació de Hawking fou la primera predicció concreta i detallada. Convé, doncs, no oblidar l'entropia ni els mètodes termodinàmics en trobar-nos davant de situacions desconegudes, com tantes se'n presenten, per exemple, fora de l'equilibri –on el mateix concepte d'entropia està en qüestió.

### **Bibliografía**

Les versions originals (en alemany) dels articles publicados per Einstein a *Annalen der Physik* entre 1901 i 1922 poden ser consultades a <http://www.physik.uni-augsburg.de/annalen/history>.

Einstein A “Kinetische Theorie des Wärmegleichgewichtes und des zweiten Hauptsatz der Thermodynamik”, *Ann. Phys. (Leipzig)* **9** (1902) 417-433

Einstein A “Eine Theorie der Grundlagen der Thermodynamik”, *Ann. Phys.* **11** (1903) 170-187

Einstein A “Zur allgemeinen molekularen Theorie der Wärme”, *Ann. Phys.* **14** (1904) 354-362

Einstein A “Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt”, *Ann. Phys. (Leipzig)* **17** (1905) 132

Einstein A “Über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen”, *Ann. Phys.* **17** (1905) 549-560

Einstein A “Eine neue Bestimmung der Moleküldimensionen”, *Ann. Phys.* **19** (1906) 289

Einstein A “Zur Theorie der Brownschen Bewegung”, *Ann. Phys. (Leipzig)* **19** (1906) 371

Einstein A “Über das Relativitätsprinzip und die aus demselben gezogenen Folgerungen”, *Jahrb. Radioakt. Elektron.* **4** (1907) 411

Einstein A “Die Plancksche Theorie der Strahlung und die Theorie der spezifischen Wärme”, *Ann. Phys. (Leipzig)* **22** (1907) 180-190

Einstein A “Die grundlegende Theorie der Brownschen Bewegung”, *Zeit. für Elektrochemie* **14** (1908) 235

- Einstein A “Quantentheorie des einatomigen idealen Gase. I”, Preuss Akad. Wissens, Sitzungber **22** (1924) 261
- Einstein A “Quantentheorie des einatomigen idealen Gase. II”, Preuss Akad. Wissens, Sitzungber **23** (1925) 3
- Dannen G “Los refrigeradores de Einstein-Szilard”, Investigación y Ciencia, marzo 1997, 68-74
- Klein M J, “Fluctuations and statistical physics in Einstein’s early work”, en Holton G and Elkana Y (eds) *A. Einstein. Historical and cultural perspectives. The Centennial Symposium in Jerusalem*, Princeton University Press, Princeton (1982)
- Kleppner, D, Physics Today, febrero 2005
- Marage P, Wallenborn G, *Les conseils Solvay et les débuts de la physique moderne*, Université Libre de Bruxelles, , Bélgica 1995
- Navarro L “Gibbs, Einstein and the Foundations of Statistical Mechanics”, Arch. Hist. Exact Sci. 53 (1998) 147-170
- Navarro L, *Einstein, profeta y hereje*, Metatemas, Tusquets, Barcelona, 1990
- Nobel: Resulta interesante leer los discursos pronunciados con ocasión de la recepción del Premio Nobel de Física (o de Química) por parte de científicos cuyo trabajo es muy próximo a las aportaciones de Einstein, en particular: Wien (1911), Planck (1918), Millikan (1923), Perrin (1926), Nernst (1926), cuya lectura nos permite acceder a puntos de vista de aquella época.
- Pais, A “*Subtle is the Lord*” ... *The Science and the Life of Albert Einstein*, Oxford University Press, Oxford, 1982
- Rodríguez Parrondo J M, “Fluctuaciones brownianas y atomicidad”, Revista Española de Física, **19** (2005) 19-24