

Principio de Boltzmann y primeras ideas cuánticas en Einstein

LUIS NAVARRO VEGUILLAS (*)

ENRIC PÉREZ CANALS (**)

BIBLID [0211-9536(2002) 22; 377-410]

Fecha de aceptación: mayo de 2001

SUMARIO

1.—Introducción: de los elementos de energía de Boltzmann (1877) a los *quanta* de Planck (1900). 2.—Gas, radiación y principio de Boltzmann (1905-1906). 3.—Fluctuaciones y principio de Boltzmann (1907-1910). 4.—El Primer Congreso Solvay (1911): en busca de *la* probabilidad. 5.—Epílogo: el principio de Boltzmann y la hipótesis adiabática.

RESUMEN

El papel crucial jugado por la mecánica estadística en las aportaciones de Einstein a la teoría cuántica ha sido destacado en repetidas ocasiones. No obstante, en el presente trabajo ponemos de manifiesto que la actitud de Einstein acerca del principio de Boltzmann fue más compleja de lo que normalmente se admite. De hecho existen diferencias importantes y matices —que, en nuestra opinión, aún no han sido suficientemente considerados— entre las variadas interpretaciones y usos que Einstein hizo de este principio en sus contribuciones a la teoría cuántica, más concretamente entre 1905 y el Primer Congreso Solvay, en 1911.

Palabras clave: Quanta, radiación, probabilidad, Boltzmann, adiabático.

Keywords: Quanta, radiation, probability, Boltzmann, adiabatic.

(*) Profesor Titular de Historia de la Ciencia. Departament de Física Fonamental, Universitat de Barcelona. Diagonal, 647. E-08028 Barcelona. E-mail: lunave@ffn.ub.es

(**) Profesor Asociado. Departament de Física Fonamental, Universitat de Barcelona. Diagonal, 647. E-08028 Barcelona. E-mail: ecanals@ffn.ub.es

1. INTRODUCCIÓN: DE LOS ELEMENTOS DE ENERGÍA DE BOLTZMANN (1877) A LOS QUANTA DE PLANCK (1900)

Es generalmente reconocida la interrelación entre la mecánica estadística y la física cuántica en el desarrollo de ambas disciplinas, muy especialmente a lo largo del primer cuarto del siglo XX. En el caso de Albert Einstein (1879-1955) —como también en el de Max Planck (1858-1947), Hendrik A. Lorentz (1853-1928), Walter Nernst (1864-1941), Paul Ehrenfest (1880-1933) y Satyendranath Bose (1894-1974), entre otros— resulta difícil encontrar publicaciones relativas a la teoría cuántica en las que el principio de Boltzmann no juegue un destacado papel. En concreto, la interpretación de la probabilidad en el principio de Boltzmann, resultó un elemento central para las investigaciones de Einstein acerca de la hipótesis cuántica (1).

Por ejemplo, el papel desempeñado por el principio de Boltzmann en el primer artículo de Einstein sobre física cuántica fue clave para justificar la analogía que le permitió introducir sus *quanta* de energía, en 1905 (2); como también lo fue en su teoría cuántica de los gases ideales —veinte años después— para tomar conciencia de que el nuevo tratamiento implicaba la indistinguibilidad de las moléculas (3). A pesar de ello, pensamos que esta relevancia del principio de Boltzmann en el desarrollo de las ideas cuánticas de Einstein es acreedora aún de una mayor atención historiográfica. En esta línea se inscribe el presente

(1) Véase, por ejemplo, Editorial Note: Einstein's early work on the quantum hypothesis. In: John Stachel (ed.), *The collected papers of Albert Einstein* (vol. 2). *The Swiss years: writings, 1900-1909*, Princeton, Princeton University Press, 1989, pp. 134-148 (p. 137).

(2) EINSTEIN, Albert. Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt. *Annalen der Physik*, 1905, 17, 132-148. Versión inglesa en: BECK, Anna. *The collected papers of Albert Einstein* (vol. 2). *The Swiss years: writings, 1900-1909*, Princeton, Princeton University Press, 1989, pp. 86-103.

(3) EINSTEIN, Albert. Quantentheorie des einatomigen idealen Gases. Zweite Abhandlung. *Preussische Akademie der Wissenschaften* (Berlin), *Physikalisch-mathematische Klasse. Sitzungsberichte*, 1925, 23, 3-14. Versión francesa en: BALIBAR, Françoise; DARRIGOL, Olivier; JECH, Bruno (eds.). *Albert Einstein. Œuvres choisies* (vol. 1). *Quanta*, Paris, Seuil/CNRS, 1989, pp. 180-192.

trabajo, si bien aquí nos vamos a ceñir a un período concreto de tiempo: el que va desde 1905 hasta el Primer Congreso Solvay (1911), aunque en el epílogo habremos de comentar, de forma puntual, una aportación posterior.

La teoría cinética de los gases se desarrolló en la segunda mitad del siglo XIX, teniendo como objetivo básico, en principio, explicar el comportamiento termodinámico de un gas a partir del movimiento de las moléculas que —supuestamente, por entonces— lo constituyen. James Clerk Maxwell (1831-1879) analizó el equilibrio térmico partiendo de la existencia del mismo e investigando la distribución de la probabilidad de los distintos estados microscópicos compatibles con dicho estado de equilibrio. Ludwig Boltzmann (1844-1906) abordó el problema desde un punto de vista diferente, que se prestaba a una mayor profundización en la noción de equilibrio térmico y que incluso era susceptible, como así ocurrió, de ser generalizado a procesos irreversibles (4). Las ideas estadísticas de éste —y un buen número de sus aplicaciones— están recogidas en su famoso *Vorlesungen über Gastheorie*, un amplio y prestigioso tratado que apareció a finales del siglo XIX (5). Nosotros, con el objeto de precisar el significado original del posteriormente llamado principio de Boltzmann, nos vamos a remontar a una memoria de 1877, donde aparece por vez primera —de forma clara y desarrollada— la justificación probabilística del segundo principio de la termodinámica (6).

-
- (4) Para una visión global de las respectivas aportaciones de ambos a la teoría cinética de los gases, veáse, por ejemplo, BRUSH, Stephen G. *The kind of motion we call heat: A history of the kinetic theory of gases in the 19th century*, Amsterdam, North-Holland, 1976, 2 vols., especialmente vol. 1, pp. 183-248.
- (5) BOLTZMANN, Ludwig. *Vorlesungen über Gastheorie*, Leipzig, J. A. Barth. I Teil, 1896; II Teil, 1898. Versión inglesa, en un sólo volumen, en *Lectures on gas theory*, New York, Dover, 1995.
- (6) BOLTZMANN, Ludwig. Über die Beziehung zwischen dem zweiten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie und der Wahrscheinlichkeitsrechnung respective den Sätzen über das Wärmegleichgewicht. *Kaiserliche Akademie der Wissenschaften (Vienna). Mathematisch-naturwissenschaftliche Classe. Zweite Abtheilung. Sitzungsberichte*, 1877, 76, 373-435. Un breve resumen, en francés, de los aspectos más relevantes para nuestro análisis se encuentra en DUGAS, René. *La théorie physique au sens de Boltzmann*, Neuchâtel, Le Griffon, 1959, pp. 192-199.

Boltzmann define la «probabilidad» de un cierto estado de un gas, entendido éste como un agregado de moléculas, como el número de los posibles estados microscópicos —estados mecánicos de las moléculas— compatibles con las variables termodinámicas que se empleen para definir el estado del gas; por ejemplo, masa, volumen y energía (7). Tal definición no exige como condición previa que el estado al que se aplique sea un estado de equilibrio. Tras admitir que un sistema termodinámico evoluciona siempre hacia estados de igual o mayor probabilidad, define el estado de equilibrio como el de mayor probabilidad, lo que automáticamente implica una tendencia universal hacia el equilibrio. Hay que resaltar aquí que Boltzmann encontró razones suficientes para justificar que la entropía termodinámica es una medida de la probabilidad antes definida, lo que implica la imposibilidad de que —en la evolución de un sistema aislado— la entropía decrezca.

Para ilustrar lo anterior, y por la relación que guarda con nuestro trabajo, vamos a reproducir esquemáticamente una parte concreta del razonamiento expuesto para justificar tales conclusiones en la memoria de 1877, incluyendo la original introducción que allí aparece —aunque con carácter puramente formal y a efectos de simplificar el cálculo— de una especie de *quantum* de energía cinética. Boltzmann comienza considerando un gas de n moléculas, cada una de las cuales sólo puede tener una energía cinética que sea un término de la progresión aritmética

$$0, \quad \varepsilon, \quad 2\varepsilon, \quad 3\varepsilon, \quad \dots \quad p\varepsilon, \quad [1]$$

donde ε representa una cantidad arbitraria de energía, sin ninguna relevancia para el resultado final, y p es un número natural. La energía máxima P de una molécula es $p\varepsilon$ y la energía total de las n moléculas valdrá $L = \lambda\varepsilon$, donde λ representa un número natural (8).

(7) Por supuesto tal definición resulta impropia. Hay que entenderla tan sólo como una probabilidad relativa entre diferentes estados. De hecho Boltzmann se refiere en su memoria a la «permutabilidad» (*Permutabilität*) del estado; véase BOLTZMANN, nota 6, p. 378.

(8) No era la primera vez que Boltzmann actuaba de esa forma: introducía variables discretas para facilitar el cálculo matemático y «recuperaba» la física pasando al

Desde un punto de vista estrictamente mecánico, el estado del gas, si tan sólo nos preocupamos por su energía, queda determinado por la que tiene cada una de sus moléculas: esa especificación es lo que Boltzmann entiende por «compleción» (9). La energía total L del gas se puede distribuir de diferentes formas entre las n moléculas; cada distribución —cada estado del gas— queda caracterizado por un cierto conjunto de números naturales

$$\omega_0, \omega_1, \omega_2, \omega_3, \dots, \omega_p, \quad [2]$$

donde cada ω_k representa el número de moléculas con la correspondiente energía $k\varepsilon$. Así, mientras que en la caracterización de una compleción hay que especificar qué energía tiene cada una de las moléculas que integran el gas, el estado queda determinado por la serie de números [2]. Consecuencia de lo anterior es que un estado es compatible con varias —con muchísimas, en los casos reales— compleciones. Exactamente con

$$W = \frac{n!}{(\omega_0)!(\omega_1)! \dots (\omega_p)!} \quad [3 a]$$

compleciones distintas. Y esté número W es el que Boltzmann adopta como una medida de la probabilidad del estado representado por [2].

La distribución de equilibrio, en virtud del postulado establecido por Boltzmann, corresponde al máximo valor de W , teniendo en cuenta las ligaduras

$$\omega_0 + \omega_1 + \omega_2 + \dots + \omega_p = n, \quad [4]$$

$$\omega_1 + 2\omega_2 + 3\omega_3 + \dots + p\omega_p = \lambda.$$

límite continuo. En relación con el uso del discreto por parte de Boltzmann, antes de 1877, puede verse BACH, Alexander. Boltzmann's probability distribution of 1877. *Archive for History of Exact Sciences*, 1990, 41, 1-40 (pp. 15-19).

- (9) En la memoria Boltzmann especifica que se ha de indicar cuál es la energía de la primera molécula, de la segunda, etc.; véase BOLTZMANN, nota 6, p. 378. Con una terminología anacrónica diríamos que indica expresamente la distinguibilidad de las moléculas del gas.

En realidad Boltzmann calculó el máximo, no de W , sino de $\ln W$. En principio lo hizo por razones prácticas exclusivamente, pues así podía hacer uso de la aproximación de Stirling, al tratarse de grandes valores de n y de ω_k ; pero al pasar al límite $\varepsilon \rightarrow 0$ —es decir, al recuperar el continuo clásico para la energía de las moléculas— obtuvo dos resultados de gran calado. Por un lado dedujo la distribución de Maxwell para la energía cinética de las moléculas. Además justificó que el valor de $\ln W$, para esa distribución de equilibrio, coincidía —salvo factores irrelevantes— con la entropía termodinámica del gas.

La identificación entre la entropía y $\ln W$, fue extendida por Boltzmann a situaciones de no equilibrio, asociando una entropía a cualquier estado del gas, fuese de equilibrio o no. Lo anterior, junto con un resultado previo de Boltzmann —al que más tarde denominó teorema H — le permitió deducir que la entropía del gas crecía con el tiempo hasta un valor máximo: el correspondiente al equilibrio. Su memoria de 1877 finaliza sugiriendo una generalización: dado que el gas no parecía representar un sistema especial, los resultados obtenidos probablemente serían también aplicables a líquidos y sólidos si bien el formalismo en este caso resultaría de mayor complejidad (10). Así dejó establecido con toda generalidad que la evolución de un sistema aislado siempre le conduce hacia estados más probables, hasta alcanzar el de máxima probabilidad —es decir, de máxima entropía— que es la característica básica del estado de equilibrio. Este resultado suele entenderse como la interpretación probabilística de Boltzmann del segundo principio de la termodinámica.

En la línea de Rudolf Clausius (1822-1888), Planck concebía el segundo principio de la termodinámica como una ley absoluta, rechazando frontalmente la interpretación probabilística de Boltzmann. Planck también buscaba una deducción teórica del segundo principio, pero a través de las rutas clásicas de la mecánica, el electromagnetismo y la termodinámica. La radiación térmica le pareció un campo adecuado para tratar de lograr pistas que le llevaran a la conquista de aquel objetivo, dado que la amortiguación electromagnética era un proceso

(10) BOLTZMANN, nota 6, p. 435.

conservativo, cuya descripción —contra lo que sucede en termodinámica— no precisa recurrir a la transformación de energía en calor (11).

En 1899 Planck obtuvo un resultado que había de jugar un papel estelar en el desarrollo de las primeras ideas cuánticas. Dedujo que la relación entre la función $\rho(\nu, T)$ —la densidad espectral de la radiación térmica en equilibrio a la temperatura T — y $E(\nu, T)$ —la energía media de un resonador de frecuencia ν (12)— venía dada por la expresión:

$$\rho(\nu, T) = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} E(\nu, T), \quad [5]$$

donde c representa la velocidad de la luz en el vacío.

Por otro lado, el ingenioso ajuste de los últimos datos experimentales permitió obtener a Planck en 1900 su famosa fórmula para la distribución espectral (13):

$$\rho(\nu, T) = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \frac{h\nu}{e^{kT} - 1}. \quad [6]$$

-
- (11) Para más detalles sobre las ideas termodinámicas y electromagnéticas de Planck previas a 1900, véase, por ejemplo, KLEIN, Martin. J. The beginnings of the quantum theory. In: Charles Weiner (ed.), *History of twentieth century physics* (Proceedings of the International School of Physics Enrico Fermi, Course LVII), New York, Academic Press, 1977, pp. 1-39 (pp. 1-19). También KUHN, Thomas S. *La teoría del cuerpo negro y la discontinuidad cuántica, 1894-1912*, Madrid, Alianza Editorial, 1980 (versión inglesa original, 1978), pp. 95-116.
- (12) Los resonadores planckianos eran un cómodo recurso —permitido por la ley de Kirchhoff— para representar un modelo de interacción entre la radiación y la materia, supuesta ésta integrada por aquellos. Véase, por ejemplo, KLEIN, nota 11, p. 4.
- (13) PLANCK, Max. Ueber eine Verbesserung der Wien'schen Spectralgleichung. *Deutsche Physikalische Gesellschaft. Verhandlungen*, 1900, 2, 202-204. Reproducido en: PLANCK, Max. *Physikalische Abhandlungen und Vorträge*, Braunschweig, F. Vieweg und Sohn, 1958, 3 vols., vol. 1, pp. 687-689. Versión inglesa en: TER HAAR, D. *The old quantum theory*, Oxford, Pergamon Press, 1967, pp. 79-81. Por comodidad, hemos empleado notación actual. Planck no escribió aquí las luego famosísimas constantes h y k .

A la vista de [5] y [6], una justificación teórica de esta última expresión requeriría evaluar $E(v, T)$. Ello podía lograrse mediante la determinación de la entropía de un resonador de frecuencia ν , en función de su energía E . La relación termodinámica

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S(v, E)}{\partial E(v, T)} \quad [7]$$

permitiría determinar E , en función de ν y de T , lo que llevado a [5] había de conducir a la fórmula de Planck [6], que era la que mejor expresaba los resultados experimentales.

En múltiples trabajos historiográficos se explica cómo para lograr la expresión adecuada para $S(v, E)$ —la que conduce a la fórmula de Planck [6]— éste hubo de apelar a ciertas ideas estadísticas de Boltzmann (14). En particular a la relación

$$S_N = k \ln W \quad [8 a]$$

entre la entropía S_N de N resonadores —con una misma frecuencia ν y energía total E_N — y W , proporcional al número de formas posibles de repartir la energía entre los N resonadores. Pero la actitud de Planck resultó más compleja de lo que a simple vista parece, pues acudió a la herencia de Boltzmann no sólo en el plano conceptual, sino también en algunos de sus métodos; dos aspectos que no estaban mutuamente condicionados *a priori*. Veamos.

La relación [8 a] —un teorema, según Planck— contiene un doble supuesto que éste destaca en su famoso trabajo de 1900 (15), en el que introduce la cuantización de la energía:

(14) En relación con esta actitud de Planck, véase HERMANN, Armin. *The genesis of quantum theory (1899-1913)*, Cambridge (Mass.), MIT Press, 1971 (versión alemana original, 1969), pp. 12-19.

(15) PLANCK, Max. Zur Theorie des Gesetzes der Energieverteilung in Normalspectrum. *Deutsche Physikalische Gesellschaft. Verhandlungen*, 1900, 2, 237-245. Reproducido en: PLANCK (1958), nota 13, pp. 698-706. Versión inglesa en: TER HAAR, nota 13, pp. 82-90.

«Este teorema puede ser desdoblado en dos teoremas: 1. La entropía del sistema en un estado dado es proporcional al logaritmo de la probabilidad de ese estado, y 2. La probabilidad de cualquier estado es proporcional al número de complejiones posibles, o, en otras palabras, una complejión determinada es igualmente probable que cualquier otra complejión» (16).

Asumido lo anterior se trata de calcular el número de complejiones —estados energéticos del sistema de resonadores— compatible con la energía total. Sin entrar en detalles del cálculo —tampoco lo hizo Planck en 1900, sino que lo publicó unas semanas después, ya en 1901 (17)— baste con señalar que adoptó el método de Boltzmann basado en los elementos de energía al que nos hemos referido anteriormente. Y sus cálculos le depararon una doble sorpresa. Por un lado, si como había hecho Boltzmann tomaba el límite $\varepsilon \rightarrow 0$, no obtenía la expresión perseguida —la [6]— sino otra con problemas teóricos y experimentales a los que nos referiremos más adelante (18). Además, los elementos de energía adoptados del tratamiento de Boltzmann, lejos de ser arbitrarios e irrelevantes, habían de tener exactamente el valor $\varepsilon = h\nu$, donde h representa una nueva constante universal a la que, a la vista de los datos experimentales del momento, cabía asignar el valor $6.55 \cdot 10^{-27}$ erg. seg. Se suele afirmar que ello representa el nacimiento del *quantum* de Planck (19).

(16) TER HAAR, nota 13, p. 87 de la versión inglesa.

(17) PLANCK, Max. Ueber das Gesetz der Energieverteilung in Normalspectrum. *Annalen der Physik*, 1901, 4, 553-563. Reproducido en: PLANCK (1958), nota 13, pp. 717-727.

(18) De hecho, y aunque Planck no lo menciona, si se toma el citado límite, se obtiene la llamada ley de Rayleigh-Jeans, que es la que se ajusta a un procedimiento de deducción enteramente clásico.

(19) Nosotros nos referiremos de ahora en adelante al *quantum* de Planck, para diferenciarlo del elemento de energía de Boltzmann: un simple elemento de cálculo para éste y algo más físico, aunque impreciso, para Planck. Pero aquí nuestras razones son más pedagógicas que históricas: de hecho Planck no empleó el término *quantum* —en el contexto de la radiación— hasta 1906. Es curioso, en cambio, que el término había sido previamente utilizado —en otros contextos y, más o menos, como sinónimo de cantidad— por Boltzmann y hasta por el propio Planck. Para más detalles sobre la introducción del término *quantum* en la física, véase KLEIN, Martin J. *Paul Ehrenfest. The making of a theoretical physicist*, Amsterdam, North-Holland, 1985 (primera edición, 1970), pp. 253-254.

Planck incluye otras reflexiones acerca del principio de Boltzmann, en 1901:

«En mi opinión esta estipulación [principio de Boltzmann] en el fondo viene a ser lo mismo que una definición de la probabilidad, denominada W ; no poseemos en los supuestos en que se fundamenta la teoría electromagnética de la radiación ningún indicio para hablar de semejante probabilidad en un sentido determinado» (20).

Respecto a la equiprobabilidad de las complejiones afirma que «Si esta hipótesis es realmente aplicable a la naturaleza, en último término sólo puede examinarse mediante la experiencia» (21). Así, Planck parece plenamente consciente de la arbitrariedad de su noción de probabilidad, antes de recibir las críticas que enseguida le dirigiría Einstein.

2. GAS, RADIACIÓN Y PRINCIPIO DE BOLTZMANN (1905-1906)

Aunque entre 1902 y 1904 Einstein publicó tres artículos dedicados a la fundamentación de la mecánica estadística —en la línea desarrollada por Maxwell y Boltzmann— el papel que en ellos se otorga a la relación [8 a] es prácticamente nulo (22). Aunque en 1903 hace la suposición de que «...distribuciones más probables seguirán a las improbables...» (23), lo que —en cierta forma— puede considerarse una idea fundamental subyacente en el principio de Boltzmann, tan sólo en el último de los tres trabajos —en el de 1904— obtiene una expresión similar, aunque no idéntica, a la [8 a] que escribe en la forma:

$$S = k \ln \omega(E), \quad [8 b]$$

(20) PLANCK, nota 17, p. 720.

(21) PLANCK, nota 17, p. 722.

(22) Para un comentario general autorizado —y abundante bibliografía sobre fuentes— acerca de las aportaciones de Einstein a la fundamentación de la física estadística, puede verse Editorial Note: Einstein on the foundations of statistical physics. STACHEL, nota 1, pp. 41-55.

(23) EINSTEIN, Albert. Eine Theorie der Grundlagen der Thermodynamik. *Annalen der Physik*, 1903, 11, 170-187. Versión inglesa en: BECK, nota 2, pp. 48-67 (p. 63).

donde $\omega(E) dE$ representa el volumen del espacio de las fases del sistema, comprendido entre las hipersuperficies de energía E y $E+dE$. Einstein afirma haber deducido

«...una expresión para la entropía de un sistema, que es completamente análoga a la expresión encontrada por Boltzmann para los gases ideales y supuesta por Planck en su teoría de la radiación» (24).

Ello no es del todo cierto pues aunque formalmente pueden tomarse como idénticas, el respectivo significado —y cálculo— de W y de $\omega(E)$ es diferente. Pero en 1904 Einstein no entró aún en el fondo de la cuestión, y no presentó un verdadero análisis del significado de [8 b], ni de sus posibles aplicaciones, ni de su comparación rigurosa con [8 a].

Es en 1905, en su famoso artículo sobre los *quanta* (25), donde, por primera vez, Einstein asigna el nombre de «principio de Boltzmann» —con el que se la conoce desde entonces— a la expresión [8 a] (26). Y lo hace en tono crítico, con lo que, en el fondo, está cuestionando la introducción misma de los *quanta* de Planck, obtenidos con la imprescindible colaboración de dicha relación entre probabilidad y entropía. Por ello tiene sentido comenzar aclarando un tema que no creemos que lo esté completamente: el auténtico papel que juega el principio de Boltzmann en este trabajo de Einstein.

La cuestión se puede plantear así: en su primer trabajo sobre los *quanta*, ¿emplea Einstein el principio de Boltzmann, o no? Por un lado, y como se ha destacado en alguna ocasión, este trabajo puede entenderse como una crítica de cierta parte del método de Boltzmann; precisamente del significado de [8 a] y, por tanto, de su aplicación (27). Pero, por otra parte, el sexto apartado del trabajo —precisamente el apartado en el que Einstein justifica la introducción de los *quanta* de energía de

(24) EINSTEIN, Albert. Zur allgemeinen molekularen Theorie der Wärme. *Annalen der Physik*, 1904, 14, 354-362. Versión inglesa en: BECK, nota 2, pp. 68-77 (pp. 68-69).

(25) EINSTEIN, nota 2.

(26) EINSTEIN, nota 2, p. 94 de la versión inglesa.

(27) Véase, por ejemplo, PAIS, Abraham. «El Señor es sutil...» *La ciencia y la vida de Albert Einstein*, Barcelona, Ariel, 1984, (versión inglesa original, 1982), p. 84.

la radiación (28)— lleva por título «Interpretación de la expresión de la dependencia de la entropía de la radiación monocromática en relación con el volumen, de acuerdo al principio de Boltzmann» (29).

El análisis detallado de aspectos un tanto relegados de dicho artículo de 1905 permite aclarar la cuestión, lo que resulta primordial para comprender la actitud posterior de Einstein en torno a dicho principio. Su crítica en 1905 queda expresada con suma claridad:

«Al calcular la entropía por métodos teórico-moleculares [es decir, “a lo Boltzmann”], el término “probabilidad” se utiliza frecuentemente en un sentido que no coincide con la definición de probabilidad que se emplea en el cálculo de probabilidades. En particular, los “casos de igual probabilidad” se suelen introducir como hipótesis, aun cuando los modelos teóricos aplicables están suficientemente determinados para deducir las probabilidades, más bien que fijarlas por hipótesis. Demostraré en otro trabajo que, en el caso del equilibrio térmico, es completamente suficiente emplear la llamada “probabilidad estadística”, y confío que ello elimine una dificultad lógica que todavía dificulta la aplicación del principio de Boltzmann. Aquí, no obstante, sólo expondré su formulación general y su aplicación a casos muy especiales» (30).

(28) Es importante ser cuidadoso con la terminología y, por ello, nos hemos referido a *quanta* de energía (*Energiequanten*). Además de ser la preferida por Einstein en esta época, da una idea más ajustada del significado del concepto. Términos que sugieran la confusión con partículas de luz deben ser rechazados por su anacronismo y falta de rigor. En este sentido es sorprendente, para nosotros, que historiadores de la talla de Kuhn, por ejemplo, refiriéndose a este artículo de 1905, adopten la licencia de escribir «partículas luminosas»; algo que resulta a todas luces impropio. Véase, KUHN, nota 11, p. 214. (No es un problema de traducción; en la versión original inglesa se refiere a *Einstein's light-particles* ¡cuatro veces! en la p. 182). Es cierto que Einstein también emplea en alguna ocasión el término *Lichtquanta*, pero ello jamás puede interpretarse como que concibiera en 1905 a la luz formada por partículas; de otra forma el creador de la teoría de la relatividad no hubiese tardado más de diez años en asociar cantidad de movimiento a las supuestas partículas. Licencia semejante —y, por ello, tan inaceptable para nosotros— se permite Klein, al referirse a *light corpuscles*, en relación con los *quanta* de Einstein en 1905; véase KLEIN, nota 19, p. 254.

(29) EINSTEIN, nota 2, p. 97 de la versión inglesa.

(30) EINSTEIN, nota 2, p. 94.

Pensamos que este párrafo contiene los elementos suficientes para entender la posición de Einstein en 1905 y, en parte, su actitud posterior en relación con el principio de Boltzmann. Por un lado «olvida» su formulación [8 b] de dicho principio, lo que no puede resultar extraño para quien esté familiarizado con la mecánica estadística (31). En cuanto a la formulación según [8 a], Einstein admite sin paliativos la expresión, pero no la interpretación introducida por Boltzmann, y adoptada por Planck, para W . Empleando las propias palabras de éste (32), puede afirmarse que el principio de Boltzmann, en el fondo, son dos principios. Einstein admite el primero —la relación entre entropía y probabilidad—, discrepando del supuesto adicional —por injustificado y por innecesario— sobre la proporcionalidad entre la probabilidad y el número de complejiones.

La propuesta de Einstein pasaba por introducir la idea de «probabilidad estadística» (*statistische Wahrscheinlichkeit*) como una noción que, en su opinión, hacía innecesario cualquier supuesto adicional sobre W . Escribió el principio de Boltzmann en una tercera forma que, aunque totalmente equivalente a [8 a], resultaba más cómoda para sus fines:

$$S - S_0 = k \ln W , \quad [8 c]$$

donde S_0 representa la entropía del sistema en un cierto estado inicial, S la entropía de otro estado arbitrario y W la probabilidad relativa entre éste y el inicial (33). Considera —como caso especial— un gas que inicialmente ocupa un volumen V_0 , con n moléculas, y que se encuentra en un estado al que le corresponde la entropía S_0 . No se hacen hipótesis sobre las leyes que gobiernan el movimiento de las moléculas; tan sólo se admite que no hay regiones ni direcciones privilegiadas en el volumen ocupado por el gas y que los efectos de unas moléculas sobre otras pueden ser despreciados; es decir, que se trata de un gas ideal.

(31) El cálculo basado en [8 b] —es decir, en la colectividad microcanónica— conduce a la equipartición de la energía; y ésta, a su vez, a la ley de Rayleigh-Jeans. Nunca a la de Planck, ni siquiera a la de Wien.

(32) Véase el texto al que hace referencia la nota 16.

(33) EINSTEIN, nota 2, p. 95 de la versión inglesa.

Si el gas sufre una transformación consistente en pasar a ocupar un volumen V , le corresponderá una nueva entropía S , cuya relación con S_0 vendrá dada por [8 c]. Es ahora cuando Einstein introduce su noción de «probabilidad estadística» al asignar a W el valor:

$$W = \left(\frac{V}{V_0} \right)^n, \quad [3 \text{ b}]$$

expresión que —en su opinión— resulta evidente (*offenbar*) (34). Hasta aquí no aparece ninguna idea verdaderamente revolucionaria en el tratamiento de Einstein, pues el problema se ha limitado al gas ideal de moléculas.

Es al ocuparse de la radiación cuando Einstein comienza a desplegar su creatividad. No sólo por tratarse de un tema vedado para los métodos estadísticos, según las opiniones de Boltzmann y de Josiah W. Gibbs (1839-1903) (35), sino por su originalidad al encontrar recursos adecuados para poder aplicar la mecánica estadística —concretamente el principio de Boltzmann— a la radiación sin recurrir a un modelo mecánico para ésta (por ejemplo, mediante los resonadores planckianos). Para ello resultaba imprescindible encontrar y justificar la validez de alguna expresión para la probabilidad —sin recurrir a complejiones o a espacios de fase que, en aquellos momentos, carecían de sentido para la radiación— que condujera finalmente a la ley de la distribución espectral del cuerpo negro.

La novedad que Einstein introdujo —y luego cultivó en formas variadas— consistió en la inversión del empleo normal del principio de Boltzmann: ante la imposibilidad —no la dificultad, como en el caso de la materia— de poder justificar una definición de probabilidad para un estado de la radiación, opta por deducir esta probabilidad a partir de la validez universal de dicho principio. A tal fin aplica la termodinámica

(34) EINSTEIN, nota 2, p. 142 en la versión original de *Annalen*.

(35) Para comprobar la contundencia con la que Gibbs rechaza la aplicación de la mecánica estadística a la radiación térmica, véase GIBBS, Josiah W. *Elementary principles in statistical mechanics*, Yale, Yale University Press, 1902. Reimpreso en 1981, Woodbridge, Ox Bow Press, p. 167.

de la radiación para, partiendo de la ley fenomenológica propuesta por Wilhelm Wien (1864-1928) en 1896 (36), calcular la variación de la entropía de la radiación en un proceso donde sólo hay cambio de volumen. El resultado del cálculo anterior, junto con la aplicación del principio de Boltzmann, le permite justificar que la probabilidad de que en un instante escogido al azar la energía de la radiación esté contenida en la porción V del volumen V_0 viene dada por:

$$W = \left(\frac{V}{V_0} \right)^{\frac{E}{h\nu}} . \quad [3 \text{ c}]$$

La comparación entre las expresiones [3 b] y [3 c] —válidas para el gas y para la radiación, respectivamente— le lleva a la conclusión fundamental de su trabajo:

«La radiación monocromática de baja densidad (dentro del rango de validez de la ley de radiación de Wien) se comporta termodinámicamente como si estuviera constituida por quanta de energía de magnitud $h\nu$, mutuamente independientes» (37).

Este resultado es sobradamente conocido, pero lo que nos interesa resaltar aquí es que para lograrlo Einstein emplea sin reticencias —ya lo había hecho en 1904— el principio de Boltzmann, tanto para el gas como para la radiación, pero con diferentes matices. En el caso del gas no había problemas para su aplicación; sólo que como el método usual basado en [8 b] no le conduce al resultado deseado y el de las complejiones de Planck le resulta injustificado, Einstein se inclina por la «evidencia» que presenta [3 b]. Pero su auténtica innovación, en nuestra opinión, radica en la inversión que introduce en la aplicación del principio de Boltzmann a la radiación, lo que permite asociar probabilidades a los diferentes estados de ésta. De hecho es un clarísimo precedente de los métodos que posteriormente —sobre todo entre 1909

(36) WIEN, Wilhelm. Ueber die Energievertheilung im Emissionsspectrum eines schwarzen Körpers. *Annalen der Physik und Chemie*, 1896, 58, 662-669.

(37) EINSTEIN, nota 2, p. 97 de la versión inglesa.

y 1916— aplicó para obtener las fluctuaciones de la energía radiante, lo que, a la postre le llevó hasta la noción misma de fotón.

Estamos ahora en condiciones de referirnos a otros aspectos de este trabajo de Einstein de 1905 que, en nuestra opinión, merecen una atención especial, por su relevancia para la comprensión del desarrollo de las primeras ideas cuánticas. Es notorio que Einstein no recurre en su trabajo a la ley de Planck, sino a la propuesta por Wien en 1896 —dentro de un marco absolutamente clásico, por supuesto— como expresión de los datos experimentales sobre la radiación del cuerpo negro. A la vista de ello nos parece que tiene pleno sentido una doble pregunta ¿Cómo es que Einstein no emplea la ley de Planck y cómo es que también llega a la cuantización de la energía empleando la ley de Wien para la radiación?

Comencemos por la primera cuestión. Aunque en su artículo de 1905 Einstein cita a la ley de Planck como «...la que se ha mostrado suficiente para dar cuenta de todas las observaciones hechas hasta ahora...» (38), esta ley no juega ningún papel en el resto del trabajo. Por el contrario, Einstein basó sus cálculos en la ley de Wien, por lo que —como hace constar en sus conclusiones— los resultados obtenidos sólo están justificados dentro del rango de validez de esta ley (39). Aunque no deje constancia escrita del motivo de su renuncia a emplear la ley que más se ajustaba a los experimentos, la razón nos parece obvia: partiendo de la ley de Planck, y manteniendo el tratamiento empleado en 1905, no se llega a las expresiones adecuadas para justificar la analogía en la que basa sus conclusiones.

En cuanto a la segunda cuestión, la solución hoy es clara. La ley propuesta por Wien en 1896 hace tan necesaria la cuantización de la energía como la propuesta por Planck en 1900, sólo que con una complicación añadida en el primer caso. La ley de Planck exige que los valores de la energía de la radiación monocromática de frecuencia n sean de la forma

$$E_n = nh\nu , \quad [9]$$

(38) EINSTEIN, nota 2, p. 90.

(39) EINSTEIN, nota 2, p. 93.

donde n representa un número natural y todos los valores de n tienen el mismo peso estadístico —es decir, no hay estados cuánticos privilegiados, siempre que sean compatibles con las ligaduras del sistema—. En cambio la ley de Wien exige también la condición [9], pero con un peso estadístico distinto para cada valor de n , dado por $1/n!$ Todo esto figura en un escasamente conocido —o, al menos, escasamente mencionado— artículo de Ehrenfest, de 1911, dedicado a demostrar la ineludible necesidad —la suficiencia estaba clara desde 1900— de introducir hipótesis cuánticas en la física a la vista del comportamiento de la radiación del cuerpo negro (40). Dado que en los respectivos tratamientos de Planck y de Einstein —insistamos: éste sobre la base de la fórmula de Wien— sólo intervienen los valores de la energía y no sus respectivos pesos, los resultados que se obtienen acerca de los posibles valores de la energía resultan los mismos. Así queda explicada la «casualidad» —que, como acabamos de ver, no es tal— de que a Einstein le salieran bien las cosas empleando una ley que tan sólo reflejaba adecuadamente las propiedades de la radiación del cuerpo negro dentro de un rango limitado de frecuencias.

Por lo que respecta a la posible equivalencia de [3 a] —basada en el número de complejiones— y [3 b] —la «probabilidad estadística»—, es obvio que aunque en este tratamiento concretísimo permitieran obtener un mismo resultado, la propuesta de Einstein no conduce, en principio, a mayores consecuencias; de hecho no volvió a emplear la expresión [3 b], o alguna equivalente (41). Por el contrario, aunque

(40) EHRENFEST, Paul. Welche Züge der Lichtquantenhypothese spielen in der Theorie der Wärmestrahlung eine wesentliche Rolle. *Annalen der Physik*, 1911, 36, 91-118, p. 108 (para las condiciones de suficiencia de las cuantizaciones de Planck y de Wien) y p. 112 (para su necesidad).

(41) Nuestra expresión «un mismo resultado» debe entenderse como una simplificación para expresar que en ambos casos se llega a justificar un cierto carácter discreto para la energía de la radiación. Pero, como es bien conocido, las respectivas aportaciones presentan notables diferencias. En cuanto a la terminología «probabilidad estadística», tras intentar demarcar su significado preciso, hemos optado por no seguir empleándola, pues hemos llegado a la conclusión de que Einstein la utiliza en un sentido poco estricto y, con el transcurso del tiempo, cada vez más como sinónimo de probabilidad.

con grandes vaivenes que aquí no tendremos ocasión de analizar, Einstein acabó por adoptar veinte años después —en su teoría cuántica sobre el gas ideal y a la vista del procedimiento introducido por Bose en 1924 para deducir la ley de Planck por procedimientos estrictamente cuánticos— la cuenta de complejones para la aplicación del principio de Boltzmann (42).

Es en 1906 cuando Einstein se preocupa de analizar la deducción teórica —que no la fórmula— presentada por Planck en 1900, y donde aclara su posición al respecto, para lo que vuelve a adoptar el principio de Boltzmann como base de su análisis (43). Einstein pone de manifiesto que la deducción original de Planck implica una contradicción: emplea la hipótesis del discreto para la energía de los resonadores —es decir, la hipótesis cuántica— al tiempo que utiliza la expresión [5], sólo justificada dentro del marco maxwelliano, en el que la energía de un oscilador cargado eléctricamente varía con continuidad. Einstein sugiere una posible solución para salvar la hipótesis cuántica y la ley de Planck: introducir una cierta interpretación estadística de [5]. Pero él mismo da cuenta en pocas líneas de lo infructuoso de su empeño, con lo que de hecho pone de manifiesto —por vez primera— la paradoja *por antonomasia* contenida en la teoría de la radiación de Planck (44).

Nosotros estamos interesados en otro aspecto de este trabajo de 1906 que no suele merecer atención especial, pero que muestra el papel sumamente peculiar desempeñado por el principio de Boltzmann en manos de Einstein: ahora para tratar de reconciliar sus *quanta*, de 1905, con los introducidos por Planck en 1900. Aquí vuelve a su formu-

-
- (42) Para un resumen acerca de las ideas introducidas por Bose, así como sobre su adopción por parte de Einstein para formular su teoría cuántica de los gases ideales, véase, por ejemplo, NAVARRO, Luis. *Einstein, profeta y hereje*, Barcelona, Tusquets, 1990, pp. 157-194.
- (43) EINSTEIN, Albert. Zur Theorie der Lichterzeugung und Lichtabsorption. *Annalen der Physik*, 1906, 20, 199-206. Versión inglesa en: BECK, nota 2, pp. 192-199.
- (44) Este artículo de Einstein de 1906 ha merecido la atención de diversos análisis historiográficos, dado que es en él donde se detectan —por primera vez y con claridad— las profundas implicaciones del tratamiento de Planck. Véase, por ejemplo, KLEIN, nota 11, pp. 29-31; KUHN, nota 11, pp. 214-217; PAIS, nota 27, p. 382.

lación [8 b] de 1904, que es completamente general. Pues bien, si se calcula $\omega(E)$ partiendo de una distribución continua de la energía entre los resonadores se llega a la ley de Rayleigh-Jeans:

$$\rho(\nu, T) = \frac{8\pi k\nu^2}{c^3} T, \quad [10]$$

que resulta inadmisibile, tanto por su desacuerdo con los datos experimentales para las altas frecuencias, como por sus implicaciones teóricas que conducían a la que más tarde fue llamada por Ehrenfest «catástrofe ultravioleta» (45). Por el contrario, si se emplea la hipótesis cuántica a la hora de repartir la energía total entre los resonadores —la integración se sustituye ahora por una sumatoria en el cálculo de $\omega(E)$ — se llega a la ley de Planck [6].

Nos interesa resaltar aquí un aspecto que ha sido pasado por alto —al menos en los análisis que conocemos— y que tiene relevancia para el tema que nos ocupa, puesto que en él Einstein muestra una actitud en relación con el principio de Boltzmann que, en general —aunque con alguna matización a la que nos referiremos más adelante—, fue una constante en sus investigaciones en mecánica estadística. Einstein analiza y somete a crítica la implícitamente supuesta —por Planck— compatibilidad entre la hipótesis cuántica y la física clásica del campo electromagnético. Para poner de manifiesto la incompatibilidad entre ambas aplica el principio de Boltzmann al caso discreto —asociado con la hipótesis cuántica— y al caso continuo —asociado a la física clásica—, con el resultado que acabamos de comentar. Lo interesante, desde el punto de vista del presente trabajo, es destacar una consecuencia de lo anterior, aunque no se indique explícitamente: la validez del principio de Boltzmann no se discute. Está por encima de la controversia entre física clásica e hipótesis cuántica, puesto que es dicho principio el que en 1906 hace de juez entre ambas.

Esta actitud de adjudicar al principio de Boltzmann un rango de validez general, fue casi permanentemente mantenida por Einstein, asignándole, como veremos más adelante, un valor comparable al

(45) EHRENFEST, nota 40, p. 92.

principio de conservación de la energía. Lo cual no deja de sorprender, sobre todo si se tiene en cuenta la imposibilidad de definir de forma única, natural y satisfactoria la probabilidad que en él figura, pues —insistimos— ello no es posible porque se trata de la probabilidad asociada a estados mecánicos de un conjunto de sistemas elementales (moléculas, resonadores, etc.). Y en mecánica, como es bien sabido, no se incluyen las probabilidades, salvo que se introduzcan de forma adicional y, por tanto, con cierto grado de arbitrariedad; al menos en aquellos tiempos. Las dificultades resultaban insuperables en el caso de la radiación, siempre que, como en el caso de Einstein, no se recurriera a un modelo mecanicista para su interacción con la materia. De ahí su idea de invertir el sentido del empleo del principio de Boltzmann, que hemos comentado.

Einstein no publicó ninguna aportación a la teoría cuántica de la radiación en 1907 y 1908. El título de su famosa aplicación de la hipótesis cuántica al cálculo de los calores específicos —«La teoría de Planck de la radiación y la teoría de los calores específicos» (46)— se presta a confusión, pues la teoría de Planck sobre la radiación apenas juega papel alguno en el trabajo. Se refiere simplemente a que si las propiedades que esta teoría asigna a los resonadores planckianos —la hipótesis cuántica— se extiende a los osciladores en general, el modelo simple de sólido que Einstein propone (agregado de átomos con oscilaciones armónicas, de una frecuencia característica, en torno a posiciones de equilibrio), la teoría molecular del calor —como Einstein denominaba a la mecánica estadística— proporcionaba una explicación para las anomalías observadas en el comportamiento de los calores específicos de los sólidos, en relación con las prescripciones de la regla de Dulong-Petit.

A pesar de que en el trabajo confluyen mecánica estadística y teoría cuántica, carece de interés por lo que al empleo del principio de Boltzmann se refiere, pues éste no aparece en el tratamiento. Lo cual

(46) EINSTEIN, Albert. Die Plancksche Theorie der Strahlung und die Theorie der spezifischen Wärme. *Annalen der Physik*, 1907, 22, 180-190. Versión inglesa en: BECK, nota 2, pp. 214-224.

es lógico, pues al tratar de encontrar la dependencia de los calores específicos con la temperatura, resultaba más cómodo operar con la colectividad canónica, como era usual desde que ésta fue introducida por Gibbs en su ya muy famoso libro de 1902 (47). Como es bien sabido, sólo si se opera con la colectividad microcanónica la relación entre la entropía y la probabilidad desempeña un papel —clave, por cierto— en el formalismo. Así, al no aparecer el principio de Boltzmann en el tratamiento, prescindiremos aquí de esta importante aportación de Einstein a la teoría cuántica del estado sólido.

3. *FLUCTUACIONES Y PRINCIPIO DE BOLTZMANN (1907-1910)*

En 1904 Einstein había dirigido su atención hacia la radiación térmica, tras razonar que se trataba de un campo apto para ensayar sus métodos estadísticos; en particular para comprobar la validez de la expresión encontrada para la fluctuación de la energía en el equilibrio térmico (48). En 1909 presentará un original tratamiento de las fluctuaciones, con un análisis radicalmente distinto. Para percibir esa diferencia conviene detenerse en un corto artículo de 1907, que nada tiene que ver con los *quanta*, aunque su título parezca sugerir otra cosa (49).

En dicho artículo Einstein pone de manifiesto las visiones complementarias que plantean la termodinámica y la teoría molecular del calor: mientras para la primera un sistema aislado en equilibrio viene caracterizado por unos valores constantes en el tiempo para los parámetros que determinan el estado del sistema, para la segunda estos parámetros fluctúan alrededor de aquellos valores. Hasta aquí ninguna novedad. Veamos cómo sigue:

(47) GIBBS, nota 35.

(48) EINSTEIN, nota 24, pp. 74-77 de la versión inglesa.

(49) EINSTEIN, Albert. Über die Gültigkeitsgrenze des Satzes von thermodynamischen Gleichgewicht und über die Möglichkeit einer neuen Bestimmung der Elementarquanta. *Annalen der Physik*, 1907, 22, 569-572. Versión inglesa en: BECK, nota 2, pp. 225-228. Atención a la terminología: *Elementarquanta* se emplea aquí —como en otras ocasiones— para designar constantes fundamentales; véase, STACHEL, nota 1, p. 396 (nota 1 de pie de página).

«A primera vista, la evaluación teórica de la ley estadística que rige estas fluctuaciones parecería requerir que se aplicaran ciertas estipulaciones referentes al modelo molecular. Sin embargo, esto no es así. Más bien, esencialmente basta con aplicar la conocida relación de Boltzmann que conecta la entropía S con la probabilidad de un estado» (50).

De hecho vuelve a proponer una inversión de la relación de Boltzmann para obtener la probabilidad que le permitirá calcular las correspondientes fluctuaciones, pero no olvidemos que este artículo de 1907 trata sólo con la materia, y en ningún caso se alude a la radiación. La citada inversión le permite justificar —para el caso de un condensador cortocircuitado— la existencia de una tensión debida a las fluctuaciones moleculares, lo que le sirve para diseñar un nuevo método de medir el número de Avogadro. Pensamos que este breve trabajo —junto a la inversión introducida en 1905 en la relación de Boltzmann— representa un claro antecedente que ayuda a comprender la evolución de las ideas que condujeron a Einstein hasta sus resultados de 1909, que pasamos a analizar (51).

En setiembre de 1909, en Salzburgo, Einstein se presenta por primera vez ante una gran audiencia de físicos para exponer una memoria científica (52), que posteriormente Wolfgang Pauli (1900-1958) calificó como «...uno de los hitos en el desarrollo de la física teórica» (53). Lo hace mediante una comunicación que complementa un análisis publicado unos meses antes bajo el título «Sobre el estado actual del proble-

(50) EINSTEIN, nota 49, p. 225 de la versión inglesa.

(51) A este respecto, pueden verse los comentarios que se encuentran en las notas editoriales de los *Collected papers* de Einstein: STACHEL, nota 1, pp. 138-139 y p. 214.

(52) EINSTEIN, Albert. Über die Entwicklung unserer Anschauungen über das Wesen und die Konstitution der Strahlung. *Physikalische Zeitschrift*, 1909, 10, 817-825. Versión inglesa en: BECK, nota 2, pp. 379-394. Esta publicación es la reproducción textual de la comunicación presentada por Einstein en Salzburgo.

(53) PAULI, Wolfgang. Einstein's contributions to quantum theory. *Ir*: Paul A. Schilpp (ed.), *Albert Einstein: Philosopher-Scientist* [The Library of Living Philosophers]. La Salle, The Open Court, 1970 (primera edición, 1949), pp. 147-160 (p. 154).

ma de la radiación» (54). Ambos trabajos son importantes desde diferentes perspectivas; en particular por la introducción y el análisis de un *Gedanken-Experiment* que acabaría conduciendo a Einstein a la idea de fotón, así como por sus consideraciones acerca del posible carácter dual —ondulatorio y corpuscular— de la radiación, deducido a partir del análisis de las fluctuaciones de la energía y del momento de la radiación en dicho experimento (55).

Pero, además, aquellos trabajos contienen una innovación fundamental en relación con el tema que nos ocupa. Su análisis acerca del estado del problema de la radiación le lleva a insistir en críticas previas, afirmando en concreto que «...la presentación de Planck de su propia teoría adolece de un cierto defecto lógico» (56). Por supuesto, achaca tal defecto al mal uso del principio de Boltzmann, por la falta de rigor de la noción de la probabilidad que en él figura, pues tanto Planck como Boltzmann —según Einstein— no proporcionaron una definición de la probabilidad W , sino que se limitaron a «...escribir formalmente W =número de complejiones del estado considerado» (57). Él propone una definición, al tiempo que plantea un problema, lo que le conduce a una nueva actitud ante el principio de Boltzmann. Vale la pena detenerse en las consideraciones que presenta.

La definición de probabilidad que Einstein propone podía ser una novedad para la radiación, pero no en la física estadística: era una simple adaptación de la propuesta por él en 1903 (58), aunque ahora no lo indique expresamente. Siguiendo fielmente la descripción einsteiniana, sean A_1, A_2, \dots, A_f los distintos estados microscópicos accesibles para un sistema con energía total constante. De acuerdo a la

-
- (54) EINSTEIN, Albert. Zum gegenwärtigen Stand des Strahlungsproblems. *Physikalische Zeitschrift*, 1909, 10, 185-193. Versión inglesa en: BECK, nota 2, pp. 357-375.
- (55) Para más detalles acerca de los dos trabajos de 1909, véase, por ejemplo, PAIS, nota 29, pp. 404-407 y BERGIA, Silvio; NAVARRO, Luis. Recurrences and continuity in Einstein's research on radiation between 1905 and 1916. *Archive for History of Exact Sciences*, 1988, 38, 79-99 (pp. 82-83).
- (56) EINSTEIN, nota 54, p. 361 de la versión inglesa.
- (57) EINSTEIN, nota 54, p. 362.
- (58) EINSTEIN, nota 23, pp. 49-50 de la versión inglesa.

teoría clásica, después de un cierto tiempo, el sistema adoptará uno de aquellos estados —el estado de equilibrio— en el que permanecerá indefinidamente. Sin embargo, según la física estadística, el sistema evolucionará en el tiempo de modo que irá adoptando, «según una secuencia irregular», todos aquellos estados A_1, A_2, \dots, A_r . «Que tal interpretación es la única sostenible se sigue inmediatamente de las propiedades del movimiento browniano» (59).

Si el sistema es observado a lo largo de un intervalo de tiempo suficientemente grande q , tan sólo durante una pequeña parte t_i de este intervalo temporal el sistema permanecerá en un cierto estado A_i . Considerando tiempos de observación suficientemente grandes (lo que matemáticamente se traduce por tomar el límite $q \rightarrow \infty$), el cociente t_i/q representa la probabilidad del estado A_i . Hemos de dejar constancia de que una definición análoga —es decir, en términos de promedio temporal— fue ya introducida por Boltzmann en 1868, pues está íntimamente relacionada con su hipótesis ergódica (60). Por justificada que a Einstein le parezca su definición de probabilidad —contra la arbitrariedad que él asigna a la definida como proporcional al número de complejiones, supuestas igualmente probables— su cálculo práctico resulta inviable, por lo que o se busca una salida ocurrente o el principio de Boltzmann resultará, como mínimo, improductivo en cuanto a sus aplicaciones. A tal fin Einstein propone la inversión del procedimiento: una cierta entropía S_i , obtenida como dato empírico en un estado A_i de un sistema aislado, permite obtener la probabilidad W_i , asociada a dicho estado, aplicando el principio de Boltzmann según la expresión:

$$S_i = k \ln W_i . \quad [8 \text{ d}]$$

De esta forma, lo que Einstein había insinuado en 1905 para la radiación y en 1907 para la materia, ahora adquiere carácter general. Hasta tal extremo llegaba la confianza de Einstein, en aquellos tiempos,

(59) EINSTEIN, nota 54, p. 361 de la versión inglesa (en nota a pie de página).

(60) Véase, por ejemplo, VON PLATO, Jan. Boltzmann's ergodic hypothesis. *Archive for History of Exact Sciences*, 1991, 42, 71-89.

en la validez del principio de Boltzmann, que coronó su propuesta de inversión del procedimiento con la siguiente afirmación:

«Una teoría que conduzca a valores de la probabilidad de un estado diferentes de los obtenidos de esta forma [calculando W_i a partir del dato S_i , mediante la última expresión] debe ser obviamente rechazada» (61).

Einstein no se contentó en 1909 con exponer un razonamiento puramente formal, sino que él mismo empleó su propuesta de invertir el sentido de la aplicación del principio de Boltzmann, llegando a deducir probabilidades, valores medios y fluctuaciones, a partir de la entropía de la radiación obtenida como dato empírico proporcionado, tras una ligera operación, por la ley de Planck. Ello le condujo a una expresión para las fluctuaciones de energía de la radiación que estaba integrada por dos sumandos, cada uno de ellos asociado con aspectos hasta entonces considerados como incompatibles dentro de una misma descripción. Uno de ellos era habitual en el tratamiento estadístico de un agregado de moléculas; el otro presentaba un carácter típicamente ondulatorio. Ello le llevó a manifestar en Salzburgo la siguiente afirmación, extremadamente arriesgada para la época, máxime si se tiene en cuenta la naturaleza atípica de algunos de los elementos metodológicos —experimentos no reales y fluctuaciones— sobre los que se sustentaba:

«Por lo tanto, mi opinión es que la siguiente etapa en el desarrollo de la física teórica nos proporcionará una teoría de la luz que pueda ser entendida como una especie de fusión de las teorías ondulatoria y de la emisión [corpúscular] de la luz» (62).

La intervención de Salzburgo contiene otras novedades relevantes. Einstein muestra allí, por vez primera, su total adhesión a la fórmula de Planck —no a su hipótesis cuántica— a la que ya siempre consideraría como la fiel expresión matemática de los resultados experimentales. Pero ello le lleva a abrir allí mismo la puerta a otro gran problema:

(61) EINSTEIN, nota 54, p. 364 de la versión inglesa.

(62) EINSTEIN, nota 52, p. 379 de la versión inglesa.

«¿No es concebible que la fórmula de Planck sea correcta y que, no obstante, se pueda obtener una demostración de ella que no se base en una hipótesis de aspecto tan monstruoso [*ungeheuerlich*] como la teoría de Planck?» (63).

Es el principio de una nueva vía de ataque por parte de Einstein al problema de la hipótesis cuántica: su búsqueda de argumentos que condujeran a la necesidad —no a la suficiencia, que era lo que implicaba la teoría de Planck— de los *quanta*, dada la oscura naturaleza de éstos y su aparente incompatibilidad con el electromagnetismo maxwelliano. La propuesta, que comienza a practicar él mismo en 1909 y que continuará desarrollando durante más de un lustro, consiste en partir de la fórmula de Planck como hecho experimental, y obtener conclusiones acerca de la naturaleza de la radiación. La necesidad de la hipótesis cuántica, aunque con matizaciones no vanas, fue demostrada poco después por Ehrenfest y por Henri Poincaré (1854-1912) en sendos trabajos independientes (64).

Cerraremos este apartado con una breve referencia al artículo de Einstein «La teoría de la opalescencia de fluidos homogéneos y mezclas líquidas cerca del estado crítico» (65). En la primera parte sistematiza los resultados que hemos ido comentando, relacionados con el principio de Boltzmann y la probabilidad, como el propio Einstein anticipa en la carta adjunta al envío del artículo al redactor —Wien, por entonces— de los *Annalen*:

«La primera parte del artículo, que trata del principio de Boltzmann, quizá sea demasiado larga. Pero le ruego que no lo tome a mal; he

(63) EINSTEIN, nota 52, pp. 390-391. Para el término original *ungeheuerlich*, véase EINSTEIN, nota 52, p. 823.

(64) EHRENFEST, nota 40. POINCARÉ, Henri. Sur la théorie des quanta. *Journal de Physique*, 1912, 2, 5-34.

(65) EINSTEIN, Albert. Theorie der Opaleszenz von homogenen Flüssigkeiten und Flüssigkeitsgemischen in der Nähe des kritischen Zustandes. *Annalen der Physik*, 1910, 33, 1275-1298. Versión inglesa en: BECK, Anna. *The collected papers of Albert Einstein* (vol. 3). *The Swiss years: writings, 1909-1911*, Princeton, Princeton University Press, 1993, pp. 231-249.

estado esperando para expresar mi opinión sobre este tema, y esta era una oportunidad para ello» (66).

No se trata de un artículo sobre fenómenos cuánticos. Si lo mencionamos aquí es porque la inversión del principio de Boltzmann permite obtener una explicación de la opalescencia crítica en términos de fluctuaciones de densidad causadas por la constitución molecular de la materia. Lo cual resultaba interesante, al lograrse sin necesidad de recurrir a las leyes de los procesos moleculares responsables del fenómeno, desconocidos por entonces (67). Así aquella inversión no se limita a proporcionar disquisiciones más o menos interesantes —como las del *Gedanken-Experiment*, de 1909— sino que adquiere un carácter práctico.

4. *EL PRIMER CONGRESO SOLVAY (1911): EN BUSCA DE LA PROBABILIDAD*

Einstein presentó en el Primer Congreso Solvay (1911) una comunicación titulada «El estado actual del problema de los calores específicos» (68). Se trataba de una actualización de su trabajo de 1907 sobre el mismo tema (69), si bien ahora se incorporaban consideraciones

(66) Carta de Einstein a W. Wien, 7 de octubre, 1910. In: Martin J. Klein; A. J. Kox; Robert Schulmann (eds.), *The collected papers of Albert Einstein* (vol. 5). *The Swiss years: correspondence, 1902-1914*, Princeton, Princeton University Press, 1993, pp. 256-257. Versión inglesa en: BECK, Anna. *The collected papers of Albert Einstein* (vol. 5). *The Swiss years: correspondence, 1902-1914*, Princeton, Princeton University Press, 1995, p. 164.

(67) Para más detalles al respecto, véase Editorial Note: Einstein on critical opalescence. In: Martin J. Klein; A. J. Kox; Jürgen Renn; Robert Schulmann (eds.), *The collected papers of Albert Einstein* (vol. 3). *The Swiss years: writings, 1909-1911*, Princeton, Princeton University Press, 1993, pp. 283-285.

(68) EINSTEIN, Albert. L'état actuel du problème des chaleurs spécifiques. In: Paul Langevin; Louis de Broglie (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, pp. 407-435.

(69) EINSTEIN, nota 46.

complementarias que tenían en cuenta los nuevos resultados experimentales sobre calores específicos, especialmente los obtenidos por Nernst en su laboratorio de Berlín (70). Por ejemplo, y aunque no desarrolla la idea, figura allí la sugerencia de un nuevo modelo de sólido, no con una frecuencia característica, sino con un rango de frecuencias característico, a fin de eliminar ciertas diferencias entre valores experimentales y teóricos, predichos éstos por su modelo simple de oscilaciones estrictamente monocromáticas (71).

Por lo que al principio de Boltzmann se refiere, Einstein también presenta en Solvay una notable innovación, respecto a su trabajo de 1907, donde, como ya hemos comentado —al final de nuestro apartado 2— aquel principio no juega papel alguno. Teniendo en cuenta sus ideas de 1909, en el segundo apartado de su comunicación —titulado «Consideraciones teóricas acerca de la hipótesis de los quanta»— introduce el siguiente interrogante:

«Ahora llegamos a esta cuestión de importancia capital, aunque desgraciadamente no resuelta por ahora en sus puntos esenciales: ¿cómo deberá modificarse la mecánica para ponerla de acuerdo con la ley de radiación [de Planck] y con las propiedades térmicas de la materia [calores específicos]?» (72).

Antes de apuntar alguna solución al problema planteado, reproduzca su original método de calcular la probabilidad de un estado a partir de la entropía termodinámica, como dato, y del principio de Boltzmann, como teorema general. No aparece la ley de Planck, por supuesto, y su papel como dato experimental ahora lo juega la expresión que el mismo Einstein había deducido con su modelo simple de sólido. Así, repitiendo la filosofía y el cálculo de sus trabajos de 1909, ahora analiza las fluctuaciones de la energía del sólido en equilibrio térmico, volviendo a obtener —como había hecho dos años antes con su *Gedanken-*

(70) Para un análisis del papel jugado por los calores específicos en las ideas cuánticas de Einstein, véase KLEIN, Martin J. Einstein, specific heats and the early quantum theory. *Science*, 1965, 148, 173-180.

(71) EINSTEIN, nota 68, p. 415.

(72) EINSTEIN, nota 68, p. 419.

Experiment— dos sumandos de muy distinta naturaleza. Uno de los sumandos era el previsible, según la mecánica estadística, que iba asociado con el número de grados de libertad del sistema. El otro, sorprendente desde el prisma ortodoxo, es el que conduce —en opinión de Einstein— hasta los *quanta* de energía para los sólidos:

«De su forma [la del imprevisto sumando] se deduce que esta fluctuación corresponde exactamente a la hipótesis según la cual la energía [del sólido] está compuesta de quanta de valor $h\nu$ que son intercambiados independientemente los unos de los otros» (73).

Lo anterior, junto a sus resultados de 1909, supone la generalización de la necesidad —insistamos: no de la suficiencia— de la cuantización de la energía, tanto de la radiación como de los sólidos cristalinos. Interesa destacar que tal necesidad se justifica sobre la base de los datos experimentales —fórmula de Planck para la radiación y fórmula de Einstein para los calores específicos— y de la validez del principio de Boltzmann, aplicado en ambos casos según la «contradirección» introducida por Einstein en 1905 y practicada en 1907 y 1909: deduciendo la probabilidad a partir de la entropía termodinámica.

La intervención de Einstein en Bruselas fue seguida de una vehemente discusión sobre múltiples aspectos relacionados con las nuevas ideas cuánticas (74). En este sentido hemos de señalar la observación con la que el propio Einstein abrió el debate: dado que la dinámica clásica no es capaz de explicar ciertos fenómenos que aparecen ligados con la cuantización de la energía, plantea la cuestión de cuáles son los principios generales de la física con los que se puede contar para resolver los problemas pendientes. Y él señala inmediatamente dos: el principio de conservación de la energía y el principio de Boltzmann, del que afirma concretamente que se ha de admitir su validez general «sin reservas» (75).

(73) EINSTEIN, nota 68, p. 423.

(74) EINSTEIN, nota 68, pp. 436-450.

(75) EINSTEIN, nota 68, p. 436.

El principio requiere —desde un punto de vista lógico— la previa definición rigurosa de probabilidad; Einstein aprovecha la ocasión para insistir en sus concepciones, que hemos comentado en el apartado anterior. Ello no estaba de más; la divulgación, y el aprecio del libro de Gibbs sobre mecánica estadística se había generalizado considerablemente, por lo que el mismo Lorentz —presidente del congreso— hubo de resaltar, ante una intervención de Poincaré, que la probabilidad de Einstein era diferente de la «extensión en fase» de Gibbs (76). Lorentz seguramente ya conocía los argumentos de Einstein, ya que éste había viajado a Leiden a dar unos cursos sobre fluctuaciones en febrero de ese mismo año (77).

Parece pues que Einstein no descartaba encontrar una definición rigurosa y práctica de la probabilidad de un estado; de un dominio, en realidad. La ausencia de tal precisión es, precisamente, lo que critica a Planck en la discusión que siguió a la comunicación de éste (78). La cuestión volvió a surgir tras la ponencia de Einstein, quien reconoció esa misma carencia. El interés de Einstein por el tema ya se detecta, por ejemplo, en su correspondencia de unos meses antes con M. Besso, donde comenta ciertas cuestiones que luego serían objeto de discusión en Bruselas. Refiriéndose concretamente a la aplicabilidad del principio de Boltzmann escribe:

«Yo continúo peleándome con el principio de Boltzmann. Parece que se aplica de manera exacta si se concibe la entropía en tanto que propiedad de un *dominio* de estado (...) Habrá que encontrar un medio de extender la noción de entropía de la termodinámica a fin de que sea aplicable a los casos que no se pueden presentar como equilibrio termodinámico» (79).

(76) EINSTEIN, nota 68, p. 441. Para un análisis de las diferentes concepciones de Einstein y Gibbs, no sólo en relación con la probabilidad, sino con otros aspectos de la mecánica estadística, véase NAVARRO, Luis. Gibbs, Einstein and the foundations of statistical mechanics. *Archive for History of Exact Sciences*, 1998, 53, 147-180.

(77) EINSTEIN, Albert. Notes for a lecture on fluctuations. *In*: KLEIN; KOX; SCHULMANN, nota 67, pp. 450-455.

(78) Véase LANGEVIN; DE BROGLIE, nota 68, p. 115.

(79) Carta de Einstein a M. Besso, segunda mitad de agosto de 1911. *In*: EINSTEIN, Albert. *Correspondencia con Michele Besso*, Barcelona, Tusquets, 1994, p. 93. [Las

Y refiriéndose a una partícula suspendida en un cilindro repleto de un fluido afirma:

«Se ve que la aplicación rigurosa del principio sólo es posible si el dominio considerado es físicamente realizable y deformable de manera infinitamente lenta» (80).

Se observa así cómo meses antes del congreso, Einstein perseguía una definición rigurosa y operativa de la probabilidad. Aunque en un contexto que se sale de los límites del presente trabajo, pero no de nuestros intereses, no queremos dejar de señalar que se expone aquí una primera idea del posible papel que las transformaciones adiabáticas (infinitamente lentas) entre estados podrían desempeñar acerca de la aplicabilidad del principio de Boltzmann.

5. *EPÍLOGO: EL PRINCIPIO DE BOLTZMANN Y LA HIPÓTESIS ADIABÁTICA*

Abraham Pais es uno de los escasos historiadores de la física —en la medida de nuestros conocimientos— que ha resaltado la inversión practicada por Einstein, en el empleo del principio de Boltzmann, en 1909 (81), si bien en el presente trabajo hemos demostrado que tal fecha representa sólo la culminación de un procedimiento introducido en 1905 para la radiación y en 1907 para la materia. En relación con el tema, Pais afirma que «...el principio de Boltzmann era tan sagrado para Einstein como la ley de conservación de la energía» (82); y se

cartas originales en alemán, junto con su traducción francesa, pueden verse en Pierre Speziali (ed.), *Albert Einstein. Michele Besso. Correspondance 1903-1955*, Paris, Hermann, 1972. La versión en castellano es una traducción de M. Puigcerver de la edición de Speziali]. En la versión citada, la carta está fechada a finales de setiembre; por el contenido de la misma pensamos que la fecha correcta es la que aparece en la edición de los *Collected papers* (vol. 5), nota 66, p. 310 del original.

(80) Carta de Einstein a M. Besso, 11 de setiembre, 1911, nota 79, p. 91.

(81) PAIS, nota 27, pp. 84-88.

(82) PAIS, nota 27, p. 86.

apoya en una carta de Einstein a M. Besso, de 23 de junio de 1918. Pero en ésta no se hace referencia al principio de Boltzmann, ni tampoco a la teoría cuántica. Einstein comenta ciertas cuestiones familiares; también expresa su negativa a escribir un libro sobre mecánica estadística, al tiempo que dedica alabanzas al de Gibbs, de 1902 (83). Se trata de una errata que también figura en la edición original. La afirmación de Pais se refiere en realidad a la discusión que siguió a la intervención de Einstein en el Primer Congreso Solvay; concretamente la afirmación figura citada en nuestra nota 75 (84).

En cualquier caso, tres años después, el mantenimiento de esta confianza —expresada por Einstein en 1911— en la validez general del principio de Boltzmann podría ponerse en duda, si se tiene en cuenta el contenido de una memoria titulada «Contribuciones a la teoría cuántica», que Einstein expuso el 24 de julio de 1914 ante la Sociedad Alemana de Física (85); un trabajo escasamente considerado por los historiadores de la física, pero relevante desde diversos puntos de vista, alguno relacionado con nuestro trabajo. En el párrafo inicial del artículo puede leerse:

«En lo que sigue, vamos a tratar dos problemas relacionados entre sí, en la medida que muestran hasta qué punto es posible deducir los dos resultados más importantes y más recientes de la teoría del calor, es decir la fórmula de la radiación de Planck y el teorema de Nernst, por una vía puramente termodinámica, sin recurrir al principio de Boltzmann, pero utilizando las ideas fundamentales de la teoría de los quanta» (86).

(83) Carta de Einstein a M. Besso, 23 de junio, 1918, nota 79, pp 163-164.

(84) Queremos dejar constancia en este punto de nuestro agradecimiento a un *referee* anónimo por su ayuda en el esclarecimiento de esta cuestión: nos ha hecho ver que todo encaja si en la página 86 de Pais, nota 27, en lugar de [E-54] se lee [E-53] —que coincide con nuestra nota 75— y se hacen los correspondientes reajustes.

(85) EINSTEIN, Albert. Beiträge zur Quantentheorie. *Deutsche Physikalische Gesellschaft. Verhandlungen*, 1914, 16, 820-828. Versión francesa en *Annales de la Fondation Louis de Broglie*, 1990, 15, pp. 121-129.

(86) EINSTEIN, nota 85, p. 820 del original y p. 121 de la versión francesa.

¿Cómo interpretar la decisión de Einstein, de prescindir del principio de Boltzmann en esta contribución? El análisis del trabajo aclara que no se trata de un abandono real del principio. Lo que Einstein persigue es progresar en el asentamiento de la teoría cuántica. Y ahora lo hace en dos nuevas direcciones. Emplea un tratamiento puramente termodinámico —es decir, no mecánico-estadístico—, a la vez que adopta la hipótesis cuántica —¡por primera vez!—, al partir de que la energía de un agregado de osciladores de frecuencia n ha de ser un múltiplo entero de hn .

Einstein no sólo deduce —¡también por primera vez!— la fórmula de Planck, y el teorema de Nernst, sino que al calcular la entropía termodinámica del sistema comprueba que ésta viene dada por la expresión [8 a]; es decir, por «...el principio de Boltzmann en el sentido de Boltzmann-Planck» (87). Así este artículo muestra otra de las inversiones de procedimiento habituales en Einstein: en lugar de partir del principio de Boltzmann y de la fórmula de Planck, para llegar a deducir la cuantización de la energía, aquí se parte de la hipótesis cuántica y de la termodinámica de la radiación para obtener la fórmula de Planck, el teorema de Nernst y el principio de Boltzmann, según la formulación de Planck.

En este mismo trabajo de 1914 Einstein utiliza la «hipótesis adiabática» de Ehrenfest, comentando que se trata de una generalización de la ley del desplazamiento de Wien: «...el número Z de estados termodinámicos realizables según la teoría cuántica, no varía en un proceso adiabático reversible» (88). Esto le permite concluir que «el principio de Boltzmann en la forma (4a) [equivalente a nuestra [8 a]] posee una validez general. Por tanto, la entropía de un sistema tiene el mismo valor para todos los estados (definidos termodinámicamente) de un sistema que fueran realizables en el sentido de la teoría cuántica, de un mismo número de maneras» (89).

(87) EINSTEIN, nota 85, p. 826 del original y p. 127 de la versión francesa.

(88) EINSTEIN, nota 85, p. 826 del original y p. 127 de la versión francesa.

(89) EINSTEIN, nota 85, p. 827 del original y pp. 127-128 de la versión francesa.

Vemos así cómo, aunque resulte un tanto paradójico, Einstein recupera en 1914 —al menos en cierto sentido— la noción de «permutabilidad» de Boltzmann-Planck, que tanto parecía desdeñar en anteriores trabajos; quizá viera en la hipótesis adiabática una posible fundamentación para el principio de Boltzmann, al menos en relación con la teoría cuántica. Es un tema éste —el del papel jugado por la hipótesis adiabática en el desarrollo de la teoría cuántica— que pensamos abordar próximamente.