



O ano miraculoso de Albert Einstein é principalmente lembrado pelas rupturas da teoria da relatividade e do “quantum de luz”. No entanto, a tese de doutoramento [1], [2], terminada em abril de 1905 e aceita pela Universidade de Zurique em julho, e o primeiro artigo sobre o movimento browniano, recebido para publicação nos *Annalen der Physik* em maio, são trabalhos de alta qualidade, que já teriam sido suficientes para estabelecer a reputação do jovem Einstein [3]. O tema desses trabalhos é o relacionamento entre o mundo microscópico das partículas (átomos, moléculas) em perene movimento e as leis visíveis do universo macroscópico da termodinâmica. Tanto na tese quanto no artigo sobre o movimento browniano há propostas para a estimativa do número de Avogadro, grandeza paradigmática do novo atomismo, equívale ao número de moléculas num mol de uma substância.

Mesmo ignorando a ruptura causada pela teoria da relatividade, apenas a tese de doutoramento, de abril de 1905, e o artigo sobre o movimento browniano, de maio do mesmo ano, são trabalhos de tão alta qualidade que já teriam sido suficientes para estabelecer a reputação do jovem Einstein

Todos os trabalhos de 1905 compartilham muita engenhosidade e intuição, ancoradas na realidade profunda dos sistemas físicos.

As grandes vertentes da Física no final do século XIX eram a mecânica newtoniana, aplicada a pontos materiais e meios contínuos, o eletromagnetismo maxwelliano, que havia englobado a óptica, mas que ainda não tinha se libertado do universo preenchido pelo éter, e a termodinâmica,

que se referia ao calor e a variáveis macroscópicas, “visíveis”, como a temperatura ou a pressão de um gás. As leis da termodinâmica, que impressionaram Einstein pelo seu alcance e generalidade, foram resumidas numa frase magistral de Clausius, citada inicialmente por Gibbs: “a energia do universo é constante; a entropia do universo tende a um valor máximo”. Lavoisier, que foi contemporâneo da Revolução Francesa, ainda relacionava o calórico, fluido imponderável que transita de corpos mais quentes para corpos mais frios, entre os seus “elementos”. Mas no século XIX foi aos poucos sendo abandonada a idéia do calórico; foi sendo percebido que o

calor é apenas uma forma de energia, que temperatura e calor são grandezas distintas, que a energia total (incluindo a energia mecânica) é conservada em processos e sistemas fechados. A nova função entropia, característica singular da termodinâmica, foi

introduzida por Clausius a fim de compatibilizar a idéia de conservação da energia com a teoria de Carnot sobre o rendimento das máquinas térmicas [4].

Uma das expressões típicas da termodinâmica, de caráter experimental, fenomenológico, é a “lei dos gases perfeitos”, estabelecendo que o produto da pressão pelo volume de um gás (suficientemente diluído) é função apenas da temperatura (na linguagem

.....
Silvio R.A. Salinas
Intituto de Física, Universidade de São Paulo
e-mail: ssalinas@if.usp.br
.....

Apresentamos os principais ingredientes da teoria de Einstein para o movimento browniano: o balanço entre atrito viscoso e pressão osmótica, que fornece o coeficiente de difusão das partículas numa solução diluída; a dedução estatística da equação da difusão, que conduz à expressão famosa para o desvio quadrático médio das posições das partículas em suspensão, cabalmente verificada pelas experiências de Perrin.

moderna, $pV = nRT$, onde n é o número de moles, R é a constante universal dos gases e T a temperatura absoluta). Na segunda metade do século XIX, já era bem conhecido que essa expressão fenomenológica, independente de qualquer hipótese sobre a constituição da matéria, pode igualmente ser deduzida a partir do modelo de um gás formado por partículas microscópicas, em perene movimento, obedecendo às leis da mecânica. A pressão do gás é causada pelo impacto das partículas microscópicas nas paredes do recipiente. Maxwell foi mais adiante, propondo que as velocidades das moléculas do gás se distribuem ao acaso, de acordo com a “lei dos erros” de Gauss e Laplace; nessa teoria cinético-molecular dos gases, o calor seria a energia mecânica contida no movimento desordenado das partículas microscópicas. Nas décadas finais do século XIX, o programa de pesquisa de Ludwig Boltzmann em Viena, que Einstein estudou durante o seu período de formação, consistia na tentativa de obter a forma e o comportamento da função entropia da termodinâmica no contexto desse modelo de um gás de partículas, obedecendo às leis da mecânica clássica, e analisado com métodos da teoria das probabilidades.

No início do século XX, tanto o programa de Boltzmann quanto os resultados da teoria cinética dos gases eram vistos com suspeita, talvez como simples artifícios matemáticos, distantes da realidade dos sistemas físicos. Apesar das propostas sobre a existência do átomo químico, apesar das primeiras estimativas do número de Avogadro e de dimensões moleculares, as suspeitas persistiam. Mesmo se existissem, com os recursos da época os átomos de fato não poderiam ser observados! De acordo com os energeticistas, opositores da teoria atômica, a termodinâmica macroscópica e fenomenológica, que prescindia de qualquer modelo microscópico de constituição da matéria, seria o modelo correto de ciência. Para esses energeticistas (Wilhelm Ostwald e Ernst Mach, por exemplo, com enorme influência na física alemã; Pierre Duhem na França), a teoria cinético-

molecular do calor, baseada em entidades invisíveis, metafísicas, não deveria ter espaço na ciência.

Einstein adotou desde cedo uma visão realista, objetiva, sobre a existência de átomos e moléculas. Na sua tese de doutoramento Einstein analisa o fenômeno de difusão das partículas do soluto numa solução diluída (moléculas de açúcar em água) com o objetivo de obter estimativas para o número de Avogadro e o diâmetro das partículas do soluto. As propriedades termodinâmicas das soluções diluídas já tinham sido suficientemente estabelecidas. Sabia-se, por exemplo, que a pressão osmótica, exercida pela solução sobre uma membrana semi-permeável, impedindo a passagem do soluto, comporta-se de acordo com a lei dos gases perfeitos. Na parte inicial da tese, Einstein faz um cálculo hidrodinâmico, com base nas equações de Navier-Stokes para o escoamento de um fluido incompressível, a fim de obter a viscosidade efetiva do fluido na presença do soluto. No modelo adotado, as moléculas do soluto são esferas rígidas, não interagentes, e bem maiores do que as moléculas do solvente. O resultado final, que ainda tem um errinho e precisou ser corrigido alguns anos depois por um aluno de Einstein, é dado por

$$\eta^* = \eta(1 + \phi) \quad (1)$$

onde η^* é a viscosidade efetiva, η é a viscosidade do solvente puro, e ϕ é a fração do volume total ocupado pelas partículas do soluto. Supondo que o soluto seja constituído por partículas esféricas de raio a , a fração de volume é dada por

$$\phi = \frac{4}{3} \pi a^3 N_s \frac{1}{V}, \quad (2)$$

onde N_s é o número de moléculas do soluto e V é o volume total da solução. Utilizando a densidade de massa, ρ , e a massa molar do soluto, m , que são grandezas experimentalmente acessíveis, temos

$$N_s = \frac{\rho V}{m} N_A, \quad (3)$$

onde N_A é o número de Avogadro. A partir dessas expressões, podemos escrever a relação

$$\frac{4}{3} \pi a^3 \frac{\rho N_A}{m} = \frac{\eta^*}{\eta} - 1. \quad (4)$$

Já que as viscosidades podem ser medidas, que a densidade de massa e a massa molar do soluto são conhecidas, aparecem como incógnitas o raio a das partículas do soluto e o número de Avogadro N_A . Na parte final da tese, Einstein recorre a um argumento engenhoso, deduzido de forma alternativa no artigo sobre o movimento browniano, a fim de obter uma segunda relação entre a e N_A . Vamos discutir esse argumento de Einstein.

A idéia engenhosa consiste em considerar uma força K (na direção do eixo x) atuando sobre as partículas grandes da solução (as moléculas de açúcar são muito maiores do que as moléculas de água), contidas em um volume elementar de comprimento Δx e seção transversal ΔS . Para esferas rígidas de raio a e velocidade v , mergulhadas num fluido com viscosidade η , essa força deve ser dada pela lei (de atrito viscoso) de Stokes,

$$K = 6\pi \eta a v, \quad (5)$$

de acordo com o texto de mecânica de Kirchhoff, que Einstein estudou durante os seus anos de formação em Zurique (e que é a única referência citada no primeiro trabalho sobre a teoria do movimento browniano!) Mas as partículas se difundem pelo fluido devido ao gradiente de pressão. Então, nesse volume elementar, estariam sujeitas a uma força por unidade de volume, ao longo do mesmo eixo x , dada por

$$\frac{\partial p}{\partial x} = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{p(x+\Delta x) - p(x)}{\Delta x}. \quad (6)$$

Podemos agora escrever uma equação de balanço entre essas duas forças,

$$K = - \frac{m}{\rho N_A} \frac{\partial p}{\partial x} = 6\pi \eta a v, \quad (7)$$

onde ρ é a densidade de massa e m é a massa molar do soluto. Obtemos assim uma expressão para a velocidade v das partículas, que nos remete ao fluxo ao longo do eixo x (quantidade de massa das partículas atravessando a seção de área ΔS durante o intervalo de tempo Δt),

$$J = \rho v = - \frac{m}{6\pi \eta a N_A} \frac{\partial p}{\partial x}. \quad (8)$$

Utilizando a forma (ideal) da pressão osmótica,

$$p = \frac{nRT}{V} = \frac{RT\rho}{m}, \quad (9)$$

que Einstein justificava através de

argumentos de física estatística para um sistema de partículas não interagentes, temos

$$J = -\frac{RT}{6\pi\eta a N_A} \frac{\partial p}{\partial x} = -D \frac{\partial p}{\partial x}, \quad (10)$$

de onde vem

$$D = \frac{RT}{6\pi\eta a N_A}, \quad (11)$$

que é uma das expressões conhecidas de Einstein, relacionando o coeficiente de difusão D , experimentalmente acessível, com a temperatura e a viscosidade do fluido. Temos então duas relações independentes para a determinação do raio a das moléculas e do número de Avogadro N_A .

A partir das expressões (4) e (11), com os dados disponíveis na época para soluções de açúcar em água, Einstein obteve $N_A = 2,1 \times 10^{23}$ (partículas por mol) e $a = 9,9 \times 10^{-8}$ cm, concluindo que “o valor encontrado para N_A apresenta uma concordância satisfatória, em ordem de magnitude, com os valores encontrados para essa grandeza por outros métodos”. Mais tarde, com dados experimentais um pouco melhores, o valor do número de Avogadro foi modificado para $N_A = 3,3 \times 10^{23}$. Na época, diversos trabalhos dessa mesma natureza, produzindo estimativas para o número de Avogadro e as dimensões moleculares, foram aos poucos impondo a realidade de átomos e moléculas. Graças à concordância dos valores obtidos com base em técnicas e idéias distintas, as resistências ao atomismo foram sendo vencidas [3].

O trabalho sobre as leis que governam o movimento browniano e a sua brilhante confirmação experimental por Perrin e colaboradores alguns anos depois foram decisivos para a aceitação da realidade de átomos e moléculas [5]. Em dois artigos anteriores a 1905, Einstein já tinha utilizado a definição estatística de entropia, que ele chamava “princípio de Boltzmann”, para estudar as flutuações de energia de um sistema em contato térmico com outro sistema muito maior (com um reservatório térmico, na linguagem moderna). A energia do sistema de interesse flutua em torno de um valor médio, que pode ser identificado com a energia interna termodinâmica. Sem conhecimento de trabalhos anteriores de Gibbs, Einstein mostrou que o valor

médio do desvio quadrático da energia depende do número de partículas microscópicas; no caso de um fluido, o desvio relativo torna-se absurdamente pequeno, sem nenhuma chance de ser observado. No movimento browniano, no entanto, Einstein vislumbrava uma oportunidade de observar flutuações dessa mesma natureza. Nesse fenômeno, partículas macroscopicamente pequenas em suspensão, mas muito maiores que as moléculas do fluido puro, estão descrevendo um movimento incessante, errático, de vai-e-vem, que podia ser observado (e poderia ser medido) nos ultramicroscópios da época. Esse comportamento foi caracterizado pelo botânico escocês Robert Brown, na primeira metade do século XIX, que observou o movimento incessante de partículas de pólen dissolvidas em água. O mesmo tipo de movimento também foi observado em partículas inorgânicas de cinza, convencendo Brown sobre a natureza física do fenômeno. Ao contrário das flutuações invisíveis das moléculas de um gás, no movimento browniano tornam-se visíveis no microscópio as flutuações das partículas bem maiores em suspensão, incessantemente bombardeadas pelas partículas microscopicamente menores do solvente fluido.

Na introdução do seu artigo de 1905, Einstein escreve que “corpos de tamanho visível ao microscópio, e que estão em suspensão em um líquido, devem executar, como consequência dos movimentos térmicos moleculares, movimentos de tal magnitude que podem ser facilmente observáveis com a utilização de um microscópio”. Nesse primeiro artigo, Einstein dispõe de poucos dados experimentais e ainda tem dúvidas, que seriam depois superadas, sobre a real aplicação da sua teoria ao “movimento molecular browniano” [1]. Os argumentos de Einstein baseiam-se na semelhança entre o comportamento de soluções e de suspensões diluídas. Os cálculos da tese, para uma solução (diluída) de açúcar em água, são transpostos para as partículas brownianas em suspensão (em particular, a relação entre o coeficiente de difusão e a viscosidade). Além disso, antecipando-se às teorias modernas de cadeias markovianas, Einstein

apresenta uma dedução probabilística da equação da difusão e obtém uma expressão para o “deslocamento característico” das partículas em suspensão.

A equação da difusão, conhecida desde o início do século XIX, é usualmente obtida a partir da equação de continuidade, ou equação diferencial para a conservação da massa, dada por

$$-\frac{\partial \rho}{\partial t} = \vec{\nabla} \cdot \vec{J}, \quad (12)$$

com a suposição adicional de que o fluxo \vec{J} seja linearmente dependente do gradiente da densidade, isto é, que $\vec{J} = -D \vec{\nabla} \rho$, onde D é o coeficiente de difusão. Temos assim a equação da difusão,

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = D \vec{\nabla}^2 \rho, \quad (13)$$

cujas versão unidimensional, ao longo do eixo x , é dada por

$$\frac{\partial \rho(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 \rho(x, t)}{\partial x^2}. \quad (14)$$

A dedução probabilística de Einstein parte da idéia de que as partículas estejam executando movimentos independentes, e de que os movimentos da mesma partícula em diferentes intervalos de tempo também sejam processos mutuamente independentes (em intervalos de tempo pequenos, mas suficientemente grandes para dar margem a observações). Vamos supor que uma partícula em suspensão tenha uma certa probabilidade de realizar um deslocamento Δ , que pode ser positivo ou negativo, para a direita ou para a esquerda, durante um intervalo de tempo τ . De forma um pouco mais precisa, seja $p(\Delta)d\Delta$ a probabilidade da partícula se deslocar entre Δ e $\Delta + d\Delta$ no intervalo de tempo τ . A densidade de probabilidade deve ser simétrica,

$$p(\Delta) = p(-\Delta), \quad (15)$$

e normalizada,

$$\int_{-\infty}^{+\infty} p(\Delta)d\Delta = 1. \quad (16)$$

Então, por “puro bom senso”, se $n = n(x, t)$ for o número de partículas por unidade de volume no instante de tempo t , devemos ter a relação probabilística

$$n(x, t + \tau) = \int_{-\infty}^{+\infty} n(x + \Delta, t)p(\Delta)d\Delta. \quad (17)$$

Como τ e Δ são macroscopicamente pequenos, podemos escrever as

expansões

$$n(x, t + \tau) = n(x, t) + \frac{\partial n}{\partial t} \tau + \dots \quad (18)$$

e

$$n(x + \Delta, t) = n(x, t) + \frac{\partial n}{\partial x} \Delta + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} \Delta^2 + \dots \quad (19)$$

Vamos agora inserir essas expansões na Eq. (17). Levando em conta as propriedades de $p(\Delta)$, e retendo apenas termos de ordem dominante, obtemos a equação da difusão,

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} \quad (20)$$

com o coeficiente de difusão dado por

$$D = \frac{1}{2\tau} \int_{-\infty}^{+\infty} \Delta^2 p(\Delta) d\Delta \quad (21)$$

Então,

$$\langle \Delta^2 \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \Delta^2 p(\Delta) d\Delta = 2D\tau \quad (22)$$

mostrando que o desvio quadrático médio do deslocamento é proporcional ao coeficiente de difusão.

Nesse ponto Einstein argumenta que os movimentos das diversas partículas são independentes e que, portanto, a origem das coordenadas não deve ter nenhum significado. Então, a função $n(x, t)$, devidamente normalizada,

$$\int_{-\infty}^{+\infty} n(x, t) dx = N_0 \quad (23)$$

representa a densidade de partículas cujas posições sofreram um acréscimo x entre o instante inicial e o instante de tempo t . Einstein também aponta que a solução da equação da difusão (20) é dada pela forma gaussiana

$$n(x, t) = \frac{N_0}{\sqrt{4\pi Dt}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}} \quad (24)$$

Então, com essa interpretação de $n(x, t)$, obtemos o deslocamento quadrático médio,

$$\langle x^2 \rangle = \frac{1}{N_0} \int_{-\infty}^{+\infty} x^2 n(x, t) dx = 2Dt = \frac{RT}{3\pi\eta a N_A} t \quad (25)$$

que é uma das mais celebradas expressões de Einstein, fornecendo indicação precisa sobre as grandezas a serem medidas experimentalmente. O deslocamento característico, dado por $\sqrt{\langle x^2 \rangle}$, cresce com \sqrt{t} , afastando-se das formas balísticas usuais, pois os deslocamentos individuais são aleatórios, “podendo ocorrer tanto para a direita quanto para

a esquerda”. Para partículas de um micron de diâmetro, em suspensão na água a temperatura ambiente, Einstein estimou um deslocamento característico da ordem de 6 microns em um minuto (ou seja, valores perfeitamente passíveis de observação).

Há uma conexão direta entre esse raciocínio probabilístico de Einstein e o problema do passeio aleatório em uma dimensão, usualmente explorado nos textos modernos de física estatística [7],[8]. Vamos considerar um caminhante que se desloca ao longo do eixo x , em intervalos de tempo iguais, dando passos de comprimento aleatório. O j -ésimo passo tem comprimento Δ_j , ocorrendo com probabilidade $p(\Delta_j) d\Delta_j$, em que a distribuição $p(\Delta_j)$ é simétrica e normalizada (Eqs. 15 e 16). No instante de tempo $t = N\tau$ (isto é, depois de N passos), o caminhante deve estar na posição $x = \sum_{j=1}^N \Delta_j$. Como os passos são independentes e $\langle \Delta_j \rangle = 0$, o valor médio do deslocamento é nulo, $\langle x \rangle = 0$, mas o valor quadrático médio é proporcional ao número de passos, $\langle x^2 \rangle = N \langle \Delta^2 \rangle = (t/\tau) \langle \Delta^2 \rangle$. Utilizando a expressão $\langle \Delta^2 \rangle = 2D\tau$, dada por (22), recuperamos o resultado famoso de Einstein, $\langle x^2 \rangle = 2Dt$.

Foi muito importante que Einstein indicasse claramente a grandeza que deveria ser medida nas investigações sobre o movimento browniano (isto é, distâncias ao invés de velocidades). As experiências de Perrin e colaboradores [5] consistiram em registrar a observação, no microscópio, do movimento de um conjunto grande de partículas em suspensão, cuja forma esférica podia ser muito bem controlada. Nas suspensões utilizadas, essas experiências verificaram o comportamento ideal da pressão osmótica e a lei de força de Stokes, ingredientes importantes da teoria de Einstein. Além disso, produziram nova estimativa para o número de Avogadro. O sucesso dos trabalhos de Perrin foi notável. Os valores obtidos e a concordância com a teoria de Einstein representaram contribuição significativa para a aceitação geral do atomismo.

Uma equação diferencial para o movimento browniano foi escrita por Langevin [6] em 1908, recuperando a relação de Einstein e fazendo contacto com trabalhos paralelos de Smolu-

chowski. A moderna equação diferencial estocástica associada à “dinâmica de Langevin” tem sido fartamente utilizada a fim de introduzir um comportamento dinâmico no contexto de sistemas estatísticos clássicos [7],[8]. Há um número crescente de aplicações contemporâneas, em vários problemas em que as flutuações desempenham papel relevante. Um mecanismo de Langevin, na presença de potencial adequado, foi proposto para explicar o funcionamento dos motores moleculares, reponsáveis pelo metabolismo biológico. Torna-se irônico que durante boa parte do século XX a interpretação estatística da física clássica, cabalmente confirmada pela teoria do movimento browniano, tenha ficado em segundo plano frente ao sucesso da física estatística quântica. Nesse início de século, no entanto, as aplicações e a ubiquidade das flutuações estatísticas e dos seus efeitos, particularmente em problemas de biologia ou da “física da matéria mole”, incluindo colóides, suspensões, misturas liotrópicas, polímeros, espumas, materias granulares, estão dando vida nova às aplicações da teoria do movimento browniano.

Referências

- [1] J. Stachel, *O Ano Miraculoso de Albert Einstein: Cinco Artigos que Mudaram a Face da Física* (Editora UFRJ, Rio de Janeiro, 2001), tradução de A.C. Tort. Este livro contém os quatro artigos originais de 1905 e a tese de Einstein.
- [2] A. Einstein, *Investigations on the Theory of the Brownian Movement* (Dover Publications, New York, 1956), texto editado, com notas, por R. Fürth.
- [3] A. Pais, *Sutil é o Senhor ... A ciência e a vida de Albert Einstein* (Editora Nova Fronteira, Rio de Janeiro, 1995). Excelente biografia científica de Einstein.
- [4] L. Tisza, *Generalized Thermodynamics* (The MIT Press, Boston, 1966), ver especialmente os capítulos 1 e 2.
- [5] J. Perrin, *Les Atomes* (Flammarion, Paris, 1991), publicado a partir do texto original de 1913, com uma introdução de Pierre-Gilles de Gennes.
- [6] P. Langevin, Sur la théorie du mouvement brownian. *Comptes Rendues Acad. Sci.* **146**, 530 (1908).
- [7] S.R.A. Salinas, *Introdução à Física Estatística* (EDUSP, São Paulo, 1997), ver o capítulo 16.
- [8] T. Tomé e M.J. de Oliveira, *Dinâmica Estocástica e Irreversibilidade* (EDUSP, São Paulo, 2001).