Revista Brasileira de Ensino de Física, v. 27, n. 2, p. 263 - 269, (2005)
www.sbfisica.org.br

História da Física

Einstein e a teoria do movimento browniano

(Einstein and the theory of the Brownian movement)

Silvio R.A. Salinas[1]

Intituto de Física, Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, Brasil
Recebido em 23/5/2005; Aceito em 31/5/2005

Apresentamos os principais ingredientes da teoria de Einstein para o movimento browniano, procurando manter fidelidade às idéias dos trabalhos de 1905. Através do balanço entre o atrito viscoso e a pressão osmótica, obtemos o coeficiente de difusão das partículas brownianas no meio fluido. Apresentamos em seguida a dedução estatística de Einstein da equação da difusão, que conduz à famosa expressão para o desvio quadrático médio das posições das partículas em suspensão, cabalmente verificada pelas experiências de Perrin. Seguindo os passos do trabalho original de 1908, apresentamos também a teoria muito mais simples de Langevin, que é usualmente discutida nos textos modernos de física estatística.
Palavras-chave: movimento browniano, difusão, equação de Langevin.

We try to follow the ideas of the original works of 1905 in order to present the main ingredients of Einstein´s theory of the Brownian movement. Using the competition between viscous friction and osmotic pressure, we obtain the diffusion coefficient of the Brownian particles in a fluid. We then present Einstein´s statistical deduction of the diffusion equation, leading to the well-known expression of the mean-square deviation of the positions of the Brownian particles, which was duly confirmed by Perrin´s experiments. According to the original work of 1908, we also present the much simpler theory of Langevin, which is usually discussed in modern textbooks of statistical physics.
Keywords: Brownian movement, diffusion, Langevin equation.

1. Introdução

O ano miraculoso de 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, eqüivalente ao número de moléculas num mol de uma substância. Todos os trabalhos de 1905 compartilham a engenhosidade característica de Einstein, que é sempre ancorada 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, e a termodinâmica, que se referia ao calor e a variáveis macroscópicas, como a temperatura ou a pressão de um gás. As leis da termodinâmica, que impressionavam Einstein pela sua generalidade, foram resumidas por Clausius: "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". No século XIX foi aos poucos sendo abandonada a idéia do calórico, percebendo-se 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

[1]Salinas. E-mail: ssalinas@if.usp.br.

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 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 as leis da mecânica. A pressão do gás é causada pelo impacto das partículas 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 Boltzmann em Viena [5], que Einstein estudou durante o seu período de formação, consistia na tentativa de obter a forma e o comportamento da função entropia no contexto desse modelo de um gás de partículas, que obedecia as leis da mecânica clássica, e que deveria ser 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. Com os recursos da época, mesmo se existissem, os átomos certamente 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 (Ostwald e Mach, por exemplo, com enorme influência na física alemã), 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 (partículas 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 mais tarde precisou ser ligeiramente corrigido, é dado por

$$\eta^* = \eta\,(1+\phi)\,, \tag{1}$$

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 [6]. Utilizando a densidade de massa, ρ, e a massa molar do soluto, m, que são grandezas experimentalmente acessíveis, temos

$$\phi = \frac{4}{3}\pi a^3 \frac{\rho N_A}{m} = \frac{\eta^*}{\eta} - 1, \tag{2}$$

onde a é o raio das partículas (esféricas) do soluto. Já que as viscosidades podem ser medidas, aparecem como incógnitas o raio a das partículas do soluto e o número de Avogadro N_A. Na segunda parte 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. Na seção 2, discutimos esse problema. O resultado final é uma das expressões conhecidas de Einstein, precursora dos teoremas de flutuação-dissipação, relacionando o coeficiente de difusão D com a temperatura e a viscosidade do fluido,

$$D = \frac{RT}{6\pi a \eta N_A}. \tag{3}$$

A partir das expressões (2) e (3), 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 $N_A = 3,3\times 10^{23}$. A realidade de átomos e moléculas foi sendo imposta por resultados desse tipo. Graças à concordância de valores obtidos por pesquisadores diferentes, com estimativas independentes, baseadas em técnicas e idéias distintas, as resistências ao atomismo foram aos poucos 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 [7]. Em trabalhos anteriores a 1905 [8],[9], Einstein já tinha utilizado a definição estatística de entropia, que ele chamava "princípo 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 dos trabalhos anteriores de Gibbs [10], 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 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.

A teoria de Einstein do movimento browniano é baseada na semelhança entre o comportamento de soluções e suspensões diluídas, na relação entre o coeficiente de difusão e a viscosidade, que já havia sido obtida na tese de doutoramento, e numa dedução probabilística da equação da difusão, antecipando-se às teorias modernas de cadeias markovianas. Através desse raciocínio probabilístico, que vamos discutir na seção 2, Einstein obtém a celebrada expressão do percurso quadrático médio no movimento browniano,

$$\left\langle x^2 \right\rangle = 2Dt = \frac{RT}{3\pi N_A a\eta} t, \tag{4}$$

em que $\left\langle x^2 \right\rangle$ e o tempo t podem ser medidos (conhecendo-se T, η e a, é possível determinar o número de Avogadro N_A). Foi importante que Einstein indicasse claramente a grandeza que deveria ser medida (isto é, distâncias ao invés de velocidades). As experiências de Perrin e colaboradores 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 Perin foi notável [7]. 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 [11] em 1908, recuperando a relação de Einstein e fazendo contacto com trabalhos paralelos de Smoluchowski. 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, como o modelo de Ising, que não possuem nenhuma dinâmica intrínseca [12][13]. A dinâmica de Langevin é a possibilidade mais simples na presença de flutuações estocásticas. Há um número crescente de aplicações contemporâneas, em vários problemas de física, química ou biologia, 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 [14].

Na seção 2 nós apresentamos os principais ingredientes da teoria de Einstein sobre o movimento browniano. Procuramos manter fidelidade às idéias engenhosas dos trabalhos originais. Na seção 3 apresentamos a teoria de Langevin, “infiniment plus simple”, de fato muito mais simples e direta, e que por isso mesmo acabou sendo preferida pelos textos de física estatística. As conclusões são registradas na seção 4. 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 (por exemplo, na física da “matéria mole” ou no domínio das nanotecnologias) devem dar vida nova à teoria do movimento browniano.

2. A teoria do movimento browniano

Na introdução do 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. É possível que os movimentos a serem aqui discutidos sejam idênticos ao assim chamado “movimento molecular browniano”; entretanto, os dados que tenho disponíveis sobre este último são tão imprecisos que eu não poderia formar uma opinião a respeito.” [1] Nas seções iniciais desse artigo, Einstein utiliza argumentos de física estatística (isto é, da teoria cinético-molecular do calor) para mostrar que, em situações de grande diluição, a pressão osmótica das suspensões diluídas de partículas maiores tem o mesmo tipo de comportamento ideal das moléculas de uma solução diluída (como já tinha sido bem caracterizado pelos químicos). Não há surpresas nesses cálculos de física estatística, ainda embrionários, para um sistema de partículas não interagentes. Em seguida, Einstein deduz novamente a relação entre difusão e viscosidade. Vamos rever esta dedução, seguindo os argumentos da tese de doutoramento.

A idéia engenhosa consiste em considerar uma força K (na direção do eixo x) atuando sobre as partículas grandes da solução (ou suspensão), contidas num 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,

$$K = 6\pi\eta a v. \tag{5}$$

Nesse ponto Einstein reporta-se ao texto de mecânica de Kirchhoff, única referência citada no primeiro trabalho sobre o movimento browniano, que foi certamente estudado durante os seus anos de formação em Zurique. 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 eixo, dada por

$$\frac{\partial p}{\partial x} = \lim_{\Delta x \to 0} \frac{p\,(x+\Delta x) - p\,(x)}{\Delta x}. \tag{6}$$

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

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

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),

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

Utilizando a forma (ideal) da pressão osmótica,

$$p = \frac{nRT}{V} = \frac{RT\rho}{m}, \tag{9}$$

temos

$$J = -\frac{RT}{6\pi\eta a N_A}\frac{\partial \rho}{\partial x} = -D\frac{\partial \rho}{\partial x}, \tag{10}$$

de onde vem a famosa expressão de Einstein para o coeficiente de difusão,

$$D = \frac{RT}{6\pi a\eta N_A}. \tag{11}$$

Vamos agora lembrar que a equação da difusão, conhecida desde o início do século XIX, é usualmente obtida a partir da equação diferencial para a conservação da massa,

$$-\frac{\partial \rho}{\partial t} = \overrightarrow{\nabla} \cdot \overrightarrow{J}, \tag{12}$$

com a suposição adicional de uma dependência linear do fluxo com o gradiente de concentração, $\overrightarrow{J} = -D\overrightarrow{\nabla}\rho$, onde D é o coeficiente de difusão. Temos assim a equação da difusão,

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = D\overrightarrow{\nabla}^2\rho, \tag{13}$$

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

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

Einstein propõe nova dedução dessa equação, de caráter probabilístico, antecipando a relação de Chapman-Kolmogorov e as teorias modernas de cadeias markovianas [3]. A idéia consiste em supor que as partículas executem movimentos independentes e 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). Seja $p\,(\Delta)\,d\Delta$ a probabilidade de uma partícula em suspensão sofrer um deslocamento entre Δ e $\Delta + d\Delta$ num intervalo de tempo τ. Essa densidade de probabilidade deve ser simétrica,

$$p\,(\Delta) = p\,(-\Delta)\,, \tag{15}$$

e normalizada,

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

Então, se $n = n\,(x,t)$ for o número de partículas por unidade de volume no instante de tempo t, temos a relação probabilística

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

Como τ e Δ devem ser macroscopicamente pequenos, podemos escrever as expansões

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

e

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

Inserindo 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,

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D\frac{\partial^2 n}{\partial x^2}, \tag{20}$$

com o coeficiente de difusão dado por

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

Portanto, o desvio quadrático médio dos deslocamentos,

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

é proporcional ao coeficiente de difusão, comportando-se linearmente com o tempo. Essa equação já representa uma primeira forma das conhecidas relações de flutuação-dissipação [15].

Nesse ponto Einstein argumenta que os movimentos das diversas partículas são independentes e que, portanto, a origem das coordenadas não deve ter nenhum significado. Portanto, 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 tempo t. Einstein também aponta que a solução da equação de difusão (20), com condições iniciais apropriadas, é dada pela forma gaussiana

$$n(x,t) = \frac{N_0}{\sqrt{4\pi Dt}} \exp\left[-\frac{x^2}{4Dt}\right]. \quad (24)$$

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

$$\left\langle x^2 \right\rangle = 2Dt = \frac{RT}{3\pi N_A a\eta} t, \quad (25)$$

que é uma das mais celebradas expressões de Einstein, fornecendo indicação precisa sobre as grandezas a serem medidas experimentalmente. O deslocamento característico 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 mícron de diâmetro, em suspensão na água a temperatura ambiente, Einstein estimou um deslocamento característico da ordem de 6 mícrons em um minuto (ou seja, valores perfeitamente passíveis de observação). A dependência com o tempo, $\sqrt{\langle x^2 \rangle} \sim \sqrt{t}$, explica as dificuldades das medidas ingênuas de velocidade.

Nesse raciocínio probabilístico de Einstein percebe-se a conexão com o problema do passeio aleatório em uma dimensão, que costuma ser explorado nos textos modernos de física estatística [12], [13]. 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 $p(\Delta_j)\, d\Delta_j$, com um distribuição $p(\Delta_j)$ 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

$$x = \sum_{j=1}^{N} \Delta_j. \quad (26)$$

Como os passos são independentes, é fácil mostrar que

$$\langle x \rangle = \sum_{j=1}^{N} \langle \Delta_j \rangle = 0 \quad (27)$$

e

$$\left\langle x^2 \right\rangle = \sum_{j=1}^{N} \left\langle \Delta_j^2 \right\rangle + \sum_{j\neq k=1}^{N} \langle \Delta_j \rangle \langle \Delta_k \rangle = N \left\langle \Delta^2 \right\rangle = t\frac{1}{\tau} \left\langle \Delta^2 \right\rangle. \quad (28)$$

Utilizando a expressão $\left\langle \Delta^2 \right\rangle = 2D\tau$, dada pela Eq. (22), recuperamos o resultado famoso de Einstein, $\left\langle x^2 \right\rangle = 2Dt$. Nos textos introdutórios de física estatística, também se mostra que no limite de tempos grandes ($N \to \infty$), de acordo com o "teorema central do limite", a distribuição de percursos do caminhante aleatório tende a uma função gaussiana, como foi encontrado por Einstein.

3. A teoria de Langevin

Em 1908, citando os trabalhos de Einstein e Smoluchowski, Langevin publica uma demostração "infinement plus simple" dos resultados obtidos por Einstein [11]. O primeiro passo consiste em escrever uma equação diferencial para o movimento de uma partícula em suspensão, incluindo a força de Stokes, de caráter macroscópico, deduzida no contexto da mecânica dos fluidos, e uma força complementar F_a, "indiferentemente positiva ou negativa", destinada a "manter a agitação da partícula, e em cuja ausência a força de atrito viscoso acabaria conduzindo ao repouso". Essa força aleatória, de caráter microscópico, é atribuída ao bombardeio contínuo das partículas em suspensão pelas moléculas do fluido.

Para uma partícula esférica de massa M e raio a temos a equação de movimento

$$M\frac{d^2x}{dt^2} = -6\pi\eta a\frac{dx}{dt} + F_a. \quad (29)$$

Multiplicando os dois lados por x e fazendo uma pequena manipulação algébrica, temos

$$\frac{M}{2}\frac{d^2}{dt^2}\left(x^2\right) - M\left(\frac{dx}{dt}\right)^2 = -3\pi\eta a\frac{d}{dt}\left(x^2\right) + xF_a. \quad (30)$$

A média sobre as partículas em suspensão deve levar em conta o teorema da equipartição da energia, associado ao comportamento de um gás perfeito,

$$\left\langle \frac{1}{2}M\left(\frac{dx}{dt}\right)^2 \right\rangle = \frac{1}{2}\frac{R}{N_A}T. \quad (31)$$

Além disso, vamos supor que

$$\langle xF_a \rangle = 0, \tag{32}$$

devido ao caráter da força F_a, "indifentemente positiva ou negativa", como dizia Langevin. Então temos

$$\frac{M}{2}\frac{d^2}{dt^2}\left\langle x^2\right\rangle - \frac{R}{N_A}T = -3\pi\eta a\frac{d}{dt}\left\langle x^2\right\rangle, \tag{33}$$

de onde vem que

$$\frac{d}{dt}\left\langle x^2\right\rangle = \frac{RT}{3\pi\eta a N_A} + C\exp\left[-\frac{6\pi\eta a}{M}t\right], \tag{34}$$

onde C é uma constante.

Para tempos suficientemente longos, o termo exponencial vai a zero,

$$\frac{d}{dt}\left\langle x^2\right\rangle \to \frac{RT}{3\pi\eta a N_A}, \tag{35}$$

e nós recuperamos o resultado de Einstein,

$$\left\langle x^2\right\rangle - \left\langle x_0^2\right\rangle = \frac{RT}{3\pi\eta a N_A}t. \tag{36}$$

Na versão moderna da teoria de Langevin [12], [13], a força F_a é uma variável aleatória, de média nula e covariância associada a uma função δ de Dirac. Vamos então escrever a "equação diferencial estocástica",

$$M\frac{dv}{dt} = -\gamma v + F_a(t), \tag{37}$$

com $\gamma = 6\pi\eta a$, $\langle F_a(t)\rangle = 0$, e

$$\langle F_a(t)\, F_a(t')\rangle = A\delta(t-t'), \tag{38}$$

onde o parâmetro A vai ser determinado através da aplicação do teorema da equipartição. É fácil verificar que a solução da Eq. (37) é dada por

$$v(t) = v_0\exp\left(-\frac{\gamma t}{M}\right) + \exp\left(-\frac{\gamma t}{M}\right) \int_0^t \exp\left(\frac{\gamma t'}{M}\right)\frac{1}{M}F_a(t')\,dt'. \tag{39}$$

Portanto,

$$\langle v(t)\rangle = v_0\exp\left(-\frac{\gamma t}{M}\right) \to 0, \tag{40}$$

para tempos suficientemente longos. Fazendo $v_0 = 0$ para simplificar as equações, temos

$$\begin{aligned}\left\langle [v(t)]^2\right\rangle &= \frac{\exp(-2\gamma t/M)}{M^2}\int_0^t dt_1\int_0^t dt_2 \\ &\quad \exp\left[\gamma(t_1+t_2)/M\right] A\delta(t_1-t_2) = \\ &= \frac{A}{2M\gamma}\left[1-\exp\left(-\frac{2\gamma t}{M}\right)\right] \to \frac{A}{2M\gamma}.\end{aligned} \tag{41}$$

Então, a partir do teorema da equipartição, $\left\langle M[v(t)]^2/2\right\rangle = k_BT/2$, onde k_B é a constante de Boltzmann, temos

$$A = 2\gamma k_B T. \tag{42}$$

Embora não seja difícil encontrar a expressão exata para $x(t)$, vamos simplificar a equação de Langevin, descartanto o termo de inércia (pois M é "grande"). Assim temos

$$\frac{dx}{dt} = \frac{1}{\gamma}F_a(t), \tag{43}$$

que lembra a equação de balanço de Einstein entre as forças difusiva e de Stokes. Portanto,

$$x(t) = x_0 + \frac{1}{\gamma}\int_0^t F_a(t')\,dt', \tag{44}$$

de onde obtemos $\langle x(t)\rangle = x_0$. Com $x_0 = 0$, temos o deslocamento quadrático médio,

$$\begin{aligned}\left\langle [x(t)]^2\right\rangle &= \frac{1}{\gamma^2}\int_0^t dt_1\int_0^t dt_2\,\langle F_a(t_1)\,F_a(t_2)\rangle \\ &= \frac{A}{\gamma^2}t.\end{aligned} \tag{45}$$

Portanto,

$$\left\langle [x(t)]^2\right\rangle = 2Dt = \frac{RT}{3\pi\eta a N_A}t, \tag{46}$$

recuperando novamente a fórmula famosa de Einstein.

Em termos mais gerais, é interessante escrever a equação de Langevin na forma

$$\frac{dp}{dt} = -\gamma\frac{\partial\mathcal{H}}{\partial p} + \eta(t), \tag{47}$$

onde p é uma coordenada de momento, $\mathcal{H}$ é um hamiltoniano de grão grosso conveniente ($\mathcal{H} = p^2/2M$ no caso de partículas de massa M em suspensão) e $\eta(t)$ é uma força aleatória com média nula, $\langle\eta(t)\rangle = 0$, e covariância $\langle\eta(t_1)\,\eta(t_2)\rangle = 2\gamma k_BT\delta(t_1-t_2)$. Nessa formulação a "partícula browniana", com existência real, é substituída por alguma propriedade coletiva do sistema de interesse. A dinâmica de Langevin para um sistema associado a um hamiltoniano de grão grosso dependente de um campo do tipo $\phi(x,t)$ é dada pelo conjunto de equações diferenciais estocásticas [16]

$$\frac{\partial\phi}{\partial t} = -\gamma\frac{\delta\mathcal{H}}{\delta\phi} + \eta(x,t), \tag{48}$$

onde $\delta\mathcal{H}/\delta\phi$ é a derivada funcional do hamiltoniano em relação ao campo ϕ, $\langle\eta(x,t)\rangle = 0$ e $\langle\eta(x_1,t_1)\,\eta(x_2,t_2)\rangle = 2\gamma k_BT\delta(t_1-t_2)\,\delta(x_1-x_2)$.

4. Conclusões

Procuramos seguir os passos de Einstein, apresentando os argumentos originais dos trabalhos de 1905, com a proposta pioneira de uma teoria do movimento browniano. Einstein percebeu no movimento browniano um excelente laboratório para observar e medir os efeitos das flutuações microscópicos de um sistema físico. A teoria de Einstein, resumida na famosa dependência linear com o tempo de observação do desvio quadrático médio das posições das partículas brownianas, indicou as grandezas que deveriam ser medidas e abriu caminho para a série espetacular de experiências de Jean Perrin e colaboradores.

Mostramos também que os resultados de Einstein podem ser recuperados pela aplicação da teoria moderna, e muito mais simples, proposta por Langevin em 1908. A ubiqüidade das flutuações estatísticas e dos seus efeitos, particularmente em problemas de biologia ou da física da matéria mole, estão dando vida nova às aplicações da teoria do movimento browniano.

Referências

[1] John Stachel, "O ano miraculoso de Albert Einstein: cinco artigos que mudaram a face da física", Editora UFRJ, Rio de Janeiro, 2001 (tradução de Alexandre C. Tort). Esta obra, que contém traduções dos quatro artigos originais de 1905 e da tese de Einstein, foi publicada originalmente em inglês, com o título "Einstein's miraculous year", pela Princeton University Press, New Jersey, em 1998.

[2] Albert Einstein, *Investigations on the Theory of the Brownian Movement* (Dover Publications, New York, 1956), texto editado, com notas, por R. Fürth. A edição original, contendo a tese de doutoramento e o primeiro artigo sobre o movimento browniano, foi publicada em alemão, na Suiça, em 1926.

[3] Abraham 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, publicada originalmente em inglês, pela Oxford University Press, em 1982.

[4] Laszlo Tisza, *Generalized Thermodynamics* (The MIT Press, Boston, 1966). Ver especialmente os capítulos 1 e 2.

[5] Ludwig Boltzmann, *Lectures on Gas Theory* (Dover Publications, New York, 1995). O trabalho original foi publicado em alemão, em duas partes, em Leipzig, em 1896 e 1898, respectivamente. A edição da Dover foi traduzida para o inglês por Stephen G. Brush, que escreveu uma nota muito interessante.

[6] L. Landau e E. Lifchitz, *Mécanique des Fluides* (editora Mir, Moscou, 1967). No segundo capítulo, há um cálculo da viscosidade efetiva na presença de pequenas esferas não interagentes, com a devida referência à versão da tese de Einstein publicada em 1906. Os nossos cursos de Física dão pouca ênfase à mecânica dos fluidos.

[7] Jean Perrin, *Les Atomes* (Flammarion, Paris, 1991). Publicado a partir do texto original de 1913, com uma introdução de Pierre-Gilles de Gennes.

[8] Martin J. Klein, Science **157**, 509 (1967).

[9] Clayton A. Gearhart, Am. J. Phys. **58**, 468 (1990).

[10] Josiah Willard Gibbs, *Elementary Principles in Statistical Mechanics* (Scribner's, New York, 1902). Há uma edição mais recente da Dover. Em 1911, Einstein publica uma nota nos Annalen para deixar claro que, se tivesse conhecimento desse texto de Gibbs, não teria publicado os seus próprios trabalhos de 1903 e 1904.

[11] Paul Langevin, Comptes Rendues Acad. Sci. (Paris) **146**, 530 (1908). Ver também G. Uhlenbeck e L.S. Ornstein, Phys. Rev. **36**, 823 (1930).

[12] Silvio R.A. Salinas, *Introdução à Física Estatística*" (EDUSP, São Paulo, 1997). Ver o capítulo 16.

[13] Tânia Tomé e Mário J. de Oliveira, *Dinâmica Estocástica e Irreversibilidade* (EDUSP, São Paulo, 2001); Robert Zwanzig, *Nonequilibrium Statistical Mechanics* (Oxford University Press, New York, 2001).

[14] Erwin Frey e Klaus Kroy, cond-mat 0502602 (25 de fevereiro de 2005). Ver também Petter Hänggi, Fabio Marchesoni e Franco Nori, cond-mat/0410033 (10 de novembro de 2004). Textos para uma edição comemorativa sobre Einstein a ser publicada pelos atuais Annalen der Physik.

[15] Ryogo Kubo, Science **233**, 330 (1986).

[16] Ver, por exemplo, P.M. Chaikin e T.C. Lubensky, *Principles of Condensed Matter Physics* (Cambridge University Press, Cambridge, UK, 1995). Ver principalmente o capítulo 7.