

TEORIA DE EINSTEIN DEL MOVIMIENTO BROWNIANO

por

Luis Navarro Veguillas
Departament de Física Teòrica
Universitat de Barcelona

Introducción

Si se observa la relación de conferencias y trabajos dedicados a conmemorar el centenario del nacimiento de Einstein, difícilmente se encontrará alguno en el que se exponga su teoría del movimiento browniano con sus peculiaridades y sus implicaciones. Ello resulta un tanto paradójico. Por ejemplo, en el último volumen aparecido sobre el centenario de Einstein [1], entre los trece trabajos dedicados a condensar su obra científica ninguno hace referencia a su explicación del movimiento browniano; y ni siquiera aparece el tema en el índice de materias. No obstante, en la página 55 del referido volumen, puede leerse el siguiente párrafo que resume una idea generalizada sobre los trabajos de Einstein:

“El año 1905 fue el “annus mirabilis” de Einstein: una fecha para ser colocada junto a la del 1543 (cuando Copérnico publicó “De Revolutionibus Orbium Coelestium”) y 1686 (cuando Newton completó sus “Principia”). Vio aparecer, no sólo su teoría de la relatividad especial (en un trabajo titulado “Sobre la Electrodinámica de los Cuerpos en Movimiento”) sino también la publicación de otros dos grandes trabajos, uno sobre la teoría del movimiento browniano y el otro sobre las propiedades de la luz, introduciendo el concepto fundamental de la física cuántica: la existencia de los “quanta” de energía...”

Incidentalmente, recordemos que el trabajo de Einstein sobre relatividad fue presentado en 1905 en la Universidad de Berna como tesis doctoral y fue rechazado. En cambio un trabajo sobre la determinación de dimensiones moleculares, basado en su teoría del movimiento browniano, constituyó la tesis doctoral que le permitió titularse por la Universidad de Zurich, y que envió a publicar en Agosto de 1905 [2].

La escasa difusión de las colaboraciones de Einstein en torno al movi-

miento browniano resulta aún más incomprensible si se da un cierto peso a las siguientes afirmaciones de Max Born [3]:

“... En mi opinión él (Einstein) habría sido uno de los más grandes físicos teóricos de todos los tiempos incluso aunque no hubiera escrito una sola línea sobre relatividad...”

“... Creo que estas investigaciones de Einstein (sobre el movimiento browniano) han hecho más que ningún otro trabajo para convencer a los físicos de la realidad de los átomos y de las moléculas, de la teoría cinética del calor y del papel fundamental de la probabilidad en las leyes de la naturaleza. Leyendo estos trabajos uno se inclina por creer que en esa época el aspecto estadístico de la física era preponderante en la mente de Einstein...”

“... Einstein obtuvo su célebre ley (la del movimiento browniano) expresando el desplazamiento cuadrático medio para τ en función de magnitudes medibles (temperatura, radio de la partícula, viscosidad del líquido) y del número de moléculas en una molécula gramo (número de Avogadro N). Por su sencillez y claridad este trabajo es un clásico de nuestra ciencia...”

¿Cuál puede ser entonces la explicación que haga compatible el reconocimiento generalizado de la trascendencia de las investigaciones de Einstein acerca del movimiento browniano y su escasa difusión incluso dentro de las publicaciones dedicadas a glosar su vida y su obra? Quizás la razón estribe precisamente en la claridad y sencillez con que resolvió el problema. Puede pensarse que no dejó nada importante por hacer. El tema quedó zanjado y al no proyectarse en problemas frontera actuales no es necesaria su revisión. Sucede, pues, lo contrario que con sus trabajos sobre relatividad y teoría cuántica.

Si estas son las razones para dicha postergación no nos parecen justificadas. Si existen otras las ignoramos. Y decimos que los argumentos precedentes no son apropiados por dos motivos fundamentales, que pasamos a exponer.

En primer lugar porque, aunque Gibbs y Einstein se pueden considerar cofundadores de la mecánica estadística, al desarrollar los aspectos esenciales de la teoría de las colectividades esbozada en los trabajos de Boltzmann y Maxwell [4], son las investigaciones de Einstein en torno al movimiento browniano las que concretan las ideas abstractas sobre colectividades, demostrando, a la vez, la realidad de las moléculas y la corrección de la teoría cinética molecular.

Einstein sentó unas sólidas bases para el desarrollo posterior de la mecánica estadística al mismo tiempo que planteó un problema absolutamente central en cuanto a la fundamentación de la misma: el de la justificación rigurosa de las colectividades y el de la relación existente entre promedios

calculados sobre las mismas y medidas macroscópicas. No creemos necesario resaltar la trascendencia de los métodos de la mecánica estadística, para justificar lo deseable de su correcta fundamentación. En cuanto a la actualidad de estos problemas de fundamentación planteados por la introducción de las colectividades baste decir que hoy se consideran problemas no resueltos. Algo similar a lo que ocurre en mecánica cuántica: existe un formalismo generalmente aceptado y que proporciona buenos resultados experimentales, pero el problema de su adecuada interpretación, en particular en lo que a teoría de la medición se refiere, no se considera satisfactoriamente resuelto.

En otro orden de cosas hay que resaltar que el tratamiento de Einstein del movimiento browniano, en el que, como veremos, las partículas de un fluido se consideran como "baño" en equilibrio cuyas fluctuaciones térmicas son las responsables del movimiento de partículas coloidales sumergidas en él, se considera como el punto de partida de la teoría de los procesos estocásticos [5], de conocida actualidad en diferentes campos, no sólo dentro de la física, sino en otras esferas de naturaleza diferente [6], [7].

La importancia de las investigaciones de Einstein sobre el problema browniano no debe conducir a la idea de que la solución de Einstein es la única conocida hoy en día. Fue la primera rigurosa y ha abierto una vía para el tratamiento de otros problemas diferentes en los que la evolución de una cierta magnitud se entienda como una sucesión de valores instantáneos distribuidos al azar. Pero existen otros posibles estudios mecánico-estadísticos en los cuales se parte de unas bases completamente microscópicas, y por tanto deterministas, contenidas en la ecuación de Liouville. En el caso concreto del movimiento browniano se comienza por dar tratamiento análogo a la partícula browniana y a las del "baño", que sólo se diferencian de las primeras por su tamaño y su masa, imponiéndose posteriormente el carácter macroscópico de la partícula browniana. Una exposición detallada de esta vía microscópica alternativa, para el movimiento browniano, puede encontrarse en [8].

Historia del problema del movimiento browniano

Se puede leer con frecuencia que Robert Brown (1773-1858) describió por primera vez en 1828 el llamado, a partir de entonces, movimiento browniano: al investigar sobre el polen de diferentes plantas observó que sufría una dispersión en gran número de partículas cuando se depositaba en agua. Percibió unos movimientos irregulares, directamente observables al microscopio, asociados a cada "molécula" de polen.

Es necesario aclarar, en primer lugar, el significado que los biólogos, entre ellos R. Brown, daban a la palabra "molécula" en los comienzos del

siglo XIX. Era admitido que todas las plantas y animales desarrollan una cantidad de "moléculas orgánicas" cuya formación en un cierto organismo se regía por alguna regla interna desconocida poseyendo a su vez un movimiento propio. Constituían un material primario asociado a todos los seres vivos y cuya existencia parecía haber sido plenamente confirmada por las observaciones microscópicas.

En este contexto es como hay que situar la aportación de R. Brown: no se trató de observar el movimiento de partículas microscópicas en fluidos (lo cual ya se había hecho en numerosas ocasiones) sino de disociar tales movimientos de su carácter orgánico precedente. Lo que ciertamente Brown comprobó es que tanto la materia orgánica como la inorgánica se puede dividir en corpúsculos microscópicos que sumergidos en fluidos experimentan este curioso movimiento en "zig-zag" [9]. En otras palabras, la relevancia de la aportación de Brown está en dar lugar al planteamiento del movimiento browniano dentro de la Física y fuera de la biología, contra la corriente imperante en la época. (Para un seguimiento más detallado del proceso histórico, así como para una relación bibliográfica sobre el mismo, puede verse el libro de Brush [10]).

El movimiento browniano, una vez catalogado como problema físico, fue poco estudiado durante la primera mitad del siglo XIX. Es en la segunda, tras el desarrollo de la termodinámica y de la teoría cinética de los gases, cuando el movimiento de partículas suspendidas en fluidos adquiere relevancia como muestra de las relaciones entre calor y movimientos moleculares. No obstante, las primeras explicaciones son puramente cualitativas y se basan en supuestos de la antigua teoría del calórico. Para ilustrar la idea que del calor se tenía en aquellos tiempos creemos conveniente entresacar un párrafo de un conocido diccionario científico publicado en 1856 [11]:

"... El calor es el único agente que le afecta (al movimiento molecular); hace que el movimiento sea más rápido. Ello podría ser atribuido a los varios impulsos que cada partícula recibe del calor radiante emitido por aquellas adyacentes. O, como tiene lugar cuando la temperatura es uniforme ¿no podría provenir de la repulsión física entre las moléculas, y al no ser afectado por la gravitación, se podría mover libremente? El efecto del calor sería explicable entonces, porque éste aumenta la repulsión natural de las partículas de la materia, como en la conversión del agua en vapor..."

De acuerdo con estas ideas y con la propia experimentación el físico francés J. Regnauld explicó el movimiento browniano en 1858 con un efecto del calentamiento de ciertas partículas debido a la luz incidente; la transmisión posterior de este calor al resto del fluido originaría corrientes que arrastrarían a las partículas brownianas según trayectorias imprevisibles pero observables.

El matemático alemán Ch. Wiener se basó también en sus experimentaciones para rechazar en 1863 toda causa externa en el movimiento browniano. Estaba convencido de que tanto los átomos materiales como los de éter poseían una energía cinética responsable del calor. Precisamente su explicación concreta del problema se basó en supuestas propiedades de las vibraciones del éter. Aunque la argumentación fue rechazada en 1894 por los trabajos experimentales de M. Badre, Wiener suele pasar por ser el descubridor de que el movimiento browniano se debe exclusivamente al movimiento de las moléculas en el líquido.

A conclusiones parecidas, aunque siempre cualitativas, llegaron también G. Cantoni (1865), para el que el atribuir el movimiento browniano a movimientos moleculares del líquido era una prueba directa de la teoría mecánica del calor; S. Exner (1867), que encontró que la velocidad del movimiento disminuía al crecer el tamaño de las partículas y aumentaba con la intensidad de la luz y con la aportación de calor; J.B. Dancer (1868), que intuía que la explicación definitiva habría de ir por consideraciones del tipo absorción y radiación de calor; etc., [10].

Una novedad radical fue introducida por W.S. Jevons (1870) al asociar el movimiento browniano a fuerzas eléctricas y también con ósmosis, a pesar de las continuas contraargumentaciones de Dancer que consideraba suficientemente probado que el calor era el único responsable del efecto. Jevons llegó a proponer un nuevo nombre: "pedesis", quizás para resaltar, como escribe Brush, que "Brown, después de todo, no fue el primero en ver partículas danzantes bajo el microscopio; fue simplemente un buen publicista". La teoría de Jevons no podía llegar muy lejos en su aspecto cuantitativo, entre otras cosas, porque no existía la teoría de la presión osmótica en soluciones, formulada por J.H. van't Hoff en 1884. Es curioso que Jevons llegó, incluso, a referirse al efecto "pedesis" como un proceso aleatorio que podría ser tratado por teoría de la probabilidad.

En 1877, el físico belga J. Delsaux introduce otra particularidad en su tratamiento del problema: expresa por primera vez la idea de que el movimiento browniano se origina a causa de los impactos de las moléculas del líquido sobre las partículas, pero esta teoría fue rechazada por el botánico alemán K. Nägeh quien, en 1879, publica unos cálculos que le permiten evaluar la velocidad de una partícula browniana en un gas, obteniendo el resultado de 0,002 mm/seg. Aunque es más difícil asignar un valor numérico a la velocidad molecular de los líquidos será menor que la de los gases, con la cual la conclusión final sería aun más fuerte: no habría posibilidad de observación experimental de este "zig-zag" continuo. Por ello Nägeh concluye que la causa del movimiento de la partícula en el fluido no puede estar en movimientos moleculares térmicos sino en otro tipo de fuerzas.

Quizás la última aportación relevante, previa a la de Einstein, sea la de

M. Gouy (1888), sintetizada admirablemente por H. Poincaré que, al mismo tiempo, expone el estado del problema en 1904 en estos términos [12]:

“... El biólogo, armado con su microscopio, hace tiempo que encontró en sus preparaciones movimientos desordenados de partículas en suspensión: éste es el movimiento browniano; pensó, primero, que se trataba de un fenómeno vital, pero pronto vio que los cuerpos inanimados danzaban con no menos ardor que los otros; entonces le pasó el problema a los físicos. Desgraciadamente, los físicos se desinteresaron por esta cuestión; la luz es enfocada para iluminar la preparación microscópica, pensaron ellos; con la luz va el calor; las desigualdades consiguientes de temperatura y las corrientes interiores producen los movimientos de los que hablamos en el líquido.

M. Gouy, sin embargo, analizó el problema más detenidamente y vio, o creyó ver, que la explicación anterior era insostenible, que los movimientos se hacían más vivos cuando las partículas eran más pequeñas, pero que no eran influenciados por la forma de iluminación.

Entonces, si estos movimientos nunca cesan, o más bien renacen continuamente sin colaboración alguna de fuente externa de energía ¿qué debemos pensar? Por supuesto que no hay que renunciar a nuestra creencia en la conservación de la energía, pero vemos ante nuestros ojos como unas veces el movimiento se transforma en calor por fricción y otras como inversamente el calor se transforma en movimiento y esto sin pérdidas puesto que el movimiento permanece indefinidamente. Esto es lo opuesto al principio de Carnot...”.

Entre los trabajos de Gouy y los de Einstein cabe citar una colaboración importante, la de F.M. Exner, quien en 1900 añadió a la creencia ya generalizada de que la velocidad del movimiento decrecía cuando aumentaba el tamaño de las partículas, la hipótesis de que dicha velocidad aumentaba también con la temperatura del fluido [13].

Teoría de Einstein

Al objeto de explicar el movimiento browniano Einstein incorpora en un mismo modelo dos teorías que hasta entonces aparecían como completamente desconexas. Por un lado, de la hidrodinámica utiliza la fórmula que da la fuerza que actúa sobre una esfera que se mueve en el interior de un fluido viscoso y, por otra parte, de la teoría de disoluciones adopta la expresión usual para la presión osmótica. Convenientemente introducidas ambas en un modelo de movimiento aleatorio para la partícula browniana, le permiten obtener su famoso resultado para el desplazamiento cuadrático medio.

Desde luego la motivación de Einstein para investigar este punto no fue la que quizás parezca más plausible a simple vista: resolver un problema crucial ya planteado. El mismo reconoce que lo que realmente perseguía era encontrar algún fenómeno físico susceptible de medidas cuantitativas y para el que las predicciones teóricas de naturaleza atómico-estadística difirieran notablemente de las puramente termodinámicas, proporcionando la oportunidad de un "test" definitivo para la validez de ambas. Así, en su famoso artículo [14], puede leerse al comienzo:

"En este trabajo se demuestra que de acuerdo a la teoría cinético-molecular del calor, los cuerpos de tamaño microscópicamente visible suspendidos en un líquido deben realizar movimientos de tal magnitud que puedan ser observados fácilmente al microscopio, partiendo de los movimientos moleculares del calor. Es posible que los movimientos a discutir aquí sean idénticos con el llamado "movimiento molecular browniano"; sin embargo, la información que poseo en relación al mismo es tan carente de precisión que no puedo formular juicios al respecto..." [15].

Es en su segundo artículo sobre el problema [16], enviado a publicar medio año después del anterior, y que aparece ya en 1906, donde, incluso en el título, Einstein pone de manifiesto que su teoría proporciona la explicación del movimiento browniano. También sus notas autobiográficas incluyen párrafos, como el que transcribimos, que aclaran aún más este extremo [17]:

"... Mi objetivo principal era encontrar hechos que pudieran garantizar tanto como fuera posible la existencia de átomos de tamaño finito definido. En medio de esto descubrí que, de acuerdo con la teoría atómica, debería existir un movimiento de partículas microscópicas en suspensión abierto a la observación, sin saber que observaciones relativas al movimiento browniano eran familiares desde hacía tiempo..."

Con objeto de facilitar la comprensión del trabajo de Einstein, al situarlo en su contexto histórico, vamos a sintetizar previamente dos tópicos bien establecidos dentro de la física del siglo XIX, que resultan de importancia capital por su estrecha vinculación con el movimiento browniano: la teoría cinética y la física de las partículas sumergidas en fluidos.

Puede decirse que Clausius es el fundador de la teoría cinética de los gases al deducir en 1857, no por primera vez sino con hipótesis plausibles y generales, la ley de los gases ideales pero con la innovación de sustituir la velocidad de las partículas (supuesta la misma para todas) por la velocidad cuadrática media de las moléculas. Posteriormente, en 1860, Maxwell dedujo la ley de distribución de velocidades basándose en principios básicos de la teoría de la probabilidad. Puede decirse que este verdadero período

fundacional acabó con Boltzmann que entre 1868 y 1871 generalizó la ley de Maxwell a gases poliatómicos y tuvo en cuenta la posible existencia de fuerzas exteriores. Ello le llevó a introducir la famosa constante que hoy lleva su nombre; también formuló el principio de equipartición y encontró, asimismo, que la distribución hoy conocida como de Maxwell-Boltzmann se conserva con respecto a las colisiones moleculares. En su esencia la teoría cinética de los gases consiste en, a partir de la mecánica de una partícula, deducir propiedades del sistema suponiendo que todas las partes constituyentes son de iguales características. Se hace la hipótesis de que la evolución del sistema viene originada por las colisiones y que las velocidades de las partículas no están correlacionadas.

Parece que el interés de Einstein en cuanto a la teoría cinética estribaba en evitar la restricción que la hacía aplicable sólo a gases; buscaba poder desarrollar una teoría suficientemente general como para estudiar problemas de líquidos, sólidos e incluso de radiación con el patrón que la teoría cinética sugiere para gases. Y el primer paso consistía en poner en evidencia lo que entonces era el punto de partida implícito en la teoría cinética y hoy lo es de la mecánica estadística: todo sistema macroscópico es un agregado de partículas que obedecen las leyes de la mecánica. Esta imagen atomista general implicaba por aquel entonces unas paradojas (hoy satisfactoriamente resueltas teniendo en cuenta el gran número de partículas que integran un sistema macroscópico) que constituían razón suficiente para que, a finales del siglo XIX, físicos relevantes encabezados por Mach y Ostwald cuestionaran la validez de la hipótesis atomista, en aras de una visión puramente termodinámica, o energicista, que, según ellos, proporcionaba toda la información requerida sobre los sistemas y estaba exenta de paradojas y contradicciones.

Hoy resulta evidente, por otro lado, que una explicación correcta del movimiento browniano debe tener en cuenta la física de las partículas que se mueven en el interior de un líquido. Pero al no existir en 1905 una teoría cinético-molecular de líquidos al modo de la de gases, Einstein hubo de acudir al único recurso existente: el tratamiento del líquido como un medio continuo. En particular, la fórmula de Stokes proporcionaba una fórmula suficientemente contrastada para evaluar la resistencia al movimiento de una esfera en un líquido, que dependía del mismo únicamente a través de su viscosidad o fricción interna.

El otro puntal necesario para el tratamiento del movimiento de partículas en fluidos lo constituía la teoría de van't Hoff sobre la presión osmótica en soluciones, sólidamente establecida desde 1884. Precisamente el utilizar en un mismo modelo la fórmula de Stokes (asociada a estructura continua del medio) y la de van't Hoff (basada en teoría cinético-molecular) revela la gran audacia de Einstein al incorporar en su teoría dos atributos entendidos como irreconciliables: el continuo y la discreción. Resulta claro que ya por

esta época Einstein no consideraba incompatibles el discreto microscópico y el continuo macroscópico.

Con este preámbulo histórico estamos en condiciones de ofrecer una versión simplificada de los trabajos de Einstein sobre el movimiento browniano, aunque incorporando aclaraciones posteriores del propio Einstein para una mejor comprensión del trabajo original; todo lo cual, así como notas aclaratorias oportunas y referencias históricas precisas puede encontrarse en la famosa y ya clásica recopilación efectuada por R. Fürth [2].

El razonamiento de Einstein, al que procuraremos ser fieles hasta en la notación empleada para plasmarlo, comienza por suponer Z moléculas gramo de un no electrolito disueltas en un volumen V^* , que forma parte de un líquido de volumen total V . En virtud de la teoría de van't Hoff, si el volumen V^* se separase del solvente puro mediante una membrana semiimpermeable (permeable sólo para el solvente) la presión osmótica sobre esta membrana vendría dada por

$$p V^* = R T Z$$

siendo $\frac{V^*}{Z}$ suficientemente grande, T la temperatura absoluta y R la constante universal de los gases ideales.

Para Einstein una molécula de una sustancia disuelta y una partícula en suspensión se diferencian únicamente por su tamaño y no es plausible pensar, por tanto, que un cierto número de partículas suspendidas produzcan otra presión osmótica que la determinada exclusivamente por el número de moléculas. Teniendo en cuenta que el movimiento irregular de las partículas suspendidas, presumible en virtud de la hipótesis atómica y de la teoría cinético-molecular del calor, pueden hacer perder significado al volumen V^* , Einstein escribe la fórmula anterior así:

$$p = \frac{R T}{V^*} \frac{n}{N} = \frac{R T}{N} \nu \quad (1)$$

donde n indica el número de partículas suspendidas en el volumen V^* , N el número de Avogadro y ν la concentración (número de partículas suspendidas por unidad de volumen).

En el segundo apartado de su famoso trabajo Einstein no hace sino incluir un pequeño cálculo, basado en una formulación mecánico-estadística del problema, para justificar el empleo de la fórmula (1). Con lo que concluye:

“... Queda demostrado mediante este estudio que la existencia de una presión osmótica puede deducirse de la teoría cinético-molecular

del calor; y que en cuanto a presión osmótica se refiere, las moléculas de soluto y las partículas suspendidas son, de acuerdo con esta teoría, idénticas en sus comportamientos a escasa concentración..." [18].

El tercer apartado del trabajo está dedicado a estudiar la difusión de esferas pequeñas en suspensión. Como se considera el caso en que se mantiene el equilibrio dinámico, deben compensarse exactamente la "fuerza osmótica" que tiende a llevar partículas de regiones de alta concentración a las de baja concentración y la "fuerza de viscosidad" que retrasa el movimiento anterior.

Llamando K a la fuerza ejercida sobre cada partícula en suspensión, x a la dirección del movimiento y utilizando la ecuación de van't Hoff (1) para expresar el gradiente de presión, resulta

$$K \nu = \frac{\partial p}{\partial x} = \frac{R T}{N} \frac{\partial \nu}{\partial x} . \quad (2)$$

Por otra parte la fórmula de Stokes proporciona la velocidad de una partícula de radio P que se mueve en un fluido con coeficiente de viscosidad k y sometida a la fuerza K :

$$\nu = \frac{K}{6 \pi k P} . \quad (3)$$

La eliminación de K entre (2) y (3) conduce a

$$6 \pi k P \nu \nu = \frac{R T}{N} \frac{\partial \nu}{\partial x} , \quad (4)$$

expresión que permite, en principio, un "test" experimental de la teoría por incorporar magnitudes susceptibles de ser medidas sin grandes dificultades.

Pero Einstein, siendo consecuente con su idea de que se trata de un proceso de difusión, no llega a escribir una fórmula final en la que aparezca la velocidad instantánea de la partícula, por tratarse de una abstracción incompatible con la descripción adoptada. Por eso la expresión (4) no figura en el trabajo original; en su lugar, e introduciendo un formalismo más coherente, se expresa el número de partículas que atraviesan la unidad de área normal al movimiento por unidad de tiempo mediante

$$\frac{\nu K}{6 \pi k P}$$

Esta cantidad se iguala, como es usual, a la del número de partículas difundidas en las mismas condiciones:

$$D \frac{\partial \nu}{\partial x}$$

donde D representa el coeficiente de difusión. Se obtiene así la expresión

$$\frac{\nu K}{6 \pi k P} = D \frac{\partial \nu}{\partial x} . \quad (5)$$

Finalmente, eliminado el gradiente de concentración entre (2) y (5), Einstein obtiene la expresión siguiente para el coeficiente de difusión:

$$D = \frac{R T}{N} \frac{1}{6 \pi k P} . \quad (6)$$

De modo que el coeficiente de difusión, calculado sin tener en cuenta efectos gravitatorios, depende, además de constantes universales y de la temperatura absoluta, únicamente de la viscosidad del líquido y del tamaño de las partículas suspendidas.

El capítulo cuarto del trabajo lo dedica Einstein a unas consideraciones de importancia capital para el tratamiento posterior de los procesos estocásticos: introduce la modalidad de describir evoluciones deterministas mediante funciones probabilísticas, idea de enorme transcendencia en las investigaciones ulteriores sobre el movimiento de partículas brownianas sometidas a diferentes tipos de fuerzas [5]. Se parte de la hipótesis de que

“...cada partícula individual ejecuta un movimiento que es independiente del movimiento de todas las demás; los movimientos de la misma partícula tras diferentes intervalos de tiempo han de considerarse como procesos mutuamente independientes, en la medida en que pensemos que estos intervalos de tiempo no se hayan elegido demasiado pequeños.

Introduciremos en nuestra discusión un intervalo de tiempo τ , que es muy pequeño comparado con el intervalo de tiempo observado, pero, no obstante, de tal magnitud que los movimientos ejecutados por una partícula en dos intervalos de tiempo τ consecutivos se puedan considerar como fenómenos mutuamente independientes...” [19].

En estas condiciones de ausencia de correlaciones entre dos intervalos de tiempo τ consecutivos, el número dn de partículas que sufren, den-

tro del intervalo τ , un desplazamiento de su coordenada x entre Δ y $\Delta + d\Delta$ vendrá expresado por

$$d n = n \phi(\Delta) d\Delta. \quad (7)$$

La fórmula anterior puede entenderse propiamente como una definición de la función de distribución de desplazamientos: $\phi(\Delta) d\Delta$ representa la probabilidad de que la coordenada de una partícula sufra un desplazamiento Δ en el intervalo de tiempo τ . Por tanto se ha de verificar

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \phi(\Delta) d\Delta = 1. \quad (8)$$

Es de suponer, además, que ϕ difiere de cero sólo para pequeños valores de Δ y que, por simetría,

$$\phi(\Delta) = \phi(-\Delta).$$

Si con $f(x, t)$ se designa la concentración, el valor de ésta en el instante $t + \tau$ se podrá calcular a partir de $f(x + \Delta, t)$ teniendo en cuenta todos los valores posibles de Δ , cada cual con su peso respectivo $\phi(\Delta)$; es decir:

$$f(x, t + \tau) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(x + \Delta, t) \phi(\Delta) d\Delta. \quad (9)$$

Por ser τ muy pequeño frente a los tiempos de observación se puede aproximar la función f por

$$f(x, t + \tau) = f(x, t) + \tau \frac{\partial f}{\partial t}. \quad (10)$$

Desarrollando, además, f en serie de potencias de Δ resulta

$$f(x + \Delta, t) = f(x, t) + \Delta \frac{\partial f}{\partial x} + \frac{\Delta^2}{2!} \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} + \dots \quad (11)$$

Y si se llevan (10) y (11) a (9) se obtiene

$$f + \tau \frac{\partial f}{\partial t} = f \int_{-\infty}^{+\infty} \phi(\Delta) d\Delta + \frac{\partial f}{\partial x} \int_{-\infty}^{+\infty} \Delta \phi(\Delta) d\Delta + \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\Delta^2}{2!} \phi(\Delta) d\Delta + \dots \quad (12)$$

Teniendo en cuenta la simetría de $\phi(\Delta)$, los términos segundo, cuarto, etc., del segundo miembro de (12) se anulan y el primero vale f en virtud de (8). Por tanto, y limitándose a los primeros términos no nulos de (12) se llega a la expresión

$$\frac{\partial f}{\partial t} = D \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} \quad (13)$$

que es la conocida ecuación diferencial de la difusión, y donde el coeficiente D viene dado por

$$D = \frac{1}{\tau} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\Delta^2}{2!} \phi(\Delta) d\Delta .$$

Llegado a este punto Einstein llama la atención sobre el hecho de lo innecesario que resulta referir todas las partículas a un mismo sistema de coordenadas por tratarse de movimientos independientes. Por tanto elige para cada partícula un referencial tal que en $t = 0$, el centro de gravedad de la misma se encuentre en $x = 0$. Así $f(x, t) dx$ representa el número de partículas cuya coordenada x ha crecido entre los tiempos $t = 0$ y $t = t$ en una cantidad que está entre x y $x + dx$; si n es el número total de partículas, se verifica

$$f(x, 0) = 0 \quad , \quad \text{para } x \neq 0 \quad , \quad \text{y} \quad \int_{-\infty}^{\infty} f(x, t) dx = n$$

La solución de (13) viene dada, entonces, por

$$f(x, t) = \frac{n}{\sqrt{4\pi D t}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}} . \quad (14)$$

Mediante la expresión anterior se puede calcular el desplazamiento cuadrático medio de una partícula en la dirección x ; resulta ser

$$\lambda_x = \sqrt{x^2} = \sqrt{2Dt} \quad (15)$$

y el desplazamiento cuadrático medio total será $\sqrt{3} \lambda_x$.

El trabajo de Einstein acaba con la expresión que se obtiene para λ_x si se sustituye en (15) el valor de D por el previamente calculado en (6):

$$\lambda_x = \sqrt{t} \frac{RT}{N} \sqrt{\frac{1}{3\pi kP}} \quad (16)$$

que muestra la dependencia de λ_x con relación al tiempo t , a la temperatura T , al coeficiente de viscosidad k y al tamaño de la partícula browniana (de radio P , supuesta esférica). En el caso de agua a 17°C y con partículas brownianas de 10^{-3} mm de diámetro, él mismo calcula que el desplazamiento medio en un minuto sería aproximadamente de 6μ .

El resto de los trabajos publicados por Einstein en torno al movimiento browniano no son sino aclaraciones, refinamientos y, sobre todo, consideraciones sobre sus resultados dirigidas a los experimentalistas con el objeto de facilitarles "la interpretación de sus observaciones así como la comparación de éstas con la teoría".

Una de estas aclaraciones se refiere a los límites de aplicación de la famosa fórmula (15) y se encuentra en un trabajo principalmente dedicado a generalizar el resultado obtenido para movimientos de traslación de partículas suspendidas al caso de movimientos de rotación [16]. Einstein indica explícitamente que su expresión para el desplazamiento cuadrático medio no puede aplicarse a intervalos de tiempo arbitrariamente pequeños, ya que implicaría velocidades instantáneas infinitas, como se comprueba al hallar

$$\frac{\lambda_x}{t}.$$

Como él mismo aclara

"... La razón está en que hemos supuesto implícitamente en nuestro desarrollo que los sucesos durante el tiempo t se han de ver como independientes de los sucesos en el tiempo inmediatamente precedente. Pero esta hipótesis resulta tanto más difícil de justificar cuanto más pequeño se haya escogido el tiempo t ..." [20].

Los procesos idealizados matemáticamente en el sentido de considerar fenómenos en los que, por hipótesis, los sucesos en cualquier tiempo son independientes de los sucesos en otro tiempo, suelen llamarse procesos de Wiener y son de aplicación en diferentes partes de la física moderna [21].

No quisiéramos terminar este breve resumen sobre la teoría de Einstein del movimiento browniano sin comentar otra de sus agudas puntualizaciones acerca del mismo, que se encuentra en un artículo, aparecido en 1907, dedicado únicamente a señalar tres aspectos de sus trabajos anteriores [22].

El punto en cuestión es el siguiente: Según la teoría molecular del calor el valor cuadrático medio de la velocidad de las partículas brownianas de masa m vendrá dado por

$$\frac{m \overline{v^2}}{2} = \frac{3}{2} \frac{R T}{N} . \quad (17)$$

La aplicación de esta fórmula a soluciones coloidales de platino proporciona una velocidad de $8,6 \text{ cm seg}^{-1}$, muy superior a la detectada experimentalmente [23].

Para Einstein la velocidad que figura en (17) no es observable debido a su rápido amortiguamiento por el líquido viscoso. La fórmula de Stokes, para este caso de partículas de platino suspendidas en agua, prevé una reducción de la velocidad a $1/10$ de su valor en $3,3 \times 10^{-7} \text{ seg}$. Lo que ocurre es que, al mismo tiempo, la partícula suspendida recibe nuevos impulsos en virtud de un proceso inverso al considerado de la viscosidad. Y como resultante de ambos se mueve con velocidad media deducida a partir de (16) y no de (17). Esto explica por qué los esfuerzos de los experimentalistas, que en esa época reflejaban sus conocimientos sobre teoría cinética casi únicamente en la aplicación superficial del principio de equipartición, no lograban conciliar sus observaciones con las previsiones teóricas al confundir ambas velocidades:

“... Puesto que un observador operando con unos definidos medios de observación, de una forma definida, nunca puede percibir el camino real atravesado en un tiempo arbitrariamente pequeño, una cierta velocidad media le aparecerá siempre como una velocidad instantánea. Pero es claro que la velocidad así detectada no corresponde a una propiedad objetiva del movimiento investigado, al menos, si la teoría se corresponde con los hechos” [24].

Es un ejemplo ilustrativo de la historia de la física en el que el desacuerdo absoluto entre observación y teoría venía motivado, no por la falta de validez de ésta, sino porque la magnitud medida no era la apropiada para ser contrastada con las previsiones teóricas.

Poco después de publicarse el primer artículo de Einstein conteniendo la solución al problema del movimiento browniano [14], apareció un trabajo del físico polaco M. Smoluchowski sobre el mismo tema y cuyo análisis, por supuesto, no entra en el contexto de nuestra exposición [25]. No obstante hay que resaltar que llega a los mismos resultados que Einstein si bien lo consigue utilizando argumentos y formalismos del cálculo combinatorio y de la teoría cinética. Smoluchowski generaliza, además, los resultados precedentes al caso en que la partícula browniana está sometida a una fuerza de naturaleza elástica [5].

Confirmación experimental de la teoría de Einstein

El físico francés J. Perrin (1870-1942) pasa por ser el que confirmó experimentalmente la validez de la teoría de Einstein sobre el movimiento browniano, por sus experiencias realizadas en 1908 y 1909. Perrin se interesó por el problema browniano por considerarlo, al igual que Einstein, como un buen "test" para comprobar la validez de la hipótesis atomística de la cual era un convencido partidario tras sus investigaciones sobre rayos catódicos. Las críticas contemporáneas contra la hipótesis molecular en general, y contra la teoría cinética en particular, no le convencían y el sincronismo entre su pensamiento y el de Einstein, aunque éste mucho más abstracto, se percibe claramente en el siguiente párrafo en el que Perrin argumenta contra los que piensan, que la conocida reversibilidad microscópica, que debe incorporar como base toda teoría molecular, jamás podrá reconciliarse con la observada irreversibilidad macroscópica:

"... la segunda ley (de la termodinámica) no tiene el carácter de rigor absoluto, por el que habrían de sacrificarse las teorías moleculares. Vamos a tratar de demostrar que tales argumentos (falta de rigor absoluto) existen.

Brevemente, vamos a demostrar que observaciones suficientemente cuidadosas indican que, en cada instante, en una masa fluida, existe una agitación espontánea irregular que no puede ser reconciliada con el principio de Carnot salvo justamente en el caso de admitir que este principio tiene el carácter probabilístico que nos sugiere la hipótesis molecular ..." [26].

Por supuesto, la prueba que aporta Perrin en contra de la generalidad de la termodinámica consiste en la posibilidad de obtener trabajo mecánico a partir del movimiento browniano mediante la construcción ingeniosa de un móvil perpetuo de segunda especie (mecanismo que, trabajando por ciclos, no produce otro efecto que la transformación completa en trabajo del calor extraído de un "reservoir") contra la segunda ley de la termodinámica.

Perrin creía, en base a sus experimentaciones, en una realidad material cuya homogeneidad y continuidad eran aspectos superficiales que no podían enmascarar ante los ojos de un observador fino la íntima discontinuidad de todo comportamiento microscópico. Por tanto se comprende el gran atractivo que para él presentaba la posibilidad de someter a una prueba sólida experimental la teoría einsteiniana del movimiento browniano: su confirmación serviría para establecer limitaciones al campo de aplicación de la termodinámica y para acabar con la idea de continuidad esencial asociada a

la realidad física, con lo que se eliminarían las objeciones existentes "a priori" contra toda teoría molecular.

La prueba experimental que Perrin realizó en 1908 utilizando ciertas resinas colorantes le llevó a una primera confirmación de la teoría de Einstein. Probó la validez de la fórmula (14) aunque en otra versión más apta para su contraste en la experiencia propuesta:

$$dW = \text{const.} e^{-\frac{N}{RT} v (\rho - \rho_0) g x} dx \quad (18)$$

donde se expresa la distribución de probabilidad para la distancia vertical x , contada desde el fondo del recipiente, de partículas de densidad ρ y volumen v , suspendidas en un líquido de densidad ρ_0 y con aceleración de la gravedad dada por g [27]. La teoría de Einstein se cumplía tomando para N el valor usual suministrado por la teoría cinética 7×10^{23} . El acuerdo era aun mejor si se tomaba para el número de Avogadro el valor 6.7×10^{23} . Salvo aisladas experiencias en contra (cuyos resultados no parecían confirmar plenamente la teoría para partículas muy pequeñas, pero realizadas con dispositivos experimentales de dudosa eficacia), la inmensa mayoría de pruebas experimentales montadas al efecto no sirvieron sino para confirmar plenamente los distintos aspectos de la teoría de Einstein. También se utilizó la expresión (18) y análogas, para encontrar valores de N que han coincidido con los obtenidos por otros procedimientos experimentales asociados a aspectos teóricos diferentes, como electrolisis o radiación del cuerpo negro.

Todo ello condujo a que en 1909 quedase como plenamente establecida la teoría de Einstein sobre el movimiento browniano en base a los sucesivos y concluyentes experimentos llevados a cabo principalmente por Perrin y colaboradores [26], suministrando con ello un soporte fundamental a la hipótesis molecular: ya no parecía posible mantener una posición de duda razonable sobre la esencia atomística de la realidad física anticipada muy prematuramente por Leucipo y Demócrito.

En virtud de su militancia activa contra el atomismo y por ser un ejemplo ilustrativo de la conversión generalizada de los físicos del momento a la nueva doctrina, recogemos estos dos textos de W. Ostwald separados tan solo tres años en el tiempo [28]:

"... como he venido manteniendo durante los últimos diez años ... (la teoría molecular) debe ser sustituida por otra ... La cuestión sobre la identidad o no identidad de diferentes porciones de agua no tiene sentido, puesto que no hay medio de aislar partes individuales del agua e identificarlas... los átomos son tan solo objetos hipotéticos..."

(Harvard, 1906)

“Me he convencido de que recientemente hemos llegado a la posición de la prueba experimental de la naturaleza discreta o granulada de la materia que la hipótesis atómica ha venido recabando en vano durante siglos, incluso milenios... Y el acuerdo de los movimientos brownianos con las predicciones de la hipótesis cinética... que ha sido demostrado por una serie de investigadores, principalmente por J. Perrin... justifica que incluso los científicos más cautelosos hablen de la prueba experimental de la naturaleza atómica de la materia que llena el espacio. Lo que hasta ahora se ha venido llamando hipótesis atómica se eleva al nivel de teoría bien fundamentada, la cual, entonces, merece su sitio en todo libro de texto...”

(Leipzig, 1909)

No queremos acabar este sucinto reportaje sobre el movimiento browniano sin hacer una ligera referencia al otro físico anti-atomista visceral, E. Mach, quien, en 1909, y a pesar de estar directamente informado por Einstein del estado del problema, continuaba manteniendo una posición personal cerrada a cualquier discusión que cuestionara la validez general de la termodinámica. Para Mach el atomismo seguía constituyendo una mera hipótesis de trabajo, aunque posiblemente muy fructífera, pero no una propiedad última de la realidad física. Y esta postura, ya adoptada hacía casi cuarenta años ante la interpretación estadística de Boltzmann del segundo principio de la termodinámica, la sostuvo obstinadamente ante Einstein y Planck que no lograron convencerle de la evidencia atómica. Incluso la reitera en el prólogo de su libro sobre óptica escrito en 1913, tres años antes de su muerte.

El juicio que le mereció a Einstein la posición de Ostwald y Mach respecto a la hipótesis atómica queda serenamente reflejado en sus notas autobiográficas editadas cerca de cuarenta años después [29]:

“... La antipatía de estos maestros (Ostwald y Mach) hacia la teoría atómica puede achacarse indudablemente a su actitud filosófica positivista. Es éste un ejemplo interesante del hecho de que, incluso científicos de espíritu audaz y fino instinto, pueden ser obstruídos en la interpretación de hechos por prejuicios filosóficos. El prejuicio, que desde luego no se ha extinguido en el tiempo que ha pasado, consiste en la creencia de que los hechos por sí mismos pueden y deben proporcionar conocimiento científico sin ninguna construcción conceptual libre. Tal concepción errónea es posible sólo porque no se es fácilmente consciente de la libre elección de tales conceptos, los cuales, por su validez y largo uso, aparecen como inmediatamente conectados con el material empírico...”.

BIBLIOGRAFIA

- [1] A.P. French, (Editor), *Einstein, a Centenary Volume*, Heinemann, London (1979).
- [2] A. Einstein, *Investigations on the Theory of the Brownian Movement*, Ed. R. Fürth, Dover, New York (1956). (En este volumen se recogen los cinco trabajos principales de Einstein en torno al movimiento browniano. El primero de ellos es el fundamental. El tercero constituyó su tesis doctoral).
- [3] M. Born, en *Albert Einstein Philosopher-Scientist*, Ed. P.A. Schilpp, The Library of Living Philosophers, Evanston (1949), pág. 161-177.
- [4] R.C. Tolman, *The Principles of Statistical Mechanics*, Oxford, Oxford (1938).
- [5] N. Wax, (Editor), *Selected Papers on Noise and Stochastic Processes*, Dover, New York (1954).
- [6] S.C. Port and CH. J. Stone, *Brownian Motion and Classical Potential Theory*, Academic, New York (1978).
- [7] D.J. Bartholomew, *Stochastic Models for Social Processes*, J. Wiley, London (1973).
- [8] J. Marro y J. Biel, *Rev. R. Acad. Cienc.* 67, 335 (1973).
- [9] R. Brown, *Phil. Mag.* 4, 1961 (1828) y *Ann. d. Phys. Chem.* 14, 294 (1828).
- [10] S.G. Brush, *The Kind of Motion we Call Heat*, North-Holland, Amsterdam, vol. 2 (1976).
- [11] S.G. Brush, ref. [10], pág. 663.
- [12] J.H. Poincaré, en *Congress of Arts and Science*, (Universal Exposition, St. Louis, 1904), Houghton, Mifflin and Co., Boston (1905).
- [13] F.M. Exner, *Ann. d. Phys.* 2, 843 (1900).
- [14] A. Einstein, *Ann. d. Phys.* (4), 17, 549 (1905).
- [15] A. Einstein, ref. [14]; pág. 1 en ref. [2].
- [16] A. Einstein, *Ann. d. Phys.* (4), 19, 371 (1906); incluido en ref. [2].
- [17] A. Einstein, en *Albert Einstein Philosopher-Scientist*, Ed. P.A. Schilpp, The Library of Living Philosophers, Evanston (1949), pág. 47.
- [18] A. Einstein, ref. [14]; pág. 9 en ref. [2].
- [19] A. Einstein, ref. [14]; pág. 12-13 en ref. [2].
- [20] A. Einstein, ref. [16]; pág. 34 en ref. [2].
- [21] N. Wiener, *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A.* 7, 253, 294 (1921).
E.B. Dynkin, *Markov Processes*, traduc. del ruso por Springer Verlag, Berlin (1965).
- [22] A. Einstein, *Zeit. f. Elektrochemie* 13, 41 (1907); incluido en ref. [2].
- [23] T. Svedberg, *Zeit. f. Elektrochemie* 12, 853, 909 (1906).
- [24] A. Einstein, ref. [22]; pág. 67 en ref. [2].
- [25] M.V. Smoluchowsky, *Rozprawy Kraków* 446, 257 (1906); traducción alemana en *Ann. d. Phys.* (4), 21, 756 (1906).
- [26] J. Perrin, *Oeuvres Scientifiques de Jean Perrin*, Centre National de la Recherche Scientifique, Paris (1950) pág. 68.
(Esta obra consiste en una recopilación de los principales trabajos de Perrin).
- [27] A. Einstein, ref. [18], pág. 27 en ref. [2].
- [28] S.G. Brush, ref. [10], pág. 698-699.
- [29] A. Einstein, en *Albert Einstein Philosopher-Scientist*, Ed. P.A. Schilpp, The Library of Living Philosophers, Evanston (1949), pág. 49.