

7. Zur Theorie der Brownschen Bewegung; von A. Einstein.

Kurz nach dem Erscheinen meiner Arbeit über die durch die Molekulartheorie der Wärme geforderte Bewegung von in Flüssigkeiten suspendierten Teilchen¹⁾ teilte mir Hr. Siedentopf (Jena) mit, daß er und andere Physiker — zuerst wohl Hr. Prof. Gouy (Lyon) — durch direkte Beobachtung zu der Überzeugung gelangt seien, daß die sogenannte Brownsche Bewegung durch die ungeordnete Wärmebewegung der Flüssigkeitsmoleküle verursacht sei.²⁾ Nicht nur die qualitativen Eigenschaften der Brownschen Bewegung, sondern auch die Größenordnung der von den Teilchen zurückgelegten Wege entspricht durchaus den Resultaten der Theorie. Ich will hier nicht eine Vergleichung des mir zur Verfügung stehenden dürftigen Erfahrungsmaterials mit den Resultaten der Theorie anstellen, sondern diese Vergleichung denjenigen überlassen, welche das Thema experimentell behandeln.

Die nachfolgende Arbeit soll meine oben genannte Arbeit in einigen Punkten ergänzen. Wir leiten hier nicht nur die fortschreitende, sondern auch die Rotationsbewegung suspendierter Teilchen ab für den einfachsten Spezialfall, daß die Teilchen Kugelgestalt besitzen. Wir zeigen ferner bis zu wie kurzen Beobachtungszeiten das in jener Abhandlung gegebene Resultat gilt.

Für die Herleitung wollen wir uns hier einer allgemeineren Methode bedienen, teils um zu zeigen, wie die Brownsche Bewegung mit den Grundlagen der molekularen Theorie der Wärme zusammenhängt, teils um die Formeln für die fortschreitende und für die rotierende Bewegung durch eine einheitliche Untersuchung entwickeln zu können. Es sei nämlich α ein beobachtbarer Parameter eines im Temperatur-

1) A. Einstein, Ann. d. Phys. 17. p. 549. 1905.

2) M. Gouy, Journ. de Phys. (2) 7. p. 561. 1888.

gleichgewicht befindlichen physikalischen Systems und es sei angenommen, daß das System bei jedem (möglichen) Wert von α im sogenannten indifferenten Gleichgewicht sich befinde. Nach der klassischen Thermodynamik, die zwischen Wärme und anderen Energiearten *prinzipiell* unterscheidet, finden spontane Änderungen von α nicht statt, wohl aber nach der molekularen Theorie der Wärme. Wir wollen im nachfolgenden untersuchen, nach welchen Gesetzen jene Änderungen gemäß der letzteren Theorie stattfinden müssen. Wir haben dann jene Gesetze auf folgende Spezialfälle anzuwenden:

1. α ist die x -Koordinate des Schwerpunktes eines in einer (der Schwerkraft nicht unterworfenen) homogenen Flüssigkeit suspendierten Teilchens von Kugelgestalt.

2. α ist der Drehwinkel, welcher die Lage eines in einer Flüssigkeit suspendierten, um einen Durchmesser drehbaren Teilchens von Kugelgestalt bestimmt.

§ 1. Über einen Fall thermodynamischen Gleichgewichtes.

In einer Umgebung von der absoluten Temperatur T befinde sich ein physikalisches System, das mit dieser Umgebung in thermischer Wechselwirkung stehe und im Zustand des Temperaturgleichgewichtes sei. Dies System, das also ebenfalls die absolute Temperatur T besitzt, sei im Sinne der molekularen Theorie der Wärme vollständig bestimmt¹⁾ durch die Zustandsvariablen $p_1 \dots p_n$. Als Zustandsvariable $p_1 \dots p_n$ können in den zu behandelnden Spezialfällen die Koordinaten und Geschwindigkeitskomponenten aller das betrachtete System bildender Atome gewählt werden.

Es gilt für die Wahrscheinlichkeit dafür, daß in einem zufällig herausgegriffenen Zeitpunkt die Zustandsvariablen $p_1 \dots p_n$ in dem n -fach unendlich kleinen Gebiete ($dp_1 \dots dp_n$) liegen, die Gleichung²⁾:

$$(1) \quad dw = C e^{-\frac{N}{RT} E} dp_1 \dots dp_n,$$

wobei C eine Konstante, R die universelle Konstante der Gasgleichung, N die Anzahl der wirklichen Moleküle in einem Grammmolekül und E die Energie bedeutet.

1) Vgl. Ann. d. Phys. 17. p. 549. 1905.

2) l. c. § 3 und 4.

Es sei α ein beobachtbarer Parameter des Systems und es entspreche jedem Wertsystem $p_1 \dots p_n$ ein bestimmter Wert α . Wir bezeichnen mit $A d\alpha$ die Wahrscheinlichkeit dafür, daß in einem zufällig herausgegriffenen Zeitpunkt der Wert des Parameters α zwischen α und $\alpha + d\alpha$ liege. Es ist dann

$$(2) \quad A d\alpha = \int_{d\alpha} C e^{-\frac{N}{RT} E} dp_1 \dots dp_n,$$

wenn das Integral der rechten Seite über alle Wertkombinationen der Zustandsvariablen erstreckt wird, deren α -Wert zwischen α und $\alpha + d\alpha$ liegt.

Wir beschränken uns auf den Fall, daß aus der Natur des Problems ohne weiteres klar ist, daß allen (möglichen) Werten von α dieselbe Wahrscheinlichkeit (Häufigkeit) zukommt, daß also die Größe A von α unabhängig ist.

Es liege nun ein zweites physikalisches System vor, das sich von dem soeben betrachteten einzig darin unterscheidet, daß auf das System eine nur von α abhängige Kraft vom Potential $\Phi(\alpha)$ wirke. Ist E die Energie des vorhin betrachteten Systems, so ist $E + \Phi$ die Energie des jetzt betrachteten, so daß wir die der Gleichung (1) analoge Beziehung erhalten:

$$d w' = C' e^{-\frac{N}{RT} (E + \Phi)} dp_1 \dots dp_n.$$

Hieraus folgt für die Wahrscheinlichkeit dW dafür, daß in einem beliebig herausgegriffenen Zeitpunkt der Wert von α zwischen α und $\alpha + d\alpha$ liegt, die der Gleichung (2) analoge Beziehung:

$$(I) \quad \left\{ \begin{aligned} dW &= \int C' e^{-\frac{N}{RT} (E + \Phi)} dp_1 \dots dp_n = \frac{C'}{C} e^{-\frac{N}{RT} \Phi} A d\alpha \\ &= A' e^{-\frac{N}{RT} \Phi} d\alpha, \end{aligned} \right.$$

wobei A' von α unabhängig ist.

Diese Beziehung, welche dem von Boltzmann in seinen gastheoretischen Untersuchungen vielfach benutzten Exponentialgesetz genau entspricht, ist für die molekulare Theorie der Wärme charakteristisch. Sie gibt Aufschluß darüber, wieviel sich ein einer konstanten äußeren Kraft unterworfenen Parameter eines Systems infolge der ungeordneten Molekularbewegung

von dem Werte entfernt, welcher dem stabilen Gleichgewicht entspricht.

§ 2. Anwendungsbeispiele für die in § 1 abgeleitete Gleichung.

Wir betrachten einen Körper, dessen Schwerpunkt sich längs einer Geraden (X -Achse eines Koordinatensystems) bewegen kann. Der Körper sei von einem Gase umgeben und es herrsche thermisches und mechanisches Gleichgewicht. Nach der Molekulartheorie wird sich der Körper infolge der Ungleichheit der Molekularstöße längs der Geraden in unregelmäßiger Weise hin und her bewegen, derart, daß bei dieser Bewegung kein Punkt der Geraden bevorzugt ist — vorausgesetzt, daß auf den Körper in Richtung der Geraden keine anderen Kräfte wirken als die Stoßkräfte der Moleküle. Die Abszisse x des Schwerpunktes ist also ein Parameter des Systems, welcher die oben für den Parameter α vorausgesetzten Eigenschaften besitzt.

Wir wollen nun eine auf den Körper in Richtung der Geraden wirkende Kraft $K = -Mx$ einführen. Dann wird der Schwerpunkt des Körpers nach der Molekulartheorie ebenfalls ungeordnete Bewegungen ausführen, ohne sich jedoch viel vom Punkte $x = 0$ zu entfernen, während er nach der klassischen Thermodynamik im Punkte $x = 0$ ruhen müßte. Nach der Molekulartheorie ist (Formel I)

$$dW = A' e^{-\frac{N}{RT} M \frac{x^2}{2}} dx,$$

gleich der Wahrscheinlichkeit dafür, daß in einem zufällig gewählten Zeitpunkt der Wert der Abszisse x zwischen x und $x + dx$ liegt. Hieraus findet man den mittleren Abstand des Schwerpunktes vom Punkte $x = 0$:

$$\sqrt{x^2} = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} x^2 A' e^{-\frac{N}{RT} M \frac{x^2}{2}} dx}{\int_{-\infty}^{+\infty} A' e^{-\frac{N}{RT} M \frac{x^2}{2}} dx} = \sqrt{\frac{RT}{NM}}.$$

Damit $\sqrt{x^2}$ genügend groß sei, um der Beobachtung zugänglich zu sein, muß die die Gleichgewichtslage des Körpers

bestimmende Kraft sehr klein sein. Setzen wir als untere Grenze des Beobachtbaren $\sqrt{x^2} = 10^{-4}$ cm, so erhalten wir für $T = 300$ $M = \text{ca. } 5 \cdot 10^{-6}$. Damit der Körper mit dem Mikroskop beobachtbare Schwankungen ausführe, darf also die auf ihn wirkende Kraft bei einer Elongation von 1 cm nicht mehr als 5 milliontel Dyn betragen.

Wir wollen noch eine theoretische Bemerkung an die abgeleitete Gleichung anknüpfen. Der betrachtete Körper trage eine über einen sehr kleinen Raum verteilte elektrische Ladung und es sei das den Körper umgebende Gas so verdünnt, daß der Körper eine durch das umgebende Gas nur schwach modifizierte Sinusschwingung ausführe. Der Körper strahlt dann elektrische Wellen in den Raum aus und empfängt Energie aus der Strahlung des umliegenden Raumes; er vermittelt also einen Energieaustausch zwischen Strahlung und Gas. Wir gelangen zu einer Ableitung des Grenzgesetzes der Temperaturstrahlung, welches für große Wellenlängen und für hohe Temperaturen zu gelten scheint, indem wir die Bedingung dafür aufstellen, daß der betrachtete Körper im Durchschnitt ebensoviel Strahlung emittiert als absorbiert. Man gelangt so¹⁾ zu der folgenden Formel für die der Schwingungszahl ν entsprechende Strahlungsdichte ρ_ν :

$$\rho_\nu = \frac{R}{N} \frac{8 \pi \nu^2}{L^3} T,$$

wobei L die Lichtgeschwindigkeit bedeutet.

Die von Hrn. Planck gegebene Strahlungsformel²⁾ geht für kleine Periodenzahlen und hohe Temperaturen in diese Formel über. Aus dem Koeffizienten des Grenzgesetzes läßt sich die Größe N bestimmen, und man erhält so die Plancksche Bestimmung der Elementarquanta. Die Tatsache, daß man auf dem angedeuteten Wege nicht zu dem wahren Gesetz der Strahlung, sondern nur zu einem Grenzgesetz gelangt, scheint mir in einer elementaren Unvollkommenheit unserer physikalischen Anschauungen ihren Grund zu haben.

Wir wollen nun die Formel (I) noch dazu verwenden, zu entscheiden, wie klein ein suspendiertes Teilchen sein muß,

1) Vgl. Ann. d. Phys. 17. p. 549. 1905. § 1 und 2.

2) M. Planck, Ann. d. Phys. 1. p. 99. 1900.

damit es trotz der Wirkung der Schwere dauernd suspendiert bleibe. Wir können uns dabei auf den Fall beschränken, daß das Teilchen spezifisch schwerer ist als die Flüssigkeit, da der entgegengesetzte Fall vollkommen analog ist.

Ist v das Volumen des Teilchens, ρ dessen Dichte, ρ_0 die Dichte der Flüssigkeit, g die Beschleunigung der Schwere und x der vertikale Abstand eines Punktes vom Boden des Gefäßes, so ergibt Gleichung (I)

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

Man wird also dann finden, daß suspendierte Teilchen in einer Flüssigkeit zu schweben vermögen, wenn für Werte von x , die nicht wegen ihrer Kleinheit sich der Beobachtung entziehen, die Größe

$$\frac{N}{RT} v (\rho - \rho_0) g x$$

keinen allzu großen Wert besitzt — vorausgesetzt, daß an den Gefäßboden gelangende Teilchen nicht durch irgendwelche Umstände an demselben festgehalten werden.

§ 3. Über die von der Wärmebewegung verursachten Veränderungen des Parameters α .

Wir kehren wieder zu dem in § 1 behandelten allgemeinen Falle zurück, für den wir Gleichung (I) abgeleitet haben. Der einfacheren Ausdrucksweise und Vorstellung halber wollen wir aber nun annehmen, daß eine sehr große Zahl (n) identischer Systeme von der dort charakterisierten Art vorliege; wir haben es dann mit Anzahlen statt mit Wahrscheinlichkeiten zu tun. Gleichung (I) sagt dann aus:

Von N Systemen liegt bei

$$(Ia) \quad dn = \varphi e^{-\frac{N}{RT} \Phi} d\alpha = F(\alpha) d\alpha$$

Systemen der Wert des Parameters α in einem zufällig herausgegriffenen Zeitpunkt zwischen α und $\alpha + d\alpha$.

Diese Beziehung wollen wir dazu benutzen, die Größe der durch die ungeordneten Wärmevergänge erzeugten unregelmäßigen Veränderungen des Parameters α zu ermitteln. Zu diesem Zweck drücken wir in Zeichen aus, daß die Funktion $F(\alpha)$

sich unter der vereinten Wirkung der dem Potential Φ entsprechenden Kraft und des ungeordneten Wärmeprozesses sich innerhalb der Zeitspanne t nicht ändert; t bedeute hierbei eine so kleine Zeit, daß die zugehörigen Änderungen der Größen α der einzelnen Systeme als unendlich kleine Argumentänderungen der Funktion $F(\alpha)$ betrachtet werden können.

Trägt man auf einer Geraden von einem bestimmten Nullpunkte aus den Größen α numerisch gleiche Strecken ab, so entspricht jedem System ein Punkt (α) auf dieser Geraden. $F(\alpha)$ ist die Lagerungsdichte der Systempunkte (α) auf der Geraden. Durch einen beliebigen Punkt (α_0) der Geraden müssen nun während der Zeit t genau so viele Systempunkte in dem einen Sinne hindurchwandern, wie in dem anderen Sinne.

Die dem Potential Φ entsprechende Kraft bewirke eine Änderung von α von der Größe

$$\Delta_1 = - B \frac{\partial \Phi}{\partial \alpha} t,$$

wobei B von α unabhängig sei, d. h. die Änderungsgeschwindigkeit von α sei proportional der wirkenden Kraft und unabhängig vom Werte des Parameters. Den Faktor B nennen wir die „Beweglichkeit des Systems in bezug auf α “.

Würde also die äußere Kraft wirken, ohne daß der unregelmäßige molekulare Wärmeprozess die Größen α änderte, so gingen durch den Punkt (α_0) während der Zeit t

$$n_1 = B \left(\frac{\partial \Phi}{\partial \alpha} \right)_{\alpha = \alpha_0} \cdot t \cdot F(\alpha_0)$$

Systempunkte nach der negativen Seite hindurch.

Es sei ferner die Wahrscheinlichkeit dafür, daß der Parameter α eines Systems infolge des ungeordneten Wärmeprozesses innerhalb der Zeit t eine Änderung erfahre, deren Wert zwischen Δ und $\Delta + d\Delta$ liegt, gleich $\psi(\Delta)$, wobei $\psi(\Delta) = \psi(-\Delta)$ und ψ von α unabhängig sei. Die Anzahl der infolge des ungeordneten Wärmeprozesses durch den Punkt (α_0) während der Zeit t nach der positiven Seite hin wandernden Systempunkte ist dann:

$$n_2 = \int_{\Delta=0}^{\Delta=\infty} F(\alpha_0 - \Delta) \chi(\Delta) d\Delta,$$

wenn

$$\int_{\Delta}^{\infty} \psi(\Delta) d\Delta = \chi(\Delta)$$

gesetzt wird. Die Anzahl der nach der negativen Seite infolge des ungeordneten Wärmeprozesses wandernden Systempunkte ist:

$$n_3 = \int_{\Delta}^{\infty} F(\alpha_0 + \Delta) \chi(\Delta) d\Delta.$$

Der mathematische Ausdruck für die Unveränderlichkeit der Funktion F ist also:

$$-n_1 + n_2 - n_3 = 0.$$

Setzt man die für n_1, n_2, n_3 gefundenen Ausdrücke ein und berücksichtigt, daß Δ unendlich klein ist bez. daß $\psi(\Delta)$ nur für unendlich kleine Werte von Δ von 0 verschieden ist, so erhält man hieraus nach einfacher Rechnung:

$$B \left(\frac{\partial \Phi}{\partial \alpha} \right)_{\alpha = \alpha_0} F(\alpha_0) t + \frac{1}{2} F'(\alpha_0) \overline{\Delta^2} = 0.$$

Hierbei bedeutet

$$\overline{\Delta^2} = \int_{-\infty}^{+\infty} \Delta^2 \psi(\Delta) d\Delta$$

den Mittelwert der Quadrate der durch den unregelmäßigen Wärmeprozess während der Zeit t hervorgerufenen Änderungen der Größen α . Aus dieser Beziehung erhält man unter Berücksichtigung von Gleichung (Ia):

$$\text{II) } \sqrt{\overline{\Delta^2}} = \sqrt{\frac{2R}{N}} \cdot \sqrt{B T t}.$$

Hierbei bedeutet R die Konstante der Gasgleichung ($8,31 \cdot 10^7$), N die Anzahl der wirklichen Moleküle in einem Grammmolekül (ca. $4 \cdot 10^{23}$), B die „Beweglichkeit des Systems in bezug auf den Parameter α “, T die absolute Temperatur, t die Zeit, innerhalb welcher die durch den ungeordneten Wärmeprozess hervorgerufenen Änderungen von α stattfinden.

§ 4. Anwendung der abgeleiteten Gleichung auf die Brownsche Bewegung.

Wir berechnen nun mit Hilfe der Gleichungen (II) zunächst die mittlere Verschiebung, die ein kugelförmiger, in

einer Flüssigkeit suspendierter Körper während der Zeit t in einer bestimmten Richtung (X -Richtung eines Koordinatensystems) erleidet. Zu diesem Zweck haben wir in jene Gleichung den entsprechenden Wert für B einzusetzen.

Wirkt auf eine Kugel vom Radius P , die in einer Flüssigkeit vom Reibungskoeffizienten k suspendiert ist, eine Kraft K , so bewegt sie sich mit der Geschwindigkeit¹⁾ $K/6\pi k P$. Es ist also zu setzen

$$B = \frac{1}{6\pi k P},$$

so daß man — in Übereinstimmung mit der oben zitierten Arbeit — für die mittlere Verschiebung der suspendierten Kugel in Richtung der X -Achse den Wert erhält:

$$\sqrt{\Delta_x^2} = \sqrt{t} \sqrt{\frac{RT}{N} \frac{1}{3\pi k P}}.$$

Wir behandeln zweitens den Fall, daß die betrachtete Kugel in der Flüssigkeit um einen ihrer Durchmesser (ohne Lagerreibung) frei drehbar gelagert sei und fragen nach der mittleren Drehung $\sqrt{\Delta_r^2}$ der Kugel während der Zeit t infolge des ungeordneten Wärmeprozesses.

Wirkt auf eine Kugel vom Radius P , die in einer Flüssigkeit vom Reibungskoeffizienten k drehbar gelagert ist, das Drehmoment D , so dreht sie sich mit der Winkelgeschwindigkeit¹⁾

$$\psi = \frac{D}{8\pi k P^3}.$$

Es ist also zu setzen:

$$B = \frac{1}{8\pi k P^3}.$$

Man erhält also:

$$\sqrt{\Delta_r^2} = \sqrt{t} \sqrt{\frac{RT}{N} \frac{1}{4\pi k P^3}}.$$

Die durch die Molekularbewegung erzeugte Drehbewegung sinkt also mit wachsendem P viel rascher als die fortschreitende Bewegung.

Für $P = 0,5$ mm und Wasser von 17° liefert die Formel für den im Mittel in einer Sekunde zurückgelegten Winkel etwa 11 Bogensekunden, in der Stunde ca. 11 Bogenminuten.

1) Vgl. G. Kirchhoff, Vorles. über Mechanik. 26. Vorl.

Für $P = 0,5$ Mikron und Wasser von 17° erhält man für $t = 1$ Sekunde ca. 100 Winkelgrade.

Bei einem frei schwebenden suspendierten Teilchen finden drei voneinander unabhängige derartige Drehbewegungen statt.

Die für $\sqrt{\bar{A}^2}$ entwickelte Formel ließe sich noch auf andere Fälle anwenden. Setzt man z. B. für B den reziproken elektrischen Widerstand eines geschlossenen Stromkreises ein, so gibt sie an, wieviel Elektrizität im Durchschnitt während der Zeit t durch irgend einen Leiterquerschnitt geht, welche Beziehung abermals mit dem Grenzesetz der Strahlung des schwarzen Körpers für große Wellenlängen und hohe Temperaturen zusammenhängt. Da ich jedoch keine durch das Experiment kontrollierbare Konsequenz mehr habe auffinden können, scheint mir die Behandlung weiterer Spezialfälle unnütz.

§ 5. Über die Gültigkeitsgrenze der Formel für $\sqrt{\bar{A}^2}$.

Es ist klar, daß die Formel (II) nicht für beliebig kleine Zeiten gültig sein kann. Die mittlere Veränderungsgeschwindigkeit von α infolge des Wärmeprozesses

$$\frac{\sqrt{\bar{A}^2}}{t} = \sqrt{\frac{2RTB}{N}} \cdot \frac{1}{\sqrt{t}}$$

wird nämlich für unendlich kleine Zeitdauer t unendlich groß, was offenbar unmöglich ist, denn es müßte sich ja sonst jeder suspendierte Körper mit unendlich großer Momentangeschwindigkeit bewegen. Der Grund liegt daran, daß wir in unserer Entwicklung implizite angenommen haben, daß der Vorgang während der Zeit t als von dem Vorgange in den unmittelbar vorangehenden Zeiten unabhängiges Ereignis aufzufassen sei. Diese Annahme trifft aber um so weniger zu, je kleiner die Zeiten t gewählt werden. Wäre nämlich zur Zeit $z = 0$

$$\frac{d\alpha}{dt} = \beta_0$$

der Momentanwert der Änderungsgeschwindigkeit, und würde die Änderungsgeschwindigkeit β in einem gewissen darauf folgenden Zeitintervall durch den ungeordneten thermischen Prozeß nicht beeinflusst, sondern die Änderung von β lediglich

durch den passiven Widerstand ($1/B$) bestimmt, so würde für $d\beta/dz$ die Beziehung gelten:

$$-\mu \frac{d\beta}{dz} = \frac{\beta}{B}.$$

μ ist hierbei durch die Festsetzung definiert, daß $\mu(\beta^2/2)$ die der Änderungsgeschwindigkeit β entsprechende Energie sein soll. In dem Falle der Translationsbewegung der suspendierten Kugel wäre also z. B. $\mu(\beta^2/2)$ die kinetische Energie der Kugel samt der kinetischen Energie der mitbewegten Flüssigkeit. Durch Integration folgt:

$$\beta = \beta_0 e^{-\frac{z}{\mu B}}.$$

Aus diesem Resultat folgert man, daß die Formel (II) nur für Zeitintervalle gilt, welche groß sind gegen μB .

Für Körperchen von 1 Mikron Durchmesser und von der Dichte $\rho = 1$ in Wasser von Zimmertemperatur ist die untere Grenze der Gültigkeit der Formel (II) ca. 10^{-7} Sekunden; diese untere Grenze für die Zeitintervalle wächst proportional dem Quadrat des Radius des Körperchens. Beides gilt sowohl für die fortschreitende wie für die Rotationsbewegung der Teilchen.

Bern, Dezember 1905.

(Eingegangen 19. Dezember 1905.)