XXIII. EINIGE BEISPIELE BROWN'SCHER MOLEKULAR-BEWEGUNG UNTER EINFLUSS ÄUSSERER KRÄFTE.

Bulletin International de l'Académie des Sciences de Cracovie, Classe des Sciences Mathématiques et Naturelles, série A, 1913. pp. 418—434.

§ 1. Die bisherige Theorie der Brown'schen Molekularbewegung, welche in verschiedenen Formen, aber mit übereinstimmenden Resultaten von Einstein, Smoluchowski u. a. entwickelt worden ist, bezieht sich auf den durch größtmögliche Einfachheit ausgezeichneten Fall, daß auf die Teilchen, welche die Brown'sche Bewegung ausführen, nur die vom umgebenden Medium stammenden molekularen Impulse, aber sonst keine äußeren Kräfte einwirken. Streng genommen, ist also die Theorie nur dann anwendbar, wenn die Teilchen in einem vollkommen unbegrenzten, flüssigen oder gasförmigen Medium von gleicher Dichte suspendiert sind.

Im folgenden sollen dagegen einige relativ einfache Fälle allgemeinerer Natur untersucht werden, in welchen der Einfluß äußerer, auf die Teilchen wirkender Kräfte zum Ausdruck kommt. Es wird sich zeigen, daß wir hiedurch auf interessante Illustrationen einiger allgemeiner Betrachtungen der statistischen Mechanik geführt werden.

Vorerst seien einige Hauptpunkte der üblichen Theorie kurz wiederholt, auf welche wir uns im weiteren berufen werden. Die Wahrscheinlichkeit, daß ein von der Abszisse x_0 ausgehendes Teilchen im Verlauf der Zeit t eine zwischen x und $x+dx$ gelegene Abszisse erreiche, ist gegeben durch die Formel:

$$W(x)\,dx = \frac{1}{2\sqrt{\pi D t}}\, e^{-(x-x_0)^2/4Dt}\, dx \tag{1}$$

wo D den „Diffusionskoeffizienten" der Teilchen bedeutet, dessen

Wert mit der „Beweglichkeit" γ der Teilchen mittels der Beziehung zusammenhängt [1]):

$$D = \frac{H\theta}{N}\gamma. \tag{2}$$

Unter Beweglichkeit ist dabei der reziproke Wert des Widerstandskoeffizienten verstanden, also im Falle von kugelförmigen Teilchen in einer zähen Flüssigkeit:

$$\gamma = \frac{1}{6\pi\mu a}.$$

Aus jener Formel ergibt sich das Quadratmittel der in der Zeit t in der X Richtung vor sich gegangenen Verschiebungen:

$$\overline{(x-x_0)^2} = 2Dt = \frac{H\theta}{N}\,\frac{t}{3\pi\mu a}. \tag{3}$$

Das ist jene Formel, welche durch die Messungen von Svedberg, Perrin, Dąbrowski, Chaudesaigues, Zangger, Seddig u. a. so genau bestätigt worden ist.

§ 2. Betrachten wir nun den Fall, wo das Teilchen sich in der Nähe einer unendlich ausgedehnten, ebenen Wand befindet, welche bei übermäßiger Annäherung starke abstoßende Kräfte ausübt. Es entspricht das dem Verhalten einer Glaswand gegenüber einer wässerigen Gummigutt-Emulsion, während in anderen Emulsionen Glaswände sich meistens so verhalten, als ob sie klebrig wären, indem die an die Wand stoßenden Teilchen an derselben haften bleiben.

Im Falle einer solchen reflektierenden Wand kommt man offenbar mittels der bekannten Spiegelbild-Methode zum Ziele. Die Wahrscheinlichkeit, daß ein zur Zeit $t=0$ in der Entfernung x_0 von der Wand befindliches Teilchen nach Ablauf der Zeit t eine Entfernung zwischen x und $x+dx$ einnehmen werde, wird nämlich bestimmt sein durch die Formel

$$W(x)\,dx = \frac{1}{2\sqrt{\pi D t}}\left[e^{-(x-x_0)^2/4Dt} + e^{-(x+x_0)^2/4Dt}\right] dx. \tag{4}$$

[1]) Bezüglich des Zahlenkoeffizienten dieser Formeln vergl. die Bemerkung in § 5 meiner Arbeit: Phys. Zeitschr. 13, 1069, 1912; daselbst auch Literaturangaben [p. 226 du présent Volume. *Ed.*].

Diese entspricht nämlich der Superposition der Brown'schen Bewegungen zweier Teilchen, die von dem Punkte x_0 und dessen, zur Wand symmetrisch gelegenem Spiegelbild ausgegangen sind, unter der Annahme, daß die trennende Wand nicht existiert. Da aber für $x=0$ ebenso wahrscheinlich ein Übergang von links nach rechts erfolgt, wie in umgekehrter Richtung, so wird die Verteilung durch Einschieben der festen Wand $x=0$ nicht verändert und stellt infolgedessen die Lösung des eben in Rede stehenden Problems dar.

Die durchschnittliche, in der Zeit t erfolgte Verschiebung beträgt hiernach:

$$\overline{(x-x_0)} = \frac{x_0}{c\sqrt{\pi}} e^{-c^2} - \frac{2x_0}{\sqrt{\pi}} \int_c^\infty e^{-x^2}\, dx,$$

wo zur Abkürzung

$$\frac{x_0}{2\sqrt{Dt}} = c$$

gesetzt ist. Man sieht also, daß die durschnittliche Verschiebung im Grenzfall langer Zeiten t gemäß der Formel wächst:

$$\operatorname{Lim} \overline{(x-x_0)} = 2\sqrt{\frac{Dt}{\pi}},$$

während sie im Falle gewöhnlicher Brown'scher Bewegung natürlich gleich Null bleibt, da dann positive und negative Verschiebungen gleich wahrscheinlich sind. Das mittlere Verschiebungsquadrat $\overline{(x-x_0)^2}$ ist dagegen im Grenzfall sehr langer Zeiten ebenso groß, wie wenn die Wand nicht anwesend wäre [1]).

§ 3. Gehen wir nun zu dem experimentell sehr leicht realisierbaren Fall über, wo das Medium, innerhalb dessen die Brown'sche Bewegung stattfindet, durch zwei parallele reflektierende Wände begrenzt ist. Dann erfüllt man die Bedingung, daß die Wände den Übergang der Teilchen verhindern, indem man zwei unendliche Reihen von Spiegelbildern superponiert. Werden die anfänglichen Entfernungen des Teilchens von den beiderseitigen Wänden mit a und b bezeichnet, so daß $a+b$ der Abstand der letzteren ist, so wird die Wahrscheinlichkeit einer Verschiebung

$$x - x_0 = z$$

[1]) [On trouve en effet que cette limite est égale à $2Dt$. *Ed.*].

durch die Formel gegeben:

$$W(z)\,dz = \frac{1}{2\sqrt{\pi Dt}} \Big\{ e^{-z^2/4Dt} + \sum_{n=1}^{\infty} \{ e^{-[2n(a+b)+z]^2/4Dt} + \tag{5}$$

$$+ e^{-[2n(a+b)-z]^2/4Dt} + e^{-[2n(a+b)-2b+z]^2/4Dt} + e^{-[2n(a+b)-2a-z]^2/4Dt} \} \Big\}.$$

Tatsächlich verifiziert man durch Integration mit passender Anordnung der Grenzen, daß

$$\int_{-a}^{+b} W(z)\, dz = 1$$

ist. Auch sieht man ohne weiteres ein, daß diese Formel für den Grenzfall:

$$\operatorname{Lim} t = 0$$

in die gewöhnliche Formel (1) übergeht. Für den entgegengesetzten Grenzfall:

$$\operatorname{Lim} t = \infty$$

kann man dagegen die obigen Summen durch Integrale ersetzen und gelangt so zur Formel:

$$\operatorname*{Lim}_{t=\infty} W(z)\, dz = \frac{dz}{a+b}. \tag{6}$$

Das heißt, daß nach langer Zeitdauer der Einfluß der Anfangslage ganz verschwindet, und sämtliche Lagen innerhalb der parallelen Wände gleich wahrscheinlich sind, was zufolge der Natur der Brown'schen Bewegung von vornherein zu erwarten war. Für die mittlere Verschiebung resultiert dann der Wert:

$$\bar{z} = \frac{b-a}{2}$$

und für das mittlere Verschiebungsquadrat:

$$\overline{z^2} = \tfrac{1}{3}\, \frac{a^3+b^3}{a+b}.$$

Dabei geht die Bewegung in den zu den Wänden tangentiellen Richtungen Y, Z natürlich vollkommen im Sinne der unveränderten

Formel (1) vor sich. Das gilt aber nur, falls die Größe der Teilchen verschwindend klein ist im Vergleich mit deren Abständen von den Wänden a, b; sonst kämen noch Korrektionsglieder der Stokes'schen Formel in Betracht[1]), welche die Rechnung sehr komplizieren würden und offenbar eine gewisse Verlangsamung der Brown'schen Bewegung, sowohl in normaler wie in tangentieller Richtung, in der Nähe der Wände ergeben müßten.

§ 4. Der allgemeine Charakter der zwei eben besprochenen Fälle ließ sich schon von vornherein voraussehen, da ja die Brown'sche Bewegung sozusagen eine mikroskopische Zerlegung des Diffusionsprozesses bildet und die Theorie der Diffusion auch den Weg zur theoretischen Behandlung der obigen Fälle weist. Vom theoretischen Standpunkt interessanter sind aber gewisse Fälle eines kontinuierlichen äußeren Kraftfeldes.

Allerdings bietet der einfachste Fall — einer konstanten Kraft — nicht viel Neues. Denn es läßt sich ohne weiteres voraussehen, daß eine solche Kraft offenbar nur eine gleichförmige Verschiebung der Mittellage des Teilchens zur Folge haben wird[2]). Zieht man beispielsweise das scheinbare Gewicht P eines Teilchens in Rechnung, so erhält man an Stelle der Formel (1):

$$W(x)\,dx = \frac{1}{2\sqrt{\pi D t}}\, e^{-(x-x_0+\gamma P t)^2/4Dt}\, dx. \tag{7}$$

Dabei bedeutet γ (ebenso wie im § 1) die Geschwindigkeit, welche das Teilchen unter Einfluß der konstanten Kraft Eins und des Reibungswiderstandes annehmen würde, und es ist vorausgesetzt, daß die Kraft P gegen die Null-Lage hin gerichtet ist.

Nebstbei bemerkt, gibt dies für die mittlere Verschiebung eines Teilchens im (unbegrenzten) Schwerefeld die Formel

$$\overline{(x-x_0)^2} = 2\,Dt + (\gamma P t)^2, \tag{8}$$

wie auf Grund des Superpositionsprinzipes von vornherein zu erwarten war. Auch in diesem Falle sind für genügend kurze Zeiten die gewöhnlichen Formeln (1) und (2) annähernd gültig.

§ 5. Nun aber wollen wir annehmen, es handle sich um Teilchen, auf welche eine in die Null-Lage zurückstrebende, der Entfernung x proportionale, elastische Kraft einwirke, da sich zeigen wird, daß dieser Fall sich durch verhältnismäßige Einfachheit der Berechnung auszeichnet, aber doch neue charakteristische Züge aufweist. Er läßt sich auch ganz leicht verwirklichen, falls man die Größe x nicht als Länge, sondern als Drehungswinkel auffaßt und dementsprechend die drehende Brown'sche Molekularbewegung untersucht. Ich habe schon an anderer Stelle darauf hingewiesen, daß die drehenden Molekularschwankungen eines sehr kleinen Spiegels, der an einem Torsionsfaden aufgehängt ist, unter Umständen meßbare Größe erlangen müssen[1]). Bei diesen tritt eine elastische Kraft der eben erwähnten Art ins Spiel.

Vor allem möge nun eine allgemeine Funktionalgleichung abgeleitet werden, welche die zeitlichen Veränderungen der Wahrscheinlichkeitsverteilung definiert und uns im späteren zur Grundlage dienen wird. Es bezeichne nämlich $W(x, x_0)_t\,dx$ die Wahrscheinlichkeit, daß ein anfänglich vom Punkt x_0 ausgegangenes Teilchen nach Verlauf der Zeit t eine Abszisse

$$x \ldots x + dx$$

besitze. Ein solches Teilchen muß zur Zeit θ irgend eine (gleiche oder verschiedene) Lage

$$\alpha \ldots \alpha + d\alpha$$

eingenommen haben, und die Bewegungen in den Zeiten θ und $t-\theta$ sind voneinander vollkommen unabhängig[2]). Somit setzt sich $W(x, x_0)_t$ offenbar aus der Summe der Wahrscheinlichkeiten für irgend eine Mittellage α zusammen, von denen jede sich als Produkt zweier Wahrscheinlichkeiten darstellt: entsprechend der Verschiebung des Teilchens von x_0 bis α während der Zeit θ und der Verschiebung von α bis x während der Zeit $(t-\theta)$. Es muß also für

[1]) Siehe: H. A. Lorentz, Abhandlungen ü. theor. Physik, I p. 23 (1906); J. Stock, Bull. Int. de l'Acad. d. Sc. d. Cracovie, 1911, p. 18; M. Smoluchowski, Proc. Intern. Congress of Mathematics, Cambridge 1912, II. p. 192 [p. 195 du présent Volume. *Ed.*].

[2]) [Voir à ce sujet un mémoire de M. Reinhold Fürth, Annalen der Physik, Bd. **60**, pp. 77—94, 1919. *Ed.*].

[1]) M. Smoluchowski, Phys. Zeitschr. **13**, 1069, 1912, insb. §§ 16, 17. [p. 226 du présent Volume. *Ed.*].

[2]) Dies beruht auf der grundsätzlich vorausgesetzten Zufälligkeit der Brown'schen Bewegungsimpulse.

den Fall eines beliebigen Kraftfeldes allgemein die Gleichung gelten:

$$W(x, x_0)_t\, dx = dx \int_{-\infty}^{+\infty} W(\alpha, x_0)_\theta\, W(x, \alpha)_{t-\theta}\, d\alpha. \tag{9}$$

§ 6. Um nun diese Gleichung auf unser Beispiel anwenden zu können, berufen wir uns auf den soeben behandelten Fall, indem wir uns anstatt des Gewichtes P eine elastische Kraft

$$X = -\alpha x$$

wirkend denken. Dann wird die Verteilung von Teilchen, die zur Zeit $t = 0$ vom Punkt x_0 ausgehen, nach genügend kurzer Zeit τ ebenfalls annähernd durch die zu (7) analoge Formel

$$W(x, x_0)_\tau\, dx = \frac{1}{2\sqrt{\pi D \tau}}\, e^{-[x - x_0 + \alpha\gamma x_0 \tau]^2/4D\tau}\, dx$$

gegeben sein, denn das Korrektionsglied $\alpha\gamma x_0 \tau$ entspricht zwar der Annahme einer überall gleichen Kraft von dem für x_0 geltenden Betrag, aber der hieraus erwachsende Fehler ist natürlich desto geringer, je kürzer wir τ wählen, da die Teilchen sich dann desto weniger weit von x_0 entfernen.

Für genügend kleine τ nehmen wir also unter Verwendung der Abkürzung $\alpha\gamma = \beta$ an:

$$W(x, x_0)_\tau = \frac{1}{2\sqrt{\pi D \tau}}\, e^{-[x - x_0(1-\beta\tau)]^2/4D\tau}.$$

Daraus schließen wir unter Verwendung von Formel (9) auf die Verteilung im Zeitpunkt 2τ:

$$W(x, x_0)_{2\tau} = \frac{1}{4\pi D \tau} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-[[\alpha - x_0(1-\beta\tau)]^2 + [x - \alpha(1-\beta\tau)]^2]/4D\tau}\, d\alpha =$$

$$= \frac{1}{2\sqrt{\pi D \tau}\sqrt{1 + (1-\beta\tau)^2}}\, e^{-[x - x_0(1-\beta\tau)^2]^2/4D\tau[1 + (1-\beta\tau)^2]}.$$

In derselben Weise fortfahrend, erhält man allgemein für die Verteilung zur Zeit $t = n\tau$:

$$W(x, x_0)_{n\tau} =$$

$$= \frac{1}{2\sqrt{\pi D \tau}\sqrt{1 + (1-\beta\tau)^2 + \ldots (1-\beta\tau)^{2(n-1)}}}\, e^{-[x - x_0(1-\beta\tau)^n]^2/4D\tau[1 + (1-\beta\tau)^2 + \ldots (1-\beta\tau)^{2(n-1)}]}.$$

Nun ergibt der Grenzübergang:

$$n\tau = t, \qquad \operatorname{Lim} \tau = 0$$

die gesuchte Endformel:

$$W(x, x_0)\, dx = \sqrt{\frac{\beta}{2\pi D(1 - e^{-2\beta t})}}\, e^{-\beta[x - x_0 e^{-\beta t}]^2/2D[1 - e^{-2\beta t}]}\, dx. \tag{10}$$

§ 7. Aus dieser Formel folgt weiter durch entsprechende Integration: die durchschnittliche Entfernung von der Gleichgewichtslage, zur Zeit t:

$$\bar{x} = x_0\, e^{-\beta t}; \tag{11}$$

der durchschnittliche Absolutwert jener Entfernung:

$$\overline{|x|} = \sqrt{\frac{2D(1 - e^{-2\beta t})}{\beta\pi}} \tag{12}$$

das mittlere Entfernungsquadrat:

$$\overline{x^2} = \frac{D}{\beta}[1 - e^{-2\beta t}] + x_0^2 e^{-2\beta t}. \tag{13}$$

Man sieht natürlich, daß die Bewegung (10) tatsächlich für kurze Zeiten mit der gewöhnlichen Brown'schen Bewegung (1) identisch ist. Mit zunehmender Zeit macht sich aber die elastische Kraft fühlbar, und zwar indem sie die Mittellage der Teilchen der Gleichgewichtslage $x = 0$ nähert und zugleich die Art der Verteilung modifiziert, so daß der Einfluß der Anfangslage x_0 allmählich verschwindet.

Nach Ablauf einer im Vergleich zu $1/\beta$ langen Zeit stellt sich eine stationäre Verteilung her:

$$\operatorname*{Lim}_{t=\infty} W(x, x_0) = W(x) = \sqrt{\frac{\beta}{2\pi D}}\, e^{-\beta x^2/2D}, \tag{14}$$

welche offenbar nur vom Werte des Verhältnisses β/D abhängt; dieses ist aber [siehe (2) und § 6] identisch mit:

$$\frac{\beta}{D} = \alpha\, \frac{N}{H\theta};$$

also ist im Exponenten des obigen Ausdruckes die bei Verschiebung aus der Null-Lage in die Lage x gegen die elastische Kraft geleistete Arbeit $\frac{1}{2}\alpha x^2$ enthalten. Es läuft dieser Spezialfall auf ein schon anderweitig bekanntes Resultat der statistischen Mechanik hinaus, demzufolge die Schwankungen eines molekularen Systems um die Gleichgewichtslage innerhalb äußerst langer Zeiten nach Maßgabe der Wahrscheinlichkeitsformel

$$W(\lambda)\,d\lambda = a e^{-NA_\lambda/H\theta}\,d\lambda \tag{15}$$

verteilt sind, in welcher A_λ die dem Parameterwert λ entsprechende Arbeit bedeutet. Das Quadratmittel dieser Schwankungen bezeichnen wir im folgenden mit ξ^2 und nennen ξ die „mittlere Schwankung":

$$\xi^2 = \operatorname*{Lim}_{t=\infty} \overline{x^2} = \frac{D}{\beta} = \frac{H\theta}{N}\frac{1}{\alpha}. \tag{16}$$

§ 8. Nebstbei bemerken wir, daß man die Formel (13) direkt auf einfache Weise gewinnen kann, indem man in unserem Falle die von Langevin [1]) angewendete Ableitungsmethode der Formel (1) benützt. Man verfährt dabei in analoger Weise wie bei Ableitung des Virialtheorems. Für ein jedes Teilchen gilt nämlich eine Bewegungsgleichung von der Form:

$$m\frac{d^2x}{dt^2} = X - \alpha x - \frac{1}{\gamma}\frac{dx}{dt}, \tag{17}$$

in welcher X die von den unregelmäßigen Molekularstößen herrührenden Stoßkräfte bedeutet, und die beiden anderen Glieder die elastische Kraft und den Reibungswiderstand vorstellen.

Durch Multiplizieren mit x und Integrieren nach der Zeit erhält man

$$\frac{m}{2}\frac{d}{dt}(x^2) = -\frac{x^2}{2\gamma} + \int\left[xX - \alpha x^2 + m\left(\frac{dx}{dt}\right)^2\right]dt + \text{Const.}$$

Bildet man eine derartige Gleichung für jedes einzelne Teilchen, summiert die entsprechenden Glieder und dividiert durch die Anzahl der Teilchen, so erhält man die auf die Mittelwerte bezügliche Gleichung:

$$\frac{m}{2}\frac{d\overline{(x^2)}}{dt} + \frac{\overline{x^2}}{2\gamma} + \alpha\int\overline{x^2}\,dt = k\theta t + \text{Const.}$$

Der Durchschnittswert des Gliedes

$$m\left(\frac{dx}{dt}\right)^2$$

[1]) P. Langevin, Comptes Rendus **146**, p. 530, 1908.

muß nämlich gleich sein dem doppelten Betrag der auf einen Freiheitsgrad entfallenden mittleren kinetischen Energie $k\theta$; der Mittelwert des Gliedes

$$\sum\int xX\,dt$$

muß aber im Vergleich zu den übrigen verschwindend klein werden, da die Molekularstöße als von x unabhängig vorausgesetzt werden, also für jedes x durchschnittlich für gleichviel Teilchen im positiven wie im negativen Sinne erfolgen [1]).

Die Differentialgleichung:

$$\frac{m}{2}\frac{d^2}{dt^2}\overline{(x^2)} + \frac{1}{2\gamma}\frac{d}{dt}\overline{(x^2)} + \alpha\overline{x^2} - k\theta = 0 \tag{18}$$

hat offenbar zwei partikuläre Integrale von der Form

$$\overline{x^2} = \frac{k\theta}{\alpha} + Ae^{\nu t} \tag{19}$$

wobei:

$$\nu = -\frac{1}{2m\gamma}\left[1 \pm \sqrt{1 - 8m\alpha\gamma^2}\right].$$

Nun sind je nach der Größe des Elastizitätskoeffizienten α die bekannten zwei Fälle zu unterscheiden. Wenn

$$\alpha > \frac{1}{8m\gamma^2},$$

so entspricht dies der bekannten, durch Reibung gedämpften periodischen Schwingung, und das Glied $k\theta/\alpha$ stellt dann [in (19)] die von der Molekularbewegung herrührende Korrektion vor. Im Falle aperiodischer Bewegung

$$\alpha << \frac{1}{8m\gamma^2},$$

[1]) [En la note (2) de la page 262 du présent mémoire, Smoluchowski attire lui-même l'attention du lecteur sur cette hypothèse qui, dit-il, constitue *le point faible* de son raisonnement. La même question a été reprise et étudiée à fond par M. L. S. Ornstein dans plusieurs mémoires présentés à l'Académie des Sciences d'Amsterdam ; voir: Verslag d. Wis- en Natuurkundige Afdeeling, Kon. Akad. v. Wet. te Amsterdam, v. 31 Maart 1917, 29 December 1917, 29 September 1918, 26 Januari 1918 et 22 Februari 1919. *Ed.*].

welcher uns im obigen interessiert, erhält man die zwei Näherungswerte:

$$\nu_1 = -\frac{1}{m\gamma} \qquad \nu_2 = -2\alpha\gamma.$$

Das Einsetzen der auf Brown'sche Teilchen bezüglichen Zahlenwerte ergibt nun für ν_1 eine so enorme Größenordnung, daß die Funktion

$$A_1 e^{\nu_1 t}$$

einen außerordentlich rasch verschwindenden Bewegungsprozeß vorstellt [1]). Die in der Praxis zur Beobachtung gelangenden Bewegungen sind also allein durch die zweite Lösung ν_2 repräsentiert. Setzt man also in (19) die Anfangsentfernung x_0 ein:

$$x_0^2 = \frac{k\theta}{\alpha} + A_2$$

und bemerkt man, daß

$$\frac{k\theta}{\alpha} = \frac{D}{\beta}; \qquad \alpha\gamma = \beta$$

ist, so ergibt dies wieder die vorher abgeleitete Formel (13), welche natürlich ebensowohl die Lagenverteilung einer Schar von Teilchen wie die Wahrscheinlichkeitsverteilung eines einzigen Teilchens vorstellt.

Diese Ableitung ist insofern interessant, als sie den allmählichen Übergang zu gewöhnlichen elastischen Schwingungen klarlegt [2]). Leider ist sie auf andere Kraftgesetze nicht anwendbar, während die Methode des § 6 sich wenigstens im Prinzip auch auf andere Fälle übertragen ließe, allerdings unter Bewältigung größerer mathematischer Schwierigkeiten.

§ 9. An den Gleichungen (10) bis (14) lassen sich bequem einige charakteristische Züge studieren, welche für molekulare Phänomene allgemeinere Bedeutung besitzen.

[1]) Es verschwindet nämlich in außerordentlich raschem Tempo der Einfluß der Anfangsgeschwindigkeit, und es verbleibt nur der langsam verschwindende Einfluß der Anfangsentfernung, was damit zusammenhängt, daß die Bewegungen in aufeinanderfolgenden Zeitintervallen τ voneinander unabhängig sind.

[2]) Allerdings wären gewisse schwache Punkte der Argumentation noch eingehender klarzulegen, insbesondere die Vernachlässigung des Gliedes $\Sigma \int X x\, dt$.

Bekanntlich hängt nach Boltzmann die Wahrscheinlichkeit eines Zustandes (das ist die relative Häufigkeit des Vorkommens desselben innerhalb außerordentlich langer Zeit) mit dessen Entropie durch die bekannte Beziehung zusammen:

$$S = k \log W.$$

Somit kann man in unserem Falle den Elongationen x der Teilchen bestimmte Entropiewerte zuordnen, und zwar nach Gleichung (14):

$$S = \text{const.} - k\frac{\beta x^2}{2D} = \text{const.} - \frac{k}{2}\left(\frac{x}{\xi}\right)^2. \tag{20}$$

Das Maximum der Entropie entspricht selbstverständlich der Gleichgewichtslage $x = 0$.

Die vom Punkt x_0 ausgehenden Teilchen bewegen sich nun im ersten Augenblicke rein „Brownisch", d. i. in Übereinstimmung mit (1), also bewegen sie sich (annähernd) ebenso wahrscheinlich im Sinne zunehmender wie im Sinne abnehmender Entropie. Und dieser Satz gilt auch für jeden beliebigen späteren Zeitpunkt, da der Beginn der Beobachtungszeit natürlich willkürlich ist.

Handelt es sich aber um eine längere Beobachtungsdauer, so ist für den weiteren Verlauf der Bewegung das Verhältnis der Anfangselongation x_0 zur mittleren Schwankung ξ [(16)] maßgebend. Ist der Anfangszustand sehr „anormal", das heißt, ist x_0 sehr groß im Vergleich zur mittleren Schwankung ξ, so sinkt die große Mehrzahl der Teilchen schon nach kurzer Zeit unter den Anfangswert x_0 hinab, das heißt, sie bewegen sich im Sinne wachsender Entropie. Denn die Größe des Zeitintervalles Δt, nach dessen Verlauf beispielsweise fünfmal so viel Teilchen sich unter x_0 befinden als über x_0, wird durch die Bedingungsgleichung für Δt definiert sein:

$$\int_{-\infty}^{x_0} W(x, x_0)_{\Delta t}\, dx = 5 \int_{x_0}^{\infty} W(x, x_0)_{\Delta t}\, dx. \tag{21}$$

Das Einsetzen der Ausdrücke (10) ergibt für Δt die Beziehung:

$$\Delta t = \frac{1}{\beta} \log \frac{1 + 2\left(\frac{z\,\xi}{x_0}\right)^2}{1 - 2\left(\frac{z\,\xi}{x_0}\right)^2}$$

wobei z eine reine Zahlengröße bedeutet, nämlich die Zahl, welche der Gleichung

$$\int_0^z e^{-x^2}\,dx = \tfrac{1}{2}\sqrt{\pi}$$

genüge leistet, das ist ungefähr: $z = 0{\cdot}66$. Handelt es sich also um sehr anormale Anfangszustände, so findet man durch Reihenentwicklung des Logarithmus den Näherungswert:

$$\Delta t = \frac{4}{\beta}\left(\frac{z\,\xi}{x_0}\right)^2, \tag{22}$$

welcher zeigt, wie sehr jenes „Verzögerungsintervall" Δt mit Zunahme des Abnormalitätsverhältnisses (x_0/ξ) abnimmt.

Ist jedoch der Ausgangspunkt innerhalb des mittleren Schwankungsbereiches ξ gelegen, so daß

$$\frac{x_0}{\xi} < z\sqrt{2}$$

ist, so hat die Gleichung (21) keine Lösung für Δt, denn dann ist überhaupt keine Tendenz zur Entropiezunahme vorhanden, sondern es tritt im Gegenteil im Mittel eine Entropieabnahme ein.

In direkter Weise zeigt auch die Gleichung (13), daß das Quadratmittel der Elongationen der Teilchen mit der Zeit zu- oder abnimmt, je nachdem der Ausgangspunkt innerhalb oder außerhalb des mittleren Schwankungsbereiches gelegen ist, und daß es sich asymptotisch dem Werte ξ^2 nähert.

§ 10. Es ist somit klar, daß derartige Vorgänge in desto höherem Grade den Charakter der Irreversibilität annehmen, je anormaler der Anfangszustand ist. Auch der Vergleich der Gleichungen (11) und (13) lehrt, daß die molekularen Schwankungen gar nicht in Betracht kommen, wenn x_0 sehr groß ist im Verhältnis zu ξ, indem sich dann alle Teilchen fast genau nach der gewöhnlichen Reibungsformel

$$x = x_0\, e^{-\beta t}$$

bewegen. Natürlich ist diese Irreversibilität nur scheinbar, da wir gesehen haben, daß in jedem Moment die beiden Bewegungsrichtungen gleich möglich sind, und da wirklich immer eine durch (10) genau angegebene Wahrscheinlichkeit zur Erreichung eines beliebigen Zustandes von einem beliebigen Ausgangspunkt besteht, daher auch die ursprüngliche Lage in genügend langen Zeiträumen wieder erreicht wird.

An anderer Stelle[1]) habe ich, an die (dort ohne Beweis angegebenen) Formeln der §§ 6, 7 anknüpfend, gezeigt, wie man sogar zu einer Schätzung der „Wiederkehrzeit" eines stark anormalen Zustandes gelangen kann. Für die Größenordnung derselben fand ich den Ausdruck:

$$T = \frac{\sqrt{2\pi}}{\beta}\,\frac{\xi}{x_0}\,e^{\frac{1}{2}\left(\frac{x_0}{\xi}\right)^2} \tag{23}$$

dessen kolossales Anwachsen mit Zunahme der Abnormalität begreiflich macht, warum in der Praxis die Wiederkehr stark anormaler Zustände nie beobachtet wird.

§ 11. Die prinzipielle Reversibilität aller derartigen Vorgänge kommt auch darin zum Vorschein, daß dieselbe Formel (10) ohne Zeichenwechsel auch für umgekehrte Zeitfolge gilt, indem sie nämlich die Wahrscheinlichkeit bezeichnet[2]), daß ein Teilchen, welches sich momentan in x_0 aufhält, sich vor der Zeit t im Bereiche

$$x \ldots x + dx$$

befunden habe. Es folgt dies unmittelbar schon aus der Betrachtung des statistischen Gleichgewichts der den stationären Zustand charakterisierenden Bewegungsvorgänge. Aber es läßt sich das noch in folgender spezieller Weise erläutern. Die Wahrscheinlichkeit, daß ein Teilchen eines derartigen, lange Zeit sich selbst überlassenen Systems sich im Bereiche

$$x_0 \ldots x_0 + dx_0$$

befinde, beträgt nach Analogie mit (14)

$$W(x_0)\,dx_0 = \sqrt{\frac{\beta}{2\pi D}}\; e^{-\beta x_0^2/2D}\,dx_0 .$$

[1]) „Gültigkeitsgrenzen des zweiten Hauptsatzes der Wärmetheorie" [Vorträge über die Kinetische Theorie der Materie und der Elektrizität, Leipzig, 1914, pp. 89—121; Mémoire N° XXV du présent Volume. *Ed.*].

[2]) Als Wahrscheinlichkeit können wir dabei den Prozentsatz der günstigen Fälle definieren, welcher sich während äußerst langer, von außen nicht gestörter Vorgangsdauer einstellen würde.

Das Produkt dieses Ausdruckes und des Ausdruckes (10), nämlich

$$W(x_0)W(x,x_0)\,dx\,dx_0 = \frac{\beta}{2\pi D\sqrt{1-e^{-2\beta t}}}\, e^{-\frac{\beta}{2D}\frac{x^2-2xx_0e^{-\beta t}+x_0^2}{1-e^{-2\beta t}}}\,dx\,dx_0 \tag{24}$$

bezeichnet somit die Wahrscheinlichkeit, daß ein Teilchen sich anfangs im Bereich

$$x_0 \ldots x_0 + dx_0,$$

und daß es sich zu einem um t späteren Zeitpunkt im Bereiche

$$x \ldots x + dx$$

aufhalte, oder, was desselbe heißt: daß es sich anfangs in x befinde und zu einem um t früheren Zeitpunkt in x_0 befunden habe. Dividiert man also jenen Ausdruck durch (14), so folgt

$$\sqrt{\frac{\beta}{2\pi D[1-e^{-2\beta t}]}}\, e^{-\frac{\beta}{2D}\frac{[x_0-xe^{-\beta t}]^2}{[1-e^{-2\beta t}]}}\,dx_0$$

als Wahrscheinlichkeit, daß ein Teilchen, welches sich in x befindet, sich vor der Zeit t in

$$x_0 \ldots x_0 + dx_0$$

aufgehalten habe. Werden x und x_0 vertauscht, so folgt daraus eben die zu beweisende Behauptung. Selbstverständlich setzt sich die stationäre Verteilung (14) aus lauter nach dem Schema (24) verlaufenden Elementarvorgängen zusammen und sie ergibt sich tatsächlich aus jenem Ausdrucke durch Integration nach x_0 zwischen den Grenzen $-\infty$ und $+\infty$.

Was übrigens die Bewegungsvorgänge innerhalb des mittleren Schwankungsbereiches anbelangt, so kommt in denselben auch jene scheinbare Irreversibilität des § 10 nicht zum Vorschein, und die Vorgänge haben einen der gewöhnlichen Brown'schen Bewegung verwandten Charakter. Darin scheint mir eben das Hauptinteresse dieses Beispiels zu liegen, daß man an demselben zum ersten Mal Gelegenheit hat, den graduellen Übergang von scheinbarer thermodynamischer Irreversibilität zur regellosen Molekularbewegung im Detail zu verfolgen.

Analog werden sich auch z. B. Gummigutt-Teilchen verhalten, welche, der Schwere folgend, sich vorzugsweise in der Nähe des

Gefäßbodens aufhalten müssen. Für diesen Fall haben bekanntlich Perrin und dessen Mitarbeiter die mit der Zeit sich einstellende stationäre Verteilung [entsprechend der Gleichung (14) unseres Beispieles] experimentell studiert und haben deren Übereinstimmung mit der allgemeinen theoretischen Formel (15) nachgewiesen. Die Ableitung der Formel, welche unserer (10) entsprechen würde, stößt jedoch in diesem Falle auf größere rechnerische Schwierigkeiten wegen der durch den Gefäßboden bedingten Diskontinuität, und sind auch experimentelle Untersuchungen hierüber noch ausständig [1]). Weitere Aufschlüsse bezüglich dieses Punktes hoffe ich in Zukunft erbringen zu können

[1]) [Voir à ce sujet un mémoire de M. R. Fürth inséré aux Annalen d. Physik (4), Bd. 53., pp. 177—213, pour 1917. *Ed.*].