7. *Über Brownsche Molekularbewegung unter Einwirkung äußerer Kräfte und deren Zusammenhang mit der verallgemeinerten Diffusionsgleichung;*

von M. v. Smoluchowski.

Im folgenden möge das Problem einer gewissen Verallgemeinerung der Formeln für Brownsche Molekularbewegung behandelt werden, welches ich in einzelnen Spezialfällen bereits anläßlich anderer Untersuchungen berührt habe.[1]) Während sich nämlich die bekannte, von Einstein, mir und Langevin entwickelte Theorie der Brownschen Bewegung auf den einfachsten Fall bezieht, in welchem ein Teilchen vorausgesetzt wird, das von den unregelmäßigen Molekularstößen des umgebenden Mediums, aber sonst von keinen äußeren Kräften beeinflußt wird, wollen wir nun untersuchen, wie sich die betreffenden Gesetze ändern, falls es sich um Teilchen handelt, die unter Einwirkung gegebener äußerer Kräfte stehen.

Diese Aufgabe bietet vor allem theoretisches Interesse, indem sich dabei, wie l. c. gezeigt wurde, der allmähliche Übergang zwischen dem Stadium der ungeordneten Brownschen Bewegung und dem Geltungsbereich des Irreversibilitätsbegriffes der makroskopischen Physik mathematisch genau verfolgen läßt. Sie bietet aber auch Gelegenheit für direkte experimentelle Anwendungen, wie weiterhin gezeigt werden wird.

Stellen wir uns vor, es sei eine Schar gleichartiger, unter Einfluß der molekularen Agitation und einer Kraft $f(x)$ stehender Teilchen vorhanden, die alle zur Zeit $t = 0$ von der Abszisse $x = x_0$ ausgegangen seien. Es möge dann $W(x_0, x, t)\,dx$ den Bruchteil derselben bedeuten, welcher zur Zeit t auf das Intervall $x \ldots x + dx$ entfällt. Da die Bewegung eines jeden

1) M. v. Smoluchowski, Bull. Acad. Cracovie p. 418. 1913; Göttinger Vorträge über kinet. Theorie der Materie p. 87. Leipzig 1914.

Teilchens ganz zufällig erfolgt, in dem Sinne, daß sie unabhängig ist von seiner Vorgeschichte[1]), wie auch von den Bewegungen der übrigen Teilchen, so erhält man eine allgemeine Bedingung für die Funktion $W(x_0, x, t)$, wenn man sich die Verteilung zur Zeit t aus einer auf einen früheren Zeitpunkt ϑ bezüglichen Verteilung entstanden denkt, in der Form:

$$W(x_0, x, t) = \int W(x_0, \alpha, \vartheta)\, W(\alpha, x, t-\vartheta)\, d\alpha, \tag{1}$$

wobei die Integration über die Grenzen des zur Verfügung stehenden X-Bereiches zu erstrecken ist.

Mit Hilfe dieser Integralgleichung konstruierte ich in meiner früheren Arbeit eine Lösung unseres Problems für den Fall einer elastischen Kraft $f(x) = -a\,x$, indem ich von der physikalisch evidenten[2]) Tatsache ausging, daß die Funktion $W(x_0, x, \vartheta)$ sich für genügend kurze Zeitintervalle ϑ auf die gewöhnliche Formel der Brownschen Bewegung

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

reduzieren muß, und daß sich bei weiterer Annäherung die Wirkung der Kraft $f(x)$ durch Einführung einer — für die Umgebung des x_0-Punktes als konstant anzusehenden — Verschiebung des Ausgangspunktes x_0 ersetzen läßt. Bedeutet also β die Beweglichkeit des Teilchens, so gilt für entsprechend kurze ϑ die Formel

$$W(x_0, x, \vartheta)\, dx = \frac{1}{2\sqrt{\pi D \vartheta}}\, e^{-\frac{[x - x_0 - \beta\vartheta f(x)]^2}{4 D \vartheta}}\, dx. \tag{3}$$

Mittels derselben erhält man durch n-mal wiederholte Integration nach (1) die Verteilung für n sukzessive Intervalle ϑ und hieraus ergibt sich mittels Grenzüberganges für verschwindende ϑ bei konstantem $n\,\vartheta = t$ die Lösung unseres Problems. Diese direkte Methode ist jedoch wegen der Kom-

---

1) Es gilt das allerdings nur für Zeiten, die wesentlich länger sind als die „mittlere Dauer der annähernd geradlinigen Bewegung" des Teilchens; in der Praxis sind das außerordentlich kurze Zeiten und ist diese Einschränkung ohne Bedeutung.

2) Denn die Mittelwerte der Brownschen Verschiebung nehmen proportional zur Wurzel aus der Zeit ϑ ab, während die durch äußere Kräfte hervorgebrachten Verschiebungen proportional sind zu ϑ.

plikation der betreffenden Integralausdrücke in komplizierteren Fällen praktisch kaum anwendbar. Daher ist es von Interesse, daß sich die Aufgabe auch durch Lösung einer Differentialgleichung erledigen läßt, was meist viel weniger Schwierigkeiten bietet.

Es ist nämlich dem eben Gesagten zufolge leicht einzusehen, daß die Anzahl der Teilchen, welche in einem entsprechend kurzen Zeitraume Δt durch die Abszisse x hindurchtreten, sich additiv zusammensetzt aus der Diffusionsströmung und der durch die Kraft f bewirkten konvektiven Teilchenströmung, somit gegeben ist durch

$$\left[-D\frac{\partial W}{\partial x} + \beta W f(x)\right]\Delta t.$$

Berechnet man also die pro Zeiteinheit auf den Abschnitt $x \ldots x + \Delta x$ entfallende Anhäufung der Teilchen, so ergibt dies die Differentialgleichung

$$\frac{\partial W}{\partial t} = D\frac{\partial^2 W}{\partial x^2} - \beta\frac{\partial}{\partial x}[W f(x)], \tag{4}$$

welcher die Verteilungsfunktion W Genüge leisten muß. Dieselbe kann auch makroskopisch als Gleichung für die Diffusion einer solchen Substanz aufgefaßt werden, welche von der äußeren Kraft f beeinflußt wird, da ja der Diffusionsprozeß gerade aus der Superposition der Brownschen Bewegung der einzelnen Substanzmoleküle resultiert. Natürlich läßt sie sich auch als verallgemeinerte Wärmeleitungsgleichung interpretieren, doch ist eine solche Auffassung nur in dem Falle $f(x) =$ const. ungezwungen durchführbar, welcher die Verbreitung der Wärme in einer konvektiv in Richtung der X strömenden inkompressibeln Flüssigkeit darstellt; für andere Formen von f müßte man eine in x variable spezifische Wärme einführen, oder die Kontinuitätsgleichung aufgeben.

Zur näheren Bestimmung der Verteilungsfunktion W gehört natürlich noch die Angabe des Anfangszustandes, und zwar möge, um den erwähnten Voraussetzungen zu entsprechen, W für $t = 0$ überall gleich Null angenommen werden, mit Ausnahme der unmittelbaren Umgebung des Punktes x_0, während gleichzeitig $\int W\,d x = 1$ ist. Diese Anfangsbedingung definiert das Quellenintegral der Differentialgleichung (4) und daraus erhält man die allgemeine Lösung für eine beliebige, durch eine Funktion $F(x)$ dargestellte Anfangsverteilung durch Superposition der voneinander unabhängigen Partialprozesse in der Form:

$$W(x, t) = \int F(x_0)\, W(x_0, x, t)\, d\, x_0\,. \tag{5}$$

Es ist wohl anzunehmen, daß derartige Lösungen der verallgemeinerten Diffusionsgleichung (4) öfters untersucht worden seien, obzwar ich solche Arbeiten nicht auffinden konnte. Auf jeden Fall dürfte es von Interesse sein, die Integration für die nachstehenden einfachen Spezialfälle durchzuführen, welche theoretisch oder praktisch von Wichtigkeit sind.

A. Den einfachsten Fall eines „statischen“ Systems, wo die Teilchen von einer in die Normallage zurückwirkenden elastischen Kraft $f(x) = -a\,x$ beeinflußt werden, habe ich l. c. mittels der direkten Methode behandelt und habe als Lösung gefunden:

$$W(x_0, x, t) = \sqrt{\frac{\gamma}{2\,\pi\, D\,(1 - e^{-2\gamma t})}}\; e^{-\frac{\gamma\,(x - x_0\, e^{-\gamma t})^2}{2\, D\,(1 - e^{-2\gamma t})}}\,, \tag{6}$$

wobei γ zur Abkürzung für $\gamma = a\,\beta$ gesetzt ist.

Tatsächlich verifiziert man mittels direkter Ausrechnung, daß diese Funktion der Differentialgleichung

$$\frac{\partial W}{\partial t} = D\,\frac{\partial^2 W}{\partial x^2} + \gamma\, x\,\frac{\partial W}{\partial x} + \gamma\, W \tag{7}$$

Genüge leistet. Auch ist ohne weiteres ersichtlich, daß sie sich für kurze Zeiten auf (3) bzw. (2) reduziert. Wir sehen also, daß unsere damalige Lösung sich in unsere jetzige verallgemeinerte Theorie richtig einordnet.

Was die experimentelle Verwirklichung dieses Falles anbelangt, wurde schon damals darauf hingewiesen, daß die Winkelverschiebungen eines an einem Torsionsfaden befestigten Spiegelchens von demselben Wahrscheinlichkeitsgesetze beherrscht werden, und daß die Möglichkeit diesbezüglicher Messungen nicht ausgeschlossen erscheint.

B. Der Fall einer konstanten Kraft, welcher z. B. durch die Brownsche Bewegung von Teilchen repräsentiert wird, die spezifisch schwerer sind als das umgebende Medium, erledigt sich ohne weiteres, falls keine speziellen Grenzbedingungen im Endlichen in Betracht kommen, da dann offenbar (3) mit konstantem $f(x)$ für beliebig lange Zeiten gültig bleibt. Es kommt dies natürlich einfach auf eine Superposition von Diffusions- und Fallbewegung hinaus.

C. Komplizierter wird die Sache, falls beispielsweise die Nebenbedingung auftritt, daß an der Stelle $x = 0$ fortwährend die Teilchenkonzentration $W = 0$ herrschen muß. Dies würde durch Versuchsbedingungen verwirklicht, ähnlich den von Brillouin angewendeten, bei welchen jedes an den Gefäßboden $x = 0$ ankommende Teilchen an demselben festklebt. Dann gilt, wie ich kürzlich gezeigt habe:[1])

$$(8) \qquad W(x_0, x, t) = \frac{e^{-\frac{c(x-x_0)}{2D} - \frac{c^2 t}{4D}}}{2\sqrt{\pi D t}} \left[e^{-\frac{(x-x_0)^2}{4Dt}} - e^{-\frac{(x+x_0)^2}{4Dt}} \right],$$

wenn c die normale Fallgeschwindigkeit $c = -\beta f$ bedeutet, was durch die Transformation auf ein mit der Geschwindigkeit c bewegtes Koordinatensystem in die von Schrödinger angegebene Lösung übergeht. Dieselbe findet praktische Anwendung bei der Berechnung der Ehrenhaft-Millikanschen Versuche.

D. Nehmen wir im Gegensatz zum letzten Falle an, daß der Gefäßboden $x = 0$ für die auftreffenden Teilchen undurchdringlich sei und dieselben wieder reflektiere, wie dies bei den Versuchen[2]) von Perrin, Ilijn, Westgren u. a. über Schwereverteilung von sedimentierten Gummigutt-Emulsionen u. dgl. der Fall war. Diese Bedingung, welche das astatische System (B) in ein statisches verwandelt und welche als „ausgearteter Fall" der linearen Differentialgleichung zu bezeichnen wäre, lautet[3])

---

1) M. v. Smoluchowski, Phys. Zeitschr. **16.** p. 318. 1915; E. Schrödinger, l. c. p. 289. Vgl. auch L. Brillouin, Ann. chim. phys. **27.** p. 412. 1912; M. v. Smoluchowski, Wien. Ber. II. **124.** p. 263. 1915.

2) J. Perrin, zusammenfassende Darstellungen: Rapp. d. Congrès Solvay p. 179. Paris 1912; Die Brownsche Bewegung usw., Kolloidchemische Beihefte **1.** p. 221. 1910. Vgl. außerdem: B. Ilijn, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **44.** p. 157. 1912; A. Westgren, Zeitschr. f. phys. Chem. **88.** p. 151. 1913; J. Perrin, Compt. rend. **158.** p. 1168. 1914; R. Costantin, l. c. **158.** p. 1171, 1341. 1914.

3) Wir vernachlässigen die Widerstandsvermehrung in der Nachbarschaft der ebenen Wand, da dieselbe nur bis zu Entfernungen von der Größenordnung des Teilchendurchmessers merklich ist.

$$D \frac{\partial W}{\partial x} + c W = 0 \quad \text{für } x = 0,$$

und als Lösung habe ich hierfür mittels Fourierscher Methoden gefunden:

$$(9) \quad \begin{cases} W(x_0 . x, t) = \dfrac{1}{2\sqrt{\pi D t}} \left[e^{-\frac{(x - x_0)^2}{4 D t}} + e^{-\frac{(x + x_0)^2}{4 D t}} \right] e^{-\frac{c(x - x_0)}{2 D} - \frac{c^2 t}{4 D}} \\ \qquad + \dfrac{c}{D\sqrt{\pi}} e^{-\frac{c x}{D}} \displaystyle\int_{\frac{x + x_0 - c t}{2\sqrt{D t}}}^{\infty} e^{-z^2} dz. \end{cases}$$

Derartige Spezialfälle der mit Schwere kombinierten Diffusion lassen sich aber auch sehr einfach auf Grund des nachstehenden Satzes allgemein lösen: Das Quellen-Integral der Differentialgleichung

$$(10) \qquad \frac{\partial u}{\partial t} = D \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + c \frac{\partial u}{\partial x},$$

welches einer der für $x = 0$ geltenden Grenzbedingungen:

$$\text{a) } u = 0 \quad \text{oder} \quad \text{b) } \frac{\partial u}{\partial x} = 0 \quad \text{oder} \quad \text{c) } \frac{\partial u}{\partial x} + h u = 0$$

entspricht, ist gegeben durch die Formel:

$$(11) \qquad u = U e^{-\frac{c}{2 D}(x - x_0) - \frac{c^2 t}{4 D}},$$

worin U das der entsprechenden Grenzbedingung:

$$\text{a) } U = 0 \quad \text{oder} \quad \text{b) } U - \frac{2 D}{c} \frac{\partial U}{\partial x} = 0$$

$$\text{oder c) } \left(h - \frac{c}{2 D}\right) U + \frac{\partial U}{\partial x} = 0$$

Genüge leistende Quellen-Integral der Differentialgleichung

$$(12) \qquad \frac{\partial U}{\partial t} = D \frac{\partial^2 U}{\partial x^2}$$

bedeutet.

Mittels dieses, a posteriori leicht direkt verifizierbaren Satzes lassen sich derlei Aufgaben auf die genügend bekannten Lösungen der gewöhnlichen Wärmeleitungsgleichung zurückführen, und sobald man auf diese Weise das Quellenintegral von (10) ermittelt hat, erhält man die einer beliebigen Anfangsverteilung angepaßte Lösung mittels des durch Formel (5) gekennzeichneten Superpositionsverfahrens.

Da der zuletzt behandelte Fall, wie erwähnt, in der Praxis eine hervorragende Rolle spielt, seien noch einige diesbezügliche Bemerkungen hinzugefügt. Wie die Formel (9) zeigt, ist die Verteilung der von x_0 ausgehenden Teilchen anfänglich dieselbe, als wie wenn der feste Gefäßboden gar nicht vorhanden wäre, also identisch mit (3) bzw. (2). Mit zunehmender Zeit macht sich dagegen der Einfluß des letzteren in wachsendem Maße bemerkbar und schließlich stellt sich die stationäre Sedimentationsverteilung

$$W(x)\,d\,x = \frac{c}{D}\,e^{-\frac{c\,x}{D}}\,d\,x \tag{13}$$

her, deren Gültigkeit seinerzeit von Einstein und mir theoretisch vorausgesehen und namentlich durch die schönen Arbeiten Perrins und seiner Schüler so genau experimentell erwiesen worden ist. Werden nämlich in letzterem Ausdrucke der Diffusionskoeffizient

$$D = \frac{H\,T}{N}\,\beta$$

und die Fallgeschwindigkeit c durch ihre Werte ersetzt, so sehen wir, daß der Koeffizient

$$\frac{c}{D} = \frac{4}{3}\,\frac{a^3\,\pi\,(\varrho - \varrho_0)\,g\,N}{H\,T}$$

ist, in Übereinstimmung mit dem für jenen Fall gültigen aerostatischen Exponentialgesetz. Letzteres stellt natürlich auch bei beliebiger Anfangsverteilung den schließlich eintretenden Endzustand dar.

Theoretisch interessant ist in unserem Falle der allmähliche Übergang zwischen den drei durch entsprechende Länge der Zeit t charakterisierten Stadien mit vorherrschendem Typus der Brownschen Bewegung, Fallbewegung und Sedimentationsverteilung, welche bisher immer gesondert untersucht wurden.

Die Gleichung (9) bzw. deren Verallgemeinerung im Sinne von (5) gilt übrigens noch für manche andere in der Praxis öfters vorkommende Fälle; erwähnt seien beispielsweise die Sedimentierung eines chemischen Niederschlages, der Prozeß des Filtrierens, das Durchströmen eines Flüssigkeits- oder Gasgemisches durch eine halbdurchlässige Wand, die Verteilung einer beigemischten Fremdsubstanz an Orten, wo Kristallbildung, Kondensation oder Verdampfung stattfindet u. dgl.

Auch ein von Gouy[1]) kürzlich mittels näherungsweiser Schätzungsmethoden behandeltes Problem gehört hierher: betreffend die Geschwindigkeit, mit welcher sich in der Atmosphäre das aerostatische Gleichgewicht zwischen Stickstoff und Sauerstoff herstellt.

Schließlich erwähnen wir noch, daß man in (9) nicht $c = 0$ setzen darf. Für diesen Fall, welcher den Verlauf der gewöhnlichen Diffusion bei Gegenwart eines undurchdringlichen Bodens darstellt, erhält man aber nach der bekannten Spiegelungsmethode die Lösung[2])

$$(14) \qquad W(x_0, x, t) = \frac{1}{2\sqrt{\pi D t}}\left[e^{-\frac{(x-x_0)^2}{4Dt}} + e^{-\frac{(x+x_0)^2}{4Dt}}\right].$$

Zu der allgemeinen Gleichung (4) zurückkehrend, bemerken wir noch folgendes:

Für unendlich lange Zeiten, wo sich eine stationäre Verteilung herstellt, resultiert aus (4) für vollständige Systeme infolge der Relation $\partial W / \partial t = 0$ die Formel:

$$(15) \qquad W = A e^{\frac{\beta}{D}\int f(x)\,dx} = A e^{-\frac{U}{HT}},$$

welche mit dem bekannten Verteilungsgesetz der statistischen Mechanik übereinstimmt, das die allgemeine Häufigkeit eines Parameterwertes als Funktion der bei Verschiebung aus der Normallage zu leistenden Arbeit U ausdrückt.

Multipliziert man (4) mit x oder x^2 und integriert über den ganzen Bereich der x, so gelangt man zu den folgenden Beziehungen für die Durchschnittswerte jener Größen:

$$(16) \qquad \frac{\partial(\bar{x})}{\partial t} = \beta \bar{f},$$

$$(17) \qquad \frac{\partial}{\partial t}\overline{(x - x_0)^2} = 2D + 2\beta\left[\overline{(x_0 - x) f}\right].$$

Die zweite Gleichung stellt die Abweichung dieses allgemeinen Falles von der bekannten, für die astatische Brownsche Bewegung gültigen Formel

$$\overline{(x - x_0)^2} = 2Dt$$

dar, wobei das Zusatzglied die Form des aus der Gastheorie

1) L. Gouy, Compt. rend. 158. p. 664. 1914.

2) M. v. Smoluchowski, Bull. Acad. Cracovie p. 418. 1913.

als Virial bekannten Ausdruckes besitzt.[1]) Der Einfluß des letzteren verschwindet selbstverständlich für kurze Zeiten t, so daß man in diesem Grenzfall, wie schon erwähnt, auf die gewöhnliche Formel zurückkommt.

Die Gleichung (16) könnte man der Beziehung gegenüberstellen, welche die gewöhnliche Dynamik für die Bewegung des Teilchens ergibt, wenn die Brownsche Bewegung vernachlässigt und nur die Wirkung der Kraft $f(x)$ und des Reibungswiderstandes in Rechnung gezogen wird:

$$dx/dt = \beta f(x) \tag{18}$$

Da letzteres der makroskopisch thermodynamischen Auffassung der Reibung als eines irreversibeln Vorganges entspricht, könnte man (18) auch kurz als thermodynamische Bewegungsformel bezeichnen. Dieselbe stimmt also gemäß (16) im Falle einer elastischen Kraft $f = -a\,x$, wie schon seinerzeit gezeigt wurde, vollständig mit den zeitlichen Änderungen der durchschnittlichen Verschiebung der Teilchen überein.

Nun sehen wir aber, daß dies nur in speziellen Fällen gelten kann, denn $\overline{f(x)}$ und $f(\bar{x})$ sind wohl identisch, wenn f eine lineare Funktion ist, aber durchaus nicht allgemein. Tatsächlich sieht man beispielsweise in dem Falle der Gleichung (9) ohne weiteres, daß die durchschnittliche Entfernung $\bar{x}$ des Teilchens vom Gefäßboden immer endlich bleibt, während die gewöhnliche, der molekularen Agitation des umgebenden Mediums keine Rechnung tragende Dynamik verlangen würde, daß das Teilchen mit konstanter Geschwindigkeit zu Boden sinke und daselbst liegen bleibe.

Ebenso läßt sich leicht nachweisen, daß die Bewegung gemäß Formel (18) zwar im Falle (A.) unter allen laut (6) möglichen Molekularbewegungen die wahrscheinlichste ist, daß aber die Übereinstimmung der thermodynamischen und der wahrscheinlichsten Vorgänge durchaus nicht allgemein gilt und insbesondere nicht im Falle (9).

Das bisher Gesagte bezog sich auf die Geschwindigkeit, mit welcher die Änderungen in einem System erfolgen, das von einem gegebenen Anfangszustand ausgeht. Aber auch

---

1) Darauf wurde ich infolge einer Unterredung mit Hrn. Prof. Ph. Frank aufmerksam, welcher dem Zusammenhang zwischen Virial und Brownscher Bewegung ein eingehenderes Studium gewidmet hat.

der noch weit prägnantere Gegensatz, welcher zwischen der thermodynamischen und molekularen Auffassung bezüglich der Art des schließlich resultierenden Endzustandes besteht, wird durch das letzterwähnte Beispiel klar illustriert. Für ein individuelles System gibt es natürlich überhaupt keinen Endzustand im Sinne des Entropiesatzes oder des H-Theorems, indem dasselbe sich von dem durch ein Maximum der Entropie S_m charakterisierten Zustand beliebig weit entfernen kann. Es kann sich also nur noch um die Frage handeln, ob jenes Theorem den wahrscheinlichsten oder aber den durchschnittlichen Endzustand des Systems richtig angibt, Begriffe, die allerdings meist durcheinander geworfen werden.

Diesbezüglich zeigt nun unser Beispiel, daß wohl die erstere, aber nicht die zweite Eventualität zutrifft. Denn die wahrscheinlichste Endlage eines Teilchens im Schwerefelde ist natürlich auch gemäß (9) der niedrigst gelegene Punkt $x = 0$, dagegen bleibt die durchschnittliche Entfernung des Teilchens vom Boden endlich und beträgt $\lim \bar{x} = D/c$. Würde eine Schar derartiger Teilchen vom Gefäßboden $x_0 = 0$ als Anfangslage ausgehen, so würden sie auf Kosten der Wärmeenergie gegen die Schwerkraft Arbeit leisten und deren durchschnittliche Entropie würde im Widerspruch mit dem II. Hauptsatz bis zu einem Grenzwert $\bar{S} = S_m - H/N$ abnehmen. In diesem Beispiel treten also die Mängel der klassischen „thermodynamischen" Betrachtungsweise noch greifbarer zutage, als in dem früher von mir untersuchten Falle (A.).

Krakau, Physik. Institut der Jagiellonischen Universität, Oktober 1915.

(Eingegangen 29. Oktober 1915.)