

**“Investigations on the theory of the brownian movement.” by A.Einstein**

(Los trabajos originales están en alemán)

A.Einstein Ann.d.Phys. 17(1905)549-560 “On the movement of small particles suspended in a stationary liquid demanded by the molecular kinetic theory of heat.”

A.Einstein Ann.d.Phys. 19(1906)371-381 “On the theory of the brownian movement.”

A.Einstein Ann.d.Phys. 19(1906)289-306 “A new determination of molecular dimensions.”  
Corrections Ann.d.Phys. 34(1911)591592

A.Einstein Zeit.f.Elektrochemie 13(1907)41-42 “Theoretical observations on the brownian motion.”

A.Einstein Zeit.f.Elektrochemie 14(1908)235-239 “The elementary theory of the brownian motion.”

De “Investigations on the theory of the brownian movement.” by A.Einstein,  
edited with notes by R.Fuerth, translated by A.D.Cowper, Dover Publ. 1956  
(first published by Methuen Co. 1926)

A continuación el original del primer trabajo (1905)  
y su traducción al inglés tomado de la publicación de Dover.

ANNALEN  
DER  
PHYSIK.

13657

BEGRÜNDET UND FORTGEFÜHRT DURCH  
F. A. C. GREN, L. W. GILBERT, J. C. POGGENDORFF, G. UND E. WIEDEMANN.

VIERTE FOLGE.

BAND 18.

DER GANZEN REIHE 323. BAND.

KURATORIUM:  
F. KOHLRAUSCH, M. PLANCK, G. QUINCKE,  
W. C. RÖNTGEN, E. WARBURG.

UNTER MITWIRKUNG  
DER DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT

UND INSBESONDERE VON  
M. PLANCK

HERAUSGEGEBEN VON  
PAUL DRUDE.

MIT ACHT FIGURENTAFELN.



LEIPZIG, 1905.  
VERLAG VON JOHANN AMBROSIIUS BARTH.

5. *Über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen;*  
*von A. Einstein.*

---

In dieser Arbeit soll gezeigt werden, daß nach der molekularkinetischen Theorie der Wärme in Flüssigkeiten suspendierte Körper von mikroskopisch sichtbarer Größe infolge der Molekularbewegung der Wärme Bewegungen von solcher Größe ausführen müssen, daß diese Bewegungen leicht mit dem Mikroskop nachgewiesen werden können. Es ist möglich, daß die hier zu behandelnden Bewegungen mit der sogenannten „Brownschen Molekularbewegung“ identisch sind; die mir erreichbaren Angaben über letztere sind jedoch so ungenau, daß ich mir hierüber kein Urteil bilden konnte.

Wenn sich die hier zu behandelnde Bewegung samt den für sie zu erwartenden Gesetzmäßigkeiten wirklich beobachten läßt, so ist die klassische Thermodynamik schon für mikroskopisch unterscheidbare Räume nicht mehr als genau gültig anzusehen und es ist dann eine exakte Bestimmung der wahren Atomgröße möglich. Erwiese sich umgekehrt die Voraussage dieser Bewegung als unzutreffend, so wäre damit ein schwerwiegendes Argument gegen die molekularkinetische Auffassung der Wärme gegeben.

§ 1. Über den suspendierten Teilchen zuzuschreibenden osmotischen Druck.

Im Teilvolumen  $V^*$  einer Flüssigkeit vom Gesamtvolumen  $V$  seien  $z$ -Gramm-Moleküle eines Nichtelektrolyten gelöst. Ist das Volumen  $V^*$  durch eine für das Lösungsmittel, nicht aber für die gelöste Substanz durchlässige Wand vom reinen Lösungs-

mittel getrennt, so wirkt auf diese Wand der sogenannte osmotische Druck, welcher bei genügend großen Werten von  $V^*/z$  der Gleichung genügt:

$$p V^* = R T z .$$

Sind hingegen statt der gelösten Substanz in dem Teilvolumen  $V^*$  der Flüssigkeit kleine suspendierte Körper vorhanden, welche ebenfalls nicht durch die für das Lösungsmittel durchlässige Wand hindurchtreten können, so hat man nach der klassischen Theorie der Thermodynamik — wenigstens bei Vernachlässigung der uns hier nicht interessierenden Schwerkraft — nicht zu erwarten, daß auf die Wand eine Kraft wirke; denn die „freie Energie“ des Systems scheint nach der üblichen Auffassung nicht von der Lage der Wand und der suspendierten Körper abzuhängen, sondern nur von den Gesamtmassen und Qualitäten der suspendierten Substanz, der Flüssigkeit und der Wand, sowie von Druck und Temperatur. Es kämen allerdings für die Berechnung der freien Energie noch Energie und Entropie der Grenzflächen in Betracht (Kapillarkräfte); hiervon können wir jedoch absehen, indem bei den ins Auge zu fassenden Lagenänderungen der Wand und der suspendierten Körper Änderungen der Größe und Beschaffenheit der Berührungsflächen nicht eintreten mögen.

Vom Standpunkte der molekularkinetischen Wärmetheorie aus kommt man aber zu einer anderen Auffassung. Nach dieser Theorie unterscheidet sich eingelöstes Molekül von einem suspendierten Körper *lediglich* durch die Größe, und man sieht nicht ein, warum einer Anzahl suspendierter Körper nicht derselbe osmotische Druck entsprechen sollte, wie der nämlichen Anzahl gelöster Moleküle. Man wird anzunehmen haben, daß die suspendierten Körper infolge der Molekularbewegung der Flüssigkeit eine wenn auch sehr langsame ungeordnete Bewegung in der Flüssigkeit ausführen; werden sie durch die Wand verhindert, das Volumen  $V^*$  zu verlassen, so werden sie auf die Wand Kräfte ausüben, ebenso wie gelöste Moleküle. Sind also  $n$  suspendierte Körper im Volumen  $V^*$ , also  $n/V^* = \nu$  in der Volumeneinheit vorhanden, und sind benachbarte unter ihnen genügend weit voneinander entfernt, so wird ihnen ein osmotischer Druck  $p$  entsprechen von der Größe:

$$p = \frac{R T}{V^*} \frac{n}{N} = \frac{R T}{N} \cdot \nu,$$

wobei  $N$  die Anzahl der in einem Gramm-Molekül enthaltenen wirklichen Moleküle bedeutet. Im nächsten Paragraph soll gezeigt werden, daß die molekularkinetische Theorie der Wärme wirklich zu dieser erweiterten Auffassung des osmotischen Druckes führt.

§ 2. Der osmotische Druck vom Standpunkte der molekularkinetischen Theorie der Wärme.<sup>1)</sup>

Sind  $p_1 p_2 \dots p_l$  Zustandsvariable eines physikalischen Systems, welche den momentanen Zustand desselben vollkommen bestimmen (z. B. die Koordinaten und Geschwindigkeitskomponenten aller Atome des Systems) und ist das vollständige System der Veränderungsgleichungen dieser Zustandsvariablen von der Form

$$\frac{\partial p_\nu}{\partial t} = \varphi_\nu(p_1 \dots p_l) (\nu = 1, 2 \dots l)$$

gegeben, wobei  $\sum \frac{\partial \varphi_\nu}{\partial p_\nu} = 0$ , so ist die Entropie des Systems durch den Ausdruck gegeben:

$$S = \frac{\bar{E}}{T} + 2 \kappa \lg \int e^{-\frac{E}{2 \kappa T}} dp_1 \dots dp_l.$$

Hierbei bedeutet  $T$  die absolute Temperatur,  $\bar{E}$  die Energie des Systems,  $E$  die Energie als Funktion der  $p_\nu$ . Das Integral ist über alle mit den Bedingungen des Problems vereinbaren Wertekombinationen der  $p_\nu$  zu erstrecken.  $\kappa$  ist mit der oben erwähnten Konstanten  $N$  durch die Relation  $2 \kappa N = R$  verbunden. Für die freie Energie  $F$  erhalten wir daher:

$$F = -\frac{R}{N} T \lg \int e^{-\frac{E N}{R T}} dp_1 \dots dp_l = -\frac{R T}{N} \lg B.$$

1) In diesem Paragraph sind die Arbeiten des Verfassers über die Grundlagen der Thermodynamik als bekannt vorausgesetzt (vgl. Ann. d. Phys. 9. p. 417. 1902; 11. p. 170. 1903). Für das Verständnis der Resultate der vorliegenden Arbeit ist die Kenntnis jener Arbeiten sowie dieses Paragraphen der vorliegenden Arbeit entbehrlich.

Wir denken uns nun eine in dem Volumen  $V$  eingeschlossene Flüssigkeit; in dem Teilvolumen  $V^*$  von  $V$  mögen sich  $n$  gelöste Moleküle bez. suspendierte Körper befinden, welche im Volumen  $V^*$  durch eine semipermeable Wand festgehalten seien; es werden hierdurch die Integrationsgrenzen des in den Ausdrücken für  $S$  und  $F$  auftretenden Integrales  $B$  beeinflußt. Das Gesamtvolumen der gelösten Moleküle bez. suspendierten Körper sei klein gegen  $V^*$ . Dies System werde im Sinne der erwähnten Theorie durch die Zustandsvariablen  $p_1 \dots p_l$  vollständig dargestellt.

Wäre nun auch das molekulare Bild bis in alle Einzelheiten festgelegt, so böte doch die Ausrechnung des Integrales  $B$  solche Schwierigkeiten, daß an eine exakte Berechnung von  $F$  kaum gedacht werden könnte. Wir brauchen jedoch hier nur zu wissen, wie  $F$  von der Größe des Volumens  $V^*$  abhängt, in welchem alle gelösten Moleküle bez. suspendierten Körper (im folgenden kurz „Teilchen“ genannt) enthalten sind.

Wir nennen  $x_1, y_1, z_1$  die rechtwinkligen Koordinaten des Schwerpunktes des ersten Teilchens,  $x_2, y_2, z_2$  die des zweiten etc.,  $x_n, y_n, z_n$  die des letzten Teilchens und geben für die Schwerpunkte der Teilchen die unendlich kleinen parallelepipedförmigen Gebiete  $dx_1 dy_1 dz_1, dx_2 dy_2 dz_2 \dots dx_n dy_n dz_n$ , welche alle in  $V^*$  gelegen seien. Gesucht sei der Wert des im Ausdruck für  $F$  auftretenden Integrales mit der Beschränkung, daß die Teilchenschwerpunkte in den ihnen soeben zugewiesenen Gebieten liegen. Dies Integral läßt sich jedenfalls auf die Form

$$dB = dx_1 dy_1 \dots dz_n \cdot J$$

bringen, wobei  $J$  von  $dx_1 dy_1$  etc., sowie von  $V^*$ , d. h. von der Lage der semipermeablen Wand, unabhängig ist.  $J$  ist aber auch unabhängig von der speziellen Wahl der Lagen der Schwerpunktsgebiete und von dem Werte von  $V^*$ , wie sogleich gezeigt werden soll. Sei nämlich ein zweites System von unendlich kleinen Gebieten für die Teilchenschwerpunkte gegeben und bezeichnet durch  $dx'_1 dy'_1 dz'_1, dx'_2 dy'_2 dz'_2 \dots dx'_n dy'_n dz'_n$ , welche Gebiete sich von den ursprünglich gegebenen nur durch ihre Lage, nicht aber durch ihre Größe unterscheiden mögen und ebenfalls alle in  $V^*$  enthalten seien, so gilt analog:

$$dB' = dx'_1 dy'_1 \dots dz'_n \cdot J',$$

wobei

$$dx_1 dy_1 \dots dz_n = dx'_1 dy'_1 \dots dz'_n.$$

Es ist also:

$$\frac{dB}{dB'} = \frac{J}{J'}.$$

Aus der in den zitierten Arbeiten gegebenen molekularen Theorie der Wärme läßt sich aber leicht folgern<sup>1)</sup>, daß  $dB/B$  bez.  $dB'/B$  gleich ist der Wahrscheinlichkeit dafür, daß sich in einem beliebig herausgegriffenen Zeitpunkte die Teilchenschwerpunkte in den Gebieten  $(dx_1 \dots dz_n)$  bez. in den Gebieten  $(dx'_1 \dots dz'_n)$  befinden. Sind nun die Bewegungen der einzelnen Teilchen (mit genügender Annäherung) voneinander unabhängig, ist die Flüssigkeit homogen und wirken auf die Teilchen keine Kräfte, so müssen bei gleicher Größe der Gebiete die den beiden Gebietssystemen zukommenden Wahrscheinlichkeiten einander gleich sein, so daß gilt:

$$\frac{dB}{B} = \frac{dB'}{B'}.$$

Aus dieser und aus der zuletzt gefundenen Gleichung folgt aber

$$J = J'.$$

Es ist somit erwiesen, daß  $J$  weder von  $V^*$  noch von  $x_1, y_1 \dots z_n$  abhängig ist. Durch Integration erhält man

$$B = \int J dx_1 \dots dz_n = J V^{*n}$$

und daraus

$$F = - \frac{RT}{N} \{ \lg J + n \lg V^* \}$$

und

$$p = - \frac{\partial F}{\partial V^*} = \frac{RT}{V^*} \frac{n}{N} = \frac{RT}{N} \nu.$$

Durch diese Betrachtung ist gezeigt, daß die Existenz des osmotischen Druckes eine Konsequenz der molekularkinetischen Theorie der Wärme ist, und daß nach dieser Theorie gelöste Moleküle und suspendierte Körper von gleicher Anzahl sich in bezug auf osmotischen Druck bei großer Verdünnung vollkommen gleich verhalten.

1) A. Einstein, Ann. d. Phys. 11. p. 170. 1903.

## § 3. Theorie der Diffusion kleiner suspendierter Kugeln.

In einer Flüssigkeit seien suspendierte Teilchen regellos verteilt. Wir wollen den dynamischen Gleichgewichtszustand derselben untersuchen unter der Voraussetzung, daß auf die einzelnen Teilchen eine Kraft  $K$  wirkt, welche vom Orte, nicht aber von der Zeit abhängt. Der Einfachheit halber werde angenommen, daß die Kraft überall die Richtung der  $X$ -Achse habe.

Es sei  $\nu$  die Anzahl der suspendierten Teilchen pro Volumeneinheit, so ist im Falle des thermodynamischen Gleichgewichtes  $\nu$  eine solche Funktion von  $x$ , daß für eine beliebige virtuelle Verrückung  $\delta x$  der suspendierten Substanz die Variation der freien Energie verschwindet. Man hat also:

$$\delta F = \delta E - T \delta S = 0.$$

Es werde angenommen, daß die Flüssigkeit senkrecht zur  $X$ -Achse den Querschnitt 1 habe und durch die Ebenen  $x=0$  und  $x=l$  begrenzt sei. Man hat dann:

$$\delta E = - \int_0^l K \nu \delta x dx$$

und

$$\delta S = \int_0^l R \frac{\nu}{N} \frac{\partial \delta x}{\partial x} dx = - \frac{R}{N} \int_0^l \frac{\partial \nu}{\partial x} \delta x dx.$$

Die gesuchte Gleichgewichtsbedingung ist also:

$$(1) \quad -K \nu + \frac{RT}{N} \frac{\partial \nu}{\partial x} = 0$$

oder

$$K \nu - \frac{\partial p}{\partial x} = 0.$$

Die letzte Gleichung sagt aus, daß der Kraft  $K$  durch osmotische Druckkräfte das Gleichgewicht geleistet wird.

Die Gleichung (1) benutzen wir, um den Diffusionskoeffizienten der suspendierten Substanz zu ermitteln. Wir können den eben betrachteten dynamischen Gleichgewichtszustand als



die Superposition zweier in umgekehrtem Sinne verlaufender Prozesse auffassen, nämlich

1. einer Bewegung der suspendierten Substanz unter der Wirkung der auf jedes einzelne suspendierte Teilchen wirkenden Kraft  $K$ ,

2. eines Diffusionsvorganges, welcher als Folge der ungeordneten Bewegungen der Teilchen infolge der Molekularbewegung der Wärme aufzufassen ist.

Haben die suspendierten Teilchen Kugelform (Kugelradius  $P$ ) und besitzt die Flüssigkeit den Reibungskoeffizienten  $k$ , so erteilt die Kraft  $K$  dem einzelnen Teilchen die Geschwindigkeit<sup>1)</sup>

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

und es treten durch die Querschnittseinheit pro Zeiteinheit

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

Teilchen hindurch.

Bezeichnet ferner  $D$  den Diffusionskoeffizienten der suspendierten Substanz und  $\mu$  die Masse eines Teilchens, so treten pro Zeiteinheit infolge der Diffusion

$$- D \frac{\partial (\mu \nu)}{\partial x} \text{ Gramm}$$

oder

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

Teilchen durch die Querschnittseinheit. Da dynamisches Gleichgewicht herrschen soll, so muß sein:

$$(2) \quad \frac{\nu K}{6 \pi k P} - D \frac{\partial \nu}{\partial x} = 0.$$

Aus den beiden für das dynamische Gleichgewicht gefundenen Bedingungen (1) und (2) kann man den Diffusionskoeffizienten berechnen. Man erhält:

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

Der Diffusionskoeffizient der suspendierten Substanz hängt also

---

1) Vgl. z. B. G. Kirchhoff, Vorlesungen über Mechanik, 26. Vorlesung § 4.

außer von universellen Konstanten und der absoluten Temperatur nur vom Reibungskoeffizienten der Flüssigkeit und von der Größe der suspendierten Teilchen ab.

§ 4. Über die ungeordnete Bewegung von in einer Flüssigkeit suspendierten Teilchen und deren Beziehung zur Diffusion.

Wir gehen nun dazu über, die ungeordneten Bewegungen genauer zu untersuchen, welche, von der Molekularbewegung der Wärme hervorgerufen, Anlaß zu der im letzten Paragraphen untersuchten Diffusion geben.

Es muß offenbar angenommen werden, daß jedes einzelne Teilchen eine Bewegung ausführe, welche unabhängig ist von der Bewegung aller anderen Teilchen; es werden auch die Bewegungen eines und desselben Teilchens in verschiedenen Zeitintervallen als voneinander unabhängige Vorgänge aufzufassen sein, solange wir diese Zeitintervalle nicht zu klein gewählt denken.

Wir führen ein Zeitintervall  $\tau$  in die Betrachtung ein, welches sehr klein sei gegen die beobachtbaren Zeitintervalle, aber doch so groß, daß die in zwei aufeinanderfolgenden Zeitintervallen  $\tau$  von einem Teilchen ausgeführten Bewegungen als voneinander unabhängige Ereignisse aufzufassen sind.

Seien nun in einer Flüssigkeit im ganzen  $n$  suspendierte Teilchen vorhanden. In einem Zeitintervall  $\tau$  werden sich die  $X$ -Koordinaten der einzelnen Teilchen um  $\Delta$  vergrößern, wobei  $\Delta$  für jedes Teilchen einen anderen (positiven oder negativen) Wert hat. Es wird für  $\Delta$  ein gewisses Häufigkeitsgesetz gelten; die Anzahl  $dn$  der Teilchen, welche in dem Zeitintervall  $\tau$  eine Verschiebung erfahren, welche zwischen  $\Delta$  und  $\Delta + d\Delta$  liegt, wird durch eine Gleichung von der Form

$$dn = n \varphi(\Delta) d\Delta$$

ausdrückbar sein, wobei

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \varphi(\Delta) d\Delta = 1$$

und  $\varphi$  nur für sehr kleine Werte von  $\Delta$  von Null verschieden ist und die Bedingung

$$\varphi(\Delta) = \varphi(-\Delta)$$

erfüllt.

Wir untersuchen nun, wie der Diffusionskoeffizient von  $\varphi$  abhängt, wobei wir uns wieder auf den Fall beschränken, daß die Anzahl  $\nu$  der Teilchen pro Volumeneinheit nur von  $x$  und  $t$  abhängt.

Es sei  $\nu = f(x, t)$  die Anzahl der Teilchen pro Volumeneinheit, wir berechnen die Verteilung der Teilchen zur Zeit  $t + \tau$  aus deren Verteilung zur Zeit  $t$ . Aus der Definition der Funktion  $\varphi(\Delta)$  ergibt sich leicht die Anzahl der Teilchen, welche sich zur Zeit  $t + \tau$  zwischen zwei zur  $X$ -Achse senkrechten Ebenen mit den Abszissen  $x$  und  $x + dx$  befinden. Man erhält:

$$f(x, t + \tau) dx = dx \cdot \int_{\Delta = -\infty}^{\Delta = +\infty} f(x + \Delta) \varphi(\Delta) d\Delta.$$

Nun können wir aber, da  $\tau$  sehr klein ist, setzen:

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

Ferner entwickeln wir  $f(x + \Delta, t)$  nach Potenzen von  $\Delta$ :

$$f(x + \Delta, t) = f(x, t) + \Delta \frac{\partial f(x, t)}{\partial x} + \frac{\Delta^2}{2!} \frac{\partial^2 f(x, t)}{\partial x^2} \dots \text{in inf.}$$

Diese Entwicklung können wir unter dem Integral vornehmen, da zu letzterem nur sehr kleine Werte von  $\Delta$  etwas beitragen. Wir erhalten:

$$\begin{aligned} f + \frac{\partial f}{\partial t} \cdot \tau &= f \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi(\Delta) d\Delta + \frac{\partial f}{\partial x} \int_{-\infty}^{+\infty} \Delta \varphi(\Delta) d\Delta \\ &+ \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\Delta^2}{2} \varphi(\Delta) d\Delta \dots \end{aligned}$$

Auf der rechten Seite verschwindet wegen  $\varphi(x) = \varphi(-x)$  das zweite, vierte etc. Glied, während von dem ersten, dritten, fünften etc. Gliede jedes folgende gegen das vorhergehende sehr klein ist. Wir erhalten aus dieser Gleichung, indem wir berücksichtigen, daß

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \varphi(\Delta) d\Delta = 1,$$

und indem wir

$$\frac{1}{\tau} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\Delta^2}{2} \varphi(\Delta) d\Delta = D$$

setzen und nur das erste und dritte Glied der rechten Seite berücksichtigen:

$$(1) \quad \frac{\partial f}{\partial t} = D \frac{\partial^2 f}{\partial x^2}.$$

Dies ist die bekannte Differentialgleichung der Diffusion, und man erkennt, daß  $D$  der Diffusionskoeffizient ist.

An diese Entwicklung läßt sich noch eine wichtige Überlegung anknüpfen. Wir haben angenommen, daß die einzelnen Teilchen alle auf dasselbe Koordinatensystem bezogen seien. Dies ist jedoch nicht nötig, da die Bewegungen der einzelnen Teilchen voneinander unabhängig sind. Wir wollen nun die Bewegung jedes Teilchens auf ein Koordinatensystem beziehen, dessen Ursprung mit der Lage des Schwerpunktes des betreffenden Teilchens zur Zeit  $t = 0$  zusammenfällt, mit dem Unterschiede, daß jetzt  $f(x, t) dx$  die Anzahl der Teilchen bedeutet, deren  $X$ -Koordinaten von der Zeit  $t = 0$  bis zur Zeit  $t = t$  um eine Größe *gewachsen* ist, welche zwischen  $x$  und  $x + dx$  liegt. Auch in diesem Falle ändert sich also die Funktion  $f$  gemäß Gleichung (1). Ferner muß offenbar für  $x \geq 0$  und  $t = 0$

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

sein. Das Problem, welches mit dem Problem der Diffusion von einem Punkte aus (unter Vernachlässigung der Wechselwirkung der diffundierenden Teilchen) übereinstimmt, ist nun mathematisch vollkommen bestimmt; seine Lösung ist:

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

Die Häufigkeitsverteilung der in einer beliebigen Zeit  $t$  erfolgten Lagenänderungen ist also dieselbe wie die der zu-

fälligen Fehler, was zu vermuten war. Von Bedeutung aber ist, wie die Konstante im Exponenten mit dem Diffusionskoeffizienten zusammenhängt. Wir berechnen nun mit Hilfe dieser Gleichung die Verrückung  $\lambda_x$  in Richtung der X-Achse, welche ein Teilchen im Mittel erfährt, oder — genauer ausgedrückt — die Wurzel aus dem arithmetischen Mittel der Quadrate der Verrückungen in Richtung der X-Achse; es ist:

$$\lambda_x = \sqrt{x^2} = \sqrt{2 D t}.$$

Die mittlere Verschiebung ist also proportional der Quadratwurzel aus der Zeit. Man kann leicht zeigen, daß die Wurzel aus dem Mittelwert der Quadrate der *Gesamtverschiebungen* der Teilchen den Wert  $\lambda_x \sqrt{3}$  besitzt.

§ 5. Formel für die mittlere Verschiebung suspendierter Teilchen. Eine neue Methode zur Bestimmung der wahren Größe der Atome.

In § 3 haben wir für den Diffusionskoeffizienten  $D$  eines in einer Flüssigkeit in Form von kleinen Kugeln vom Radius  $P$  suspendierten Stoffes den Wert gefunden:

$$D = \frac{RT}{N} \frac{1}{6 \pi k P}.$$

Ferner fanden wir in § 4 für den Mittelwert der Verschiebungen der Teilchen in Richtung der X-Achse in der Zeit  $t$ :

$$\lambda_x = \sqrt{2 D t}.$$

Durch Eliminieren von  $D$  erhalten wir:

$$\lambda_x = \sqrt{t} \cdot \sqrt{\frac{RT}{N} \frac{1}{3 \pi k P}}.$$

Diese Gleichung läßt erkennen, wie  $\lambda_x$  von  $T$ ,  $k$  und  $P$  abhängen muß.

Wir wollen berechnen, wie groß  $\lambda_x$  für eine Sekunde ist, wenn  $N$  gemäß den Resultaten der kinetischen Gastheorie  $6 \cdot 10^{23}$  gesetzt wird; es sei als Flüssigkeit Wasser von  $17^\circ \text{C}$ . gewählt ( $k = 1,35 \cdot 10^{-2}$ ) und der Teilchendurchmesser sei 0,001 mm. Man erhält:

$$\lambda_x = 8 \cdot 10^{-5} \text{ cm} = 0,8 \text{ Mikron}.$$

Die mittlere Verschiebung in 1 Min. wäre also ca. 6 Mikron.

Umgekehrt läßt sich die gefundene Beziehung zur Bestimmung von  $N$  benutzen. Man erhält:

$$N = \frac{t}{\lambda_x^2} \cdot \frac{R T}{3 \pi k P}.$$

Möge es bald einem Forscher gelingen, die hier aufgeworfene, für die Theorie der Wärme wichtige Frage zu entscheiden!

Bern, Mai 1905.

(Eingegangen 11. Mai 1905.)

---

INVESTIGATIONS ON  
THE THEORY OF THE  
BROWNIAN MOVEMENT

BY

ALBERT EINSTEIN, PH.D.

EDITED WITH NOTES BY

R. FÜRTH

---

TRANSLATED BY

A. D. COWPER

WITH 3 DIAGRAMS

DOVER PUBLICATIONS, INC.

P. 12

# INVESTIGATIONS ON THE THEORY OF THE BROWNIAN MOVEMENT

## I

ON THE MOVEMENT OF SMALL PARTICLES  
SUSPENDED IN A STATIONARY LIQUID  
DEMANDED BY THE MOLECULAR-  
KINETIC THEORY OF HEAT

**I**N this paper it will be shown that according to the molecular-kinetic theory of heat, bodies of microscopically-visible size suspended in a liquid will perform movements of such magnitude that they can be easily observed in a microscope, on account of the molecular motions of heat. It is possible that the movements to be discussed here are identical with the so-called "Brownian molecular motion"; however, the information available to me regarding the latter is so lacking in precision, that I can form no judgment in the matter (1).

If the movement discussed here can actually be observed (together with the laws relating to

*Handwritten notes and scribbles at the bottom left of the page.*



it that one would expect to find), then classical thermodynamics can no longer be looked upon as applicable with precision to bodies even of dimensions distinguishable in a microscope: an exact determination of actual atomic dimensions is then possible. On the other hand, had the prediction of this movement proved to be incorrect, a weighty argument would be provided against the molecular-kinetic conception of heat.

### § 1. ON THE OSMOTIC PRESSURE TO BE ASCRIBED TO THE SUSPENDED PARTICLES

Let  $z$  gram-molecules of a non-electrolyte be dissolved in a volume  $V^*$  forming part of a quantity of liquid of total volume  $V$ . If the volume  $V^*$  is separated from the pure solvent by a partition permeable for the solvent but impermeable for the solute, a so-called "osmotic pressure,"  $p$ , is exerted on this partition, which satisfies the equation

$$pV^* = RTz \quad (2)$$

when  $V^*/z$  is sufficiently great.

On the other hand, if small suspended particles are present in the fractional volume  $V^*$  in place of the dissolved substance, which particles are also unable to pass through the partition permeable to the solvent: according to the classical theory of

thermodynamics—at least when the force of gravity (which does not interest us here) is ignored—we would not expect to find any force acting on the partition; for according to ordinary conceptions the "free energy" of the system appears to be independent of the position of the partition and of the suspended particles, but dependent only on the total mass and qualities of the suspended material, the liquid and the partition, and on the pressure and temperature. Actually, for the calculation of the free energy the energy and entropy of the boundary-surface (surface-tension forces) should also be considered; these can be excluded if the size and condition of the surfaces of contact do not alter with the changes in position of the partition and of the suspended particles under consideration.

But a different conception is reached from the standpoint of the molecular-kinetic theory of heat. According to this theory a dissolved molecule is differentiated from a suspended body solely by its dimensions, and it is not apparent why a number of suspended particles should not produce the same osmotic pressure as the same number of molecules. We must assume that the suspended particles perform an irregular movement—even if a very slow one—in the liquid, on

~~W. N. S. 10. 12. 09~~  
 W. N. S. 10. 12. 09  
 W. N. S. 10. 12. 09

a physical system which completely define the instantaneous condition of the system (for example, the co-ordinates and velocity components of all atoms of the system), and if the complete system of the equations of change of these variables of state is given in the form

$$\frac{\partial \phi_r}{\partial t} = \phi_r(p_1, \dots, p_l) \quad (r = 1, 2, \dots, l)$$

whence

$$\sum \frac{\partial \phi_r}{\partial p_r} = 0,$$

then the entropy of the system is given by the expression

$$S = \frac{\bar{E}}{T} + 2x \lg \int e^{-\frac{\bar{E}}{T}} dp_1 \dots dp_l \quad (3)$$

where  $T$  is the absolute temperature,  $\bar{E}$  the energy of the system,  $\bar{E}$  the energy as a function of  $p_r$ . The integral is extended over all possible values of  $p_r$ , consistent with the conditions of the problem.  $x$  is connected with the constant  $N$  referred to before by the relation  $2xN = R$ . We obtain hence for the free energy  $F$ ,

$$F = -\frac{RT}{N} \lg \int e^{-\frac{\bar{E}}{T}} dp_1 \dots dp_l = -\frac{RT}{N} \lg B.$$

4 THEORY OF BROWNIAN MOVEMENT

account of the molecular movement of the liquid ; if they are prevented from leaving the volume  $V^*$  by the partition, they will exert a pressure on the partition just like molecules in solution. Then, if there are  $n$  suspended particles present in the volume  $V^*$ , and therefore  $n/V^* = \nu$  in a unit of volume, and if neighbouring particles are sufficiently far separated, there will be a corresponding osmotic pressure  $\bar{p}$  of magnitude given by

$$\bar{p} = \frac{RT}{V^* N} = \frac{RT}{N} \cdot \nu,$$

where  $N$  signifies the actual number of molecules contained in a gram-molecule. It will be shown in the next paragraph that the molecular-kinetic theory of heat actually leads to this wider conception of osmotic pressure.

§ 2. OSMOTIC PRESSURE FROM THE STANDPOINT OF THE MOLECULAR-KINETIC THEORY OF HEAT (\*)

If  $p_1, p_2, \dots, p_l$  are the variables of state of

(\*) In this paragraph the papers of the author on the "Foundations of Thermodynamics" are assumed to be familiar to the reader (*Ann. d. Phys.*, 9, p. 417, 1902 ; 11, p. 170, 1903). An understanding of the conclusions reached in the present paper is not dependent on a knowledge of the former papers or of this paragraph of the present paper.

0.89

Now let us consider a quantity of liquid enclosed in a volume  $V$ ; let there be  $n$  solute molecules (or suspended particles respectively) in the portion  $V^*$  of this volume  $V$ , which are retained in the volume  $V^*$  by a semi-permeable partition; the integration limits of the integral  $B$  obtained in the expressions for  $S$  and  $F$  will be affected accordingly. The combined volume of the solute molecules (or suspended particles) is taken as small compared with  $V^*$ . This system will be completely defined according to the theory under discussion by the variables of condition  $p_1 \dots p_i$ .

If the molecular picture were extended to deal with every single unit, the calculation of the integral  $B$  would offer such difficulties that an exact calculation of  $F$  could be scarcely contemplated. Accordingly, we need here only to know how  $F$  depends on the magnitude of the volume  $V^*$ , in which all the solute molecules, or suspended bodies (hereinafter termed briefly "particles") are contained.

We will call  $x_1, y_1, z_1$  the rectangular co-ordinates of the centre of gravity of the first particle,  $x_2, y_2, z_2$  those of the second, etc.,  $x_n, y_n, z_n$  those of the last particle, and allocate for the centres of gravity of the particles the indefinitely small domains of parallelepiped form  $dx_1, dy_1, dz_1; dx_2,$

$dy_2, dz_2, \dots dx_n, dy_n, dz_n$ , lying wholly within  $V^*$ . The value of the integral appearing in the expression for  $F$  will be sought, with the limitation that the centres of gravity of the particles lie within a domain defined in this manner. The integral can then be brought into the form

$$dB = dx_1 dy_1 \dots dz_n \cdot J,$$

where  $J$  is independent of  $dx_1, dy_1$ , etc., as well as of  $V^*$ , i.e. of the position of the semi-permeable partition. But  $J$  is also independent of any special choice of the position of the domains of the centres of gravity and of the magnitude of  $V^*$ , as will be shown immediately. For if a second system were given, of indefinitely small domains of the centres of gravity of the particles, and the latter designated  $dx'_1 dy'_1 dz'_1; dx'_2 dy'_2 dz'_2 \dots dx'_n dy'_n dz'_n$ , which domains differ from those originally given in their position but not in their magnitude, and are similarly all contained in  $V^*$ , an analogous expression holds:—

$$dB' = dx'_1 dy'_1 \dots dz'_n \cdot J.$$

Whence

$$dx_1 dy_1 \dots dz_n = dx'_1 dy'_1 \dots dz'_n.$$

Therefore

$$\frac{dB}{dB'} = \frac{J}{J}$$

## 8 THEORY OF BROWNIAN MOVEMENT

But from the molecular theory of Heat given in the paper quoted, (\*) it is easily deduced that  $\frac{dB}{B}$  (4) (or  $\frac{dB'}{B}$  respectively) is equal to the probability that at any arbitrary moment of time the centres of gravity of the particles are included in the domains  $(dx_1 \dots dx_n)$  or  $(dx'_1 \dots dx'_n)$  respectively. Now, if the movements of single particles are independent of one another to a sufficient degree of approximation, if the liquid is homogeneous and exerts no force on the particles, then for equal size of domains the probability of each of the two systems will be equal, so that the following holds:

$$\frac{dB}{B} = \frac{dB'}{B}$$

But from this and the last equation obtained it follows that

$$J = J'$$

We have thus proved that  $J$  is independent both of  $V^*$  and of  $x_1, y_1, \dots, z_n$ . By integration we obtain

$$B = \int J dx_1 \dots dx_n = J \cdot V^* n,$$

and thence

$$F = -\frac{RT}{N} \{ \lg J + n \lg V^* \}$$

(\*) A. Einstein, *Ann. d. Phys.*, 11, p. 170, 1903.

## MOVEMENT OF SMALL PARTICLES 9

and

$$\dot{p} = -\frac{\partial F}{\partial V^*} = \frac{RT}{V^*} \frac{n}{N} = \frac{RT}{N} \nu.$$

It has been shown by this analysis that the existence of an osmotic pressure can be deduced from the molecular-kinetic theory of Heat; and that as far as osmotic pressure is concerned, solute molecules and suspended particles are, according to this theory, identical in their behaviour at great dilution.

### § 3. THEORY OF THE DIFFUSION OF SMALL SPHERES IN SUSPENSION

Suppose there be suspended particles irregularly dispersed in a liquid. We will consider their state of dynamic equilibrium, on the assumption that a force  $K$  acts on the single particles, which force depends on the position, but not on the time. It will be assumed for the sake of simplicity that the force is exerted everywhere in the direction of the  $x$  axis.

Let  $\nu$  be the number of suspended particles per unit volume; then in the condition of dynamic equilibrium  $\nu$  is such a function of  $x$  that the variation of the free energy vanishes for an arbitrary virtual displacement  $\delta x$  of the suspended substance. We have, therefore,

$$\delta F = \delta E - T \delta S = 0.$$

→ -p

It will be assumed that the liquid has unit area of cross-section perpendicular to the  $x$  axis and is bounded by the planes  $x = 0$  and  $x = l$ . We have, then,

$$\delta E = - \int_0^l K v \delta x dx$$

$$\delta S = \int_0^l R \frac{v}{N} \frac{\partial \delta x}{\partial x} dx = - \frac{R}{N} \int_0^l \frac{\partial v}{\partial x} \delta x dx.$$

$d(\sqrt{\delta x}) = \sqrt{\delta x} \frac{\partial \delta x}{\partial x} + \delta x \cdot \frac{\partial^2 \delta x}{\partial x^2} = 0$



The required condition of equilibrium is therefore

$$(1) \quad -Kv + \frac{RT}{N} \frac{\partial v}{\partial x} = 0$$

or

$$Kv - \frac{\partial \phi}{\partial x} = 0 \quad (5)$$

The last equation states that equilibrium with the force  $K$  is brought about by osmotic pressure forces.

Equation (1) can be used to find the coefficient of diffusion of the suspended substance. We can look upon the dynamic equilibrium condition considered here as a superposition of two processes proceeding in opposite directions, namely:—

I. A movement of the suspended substance under the influence of the force  $K$  acting on each single suspended particle.

2. A process of diffusion, which is to be looked upon as a result of the irregular movement of the particles produced by the thermal molecular movement.

If the suspended particles have spherical form (radius of the sphere =  $P$ ), and if the liquid has a coefficient of viscosity  $k$ , then the force  $K$  imparts to the single particles a velocity (\*)

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

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

and there will pass a unit area per unit of time

particles.

If, further,  $D$  signifies the coefficient of diffusion of the suspended substance, and  $\mu$  the mass of a particle, as the result of diffusion there will pass across unit area in a unit of time,

$$- D \frac{\partial(\mu v)}{\partial x} \text{ grams}$$

$$- D \frac{\partial v}{\partial x} \text{ particles.}$$

or

(\*) Cf. e.g. G. Kirchhoff, "Lectures on Mechanics," Lect. 26, § 4.

different intervals of time must be considered as mutually independent processes, so long as we think of these intervals of time as being chosen not too small.

We will introduce a time-interval  $\tau$  in our discussion, which is to be very small compared with the observed interval of time, but, nevertheless, of such a magnitude that the movements executed by a particle in two consecutive intervals of time  $\tau$  are to be considered as mutually independent phenomena (8).

Suppose there are altogether  $n$  suspended particles in a liquid. In an interval of time  $\tau$  the  $x$ -coordinates of the single particles will increase by  $\Delta$ , where  $\Delta$  has a different value (positive or negative) for each particle. For the value of  $\Delta$  a certain probability-law will hold; the number  $dn$  of the particles which experience in the time-interval  $\tau$  a displacement which lies between  $\Delta$  and  $\Delta + d\Delta$ , will be expressed by an equation of the form

$$dn = n\phi(\Delta)d\Delta,$$

where

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

and  $\phi$  only differs from zero for very small values of  $\Delta$  and fulfils the condition

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

## 12 THEORY OF BROWNIAN MOVEMENT

Since there must be dynamic equilibrium, we must have

$$(2) \quad \nu K - D \frac{\partial \nu}{\partial x} = 0.$$

We can calculate the coefficient of diffusion from the two conditions (1) and (2) found for the dynamic equilibrium. We get

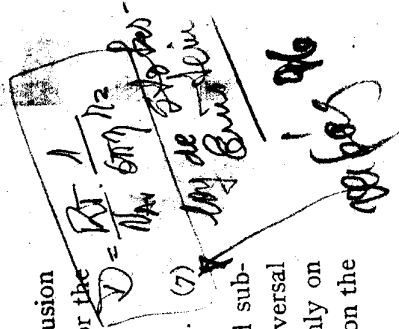
$$D = \frac{RT}{N} \frac{1}{6\pi kP}$$

The coefficient of diffusion of the suspended substance therefore depends (except for universal constants and the absolute temperature) only on the coefficient of viscosity of the liquid and on the size of the suspended particles.

## § 4. ON THE IRREGULAR MOVEMENT OF PARTICLES SUSPENDED IN A LIQUID AND THE RELATION OF THIS TO DIFFUSION

We will turn now to a closer consideration of the irregular movements which arise from thermal molecular movement, and give rise to the diffusion investigated in the last paragraph.

Evidently it must be assumed that each single particle executes a movement which is independent of the movement of all other particles; the movements of one and the same particle after



We will investigate now how the coefficient of diffusion depends on  $\phi$ , confining ourselves again to the case when the number  $\nu$  of the particles per unit volume is dependent only on  $x$  and  $t$ .

Putting for the number of particles per unit volume  $\nu = f(x, t)$ , we will calculate the distribution of the particles at a time  $t + \tau$  from the distribution at the time  $t$ . From the definition of the function  $\phi(\Delta)$ , there is easily obtained the number of the particles which are located at the time  $t + \tau$  between two planes perpendicular to the  $x$ -axis, with abscissæ  $x$  and  $x + dx$ . We get

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

Now, since  $\tau$  is very small, we can put

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

Further, we can expand  $f(x + \Delta, t)$  in powers of  $\Delta$  :—

$$f(x + \Delta, t) = f(x, t) + \Delta \frac{\partial f(x, t)}{\partial x} + \frac{\Delta^2}{2!} \frac{\partial^2 f(x, t)}{\partial x^2} \dots ad inf.$$

We can bring this expansion under the integral sign, since only very small values of  $\Delta$  contribute anything to the latter. We obtain

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

*Handwritten note:*  $\frac{\partial^2 f}{\partial x^2}$

On the right-hand side the second, fourth,  $\epsilon$  terms vanish since  $\phi(x) = \phi(-x)$ ; whilst of the first, third, fifth, etc., terms, every succeeding term is very small compared with the preceding. Bearing in mind that

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

and putting

$$1 \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\Delta^2}{2} \phi(\Delta) d\Delta = D,$$

and taking into consideration only the first and third terms on the right-hand side, we get from this equation

$$(3) \quad \frac{\partial f}{\partial t} = D \frac{\partial^2 f}{\partial x^2}.$$

This is the well-known differential equation for diffusion, and we recognise that  $D$  is the coefficient of diffusion.

Another important consideration can be related to this method of development. We have assumed that the single particles are all referred to the same co-ordinate system. But this is unnecessary, since the movements of the single particles are mutually independent. We will now refer the motion of each particle to a co-ordinate

of this equation the displacement  $\lambda_x$  in the direction of the X-axis which a particle experiences on an average, or—more accurately expressed—the square root of the arithmetic mean of the squares of displacements in the direction of the X-axis; it is

$$\lambda_x = \sqrt{\bar{x^2}} = \sqrt{2Dt} \quad (11)$$

The mean displacement is therefore proportional to the square root of the time. It can easily be shown that the square root of the mean of the squares of the total displacements of the particles has the value  $\lambda = \sqrt{3}$ .

§ 5. FORMULA FOR THE MEAN DISPLACEMENT OF SUSPENDED PARTICLES. A NEW METHOD OF DETERMINING THE REAL SIZE OF THE ATOM

In § 3 we found for the coefficient of diffusion  $D$  of a material suspended in a liquid in the form of small spheres of radius  $P$ —

$$D = \frac{RT}{N} \cdot \frac{1}{6\pi\eta P}$$

Further, we found in § 4 for the mean value of the displacement of the particles in the direction of the X-axis in time  $t$ —

$$\lambda_x = \sqrt{2Dt}$$

16 THEORY OF BROWNIAN MOVEMENT

system whose origin coincides at the time  $t = 0$  with the position of the centre of gravity of the particles in question; with this difference, that  $f(x, t)dx$  now gives the number of the particles whose  $x$  co-ordinate has increased between the time  $t = 0$  and the time  $t = t$ , by a quantity which lies between  $x$  and  $x + dx$ . In this case also the function  $f$  must satisfy, in its changes, the equation (1). Further, we must evidently have for  $x \geq 0$  and  $t = 0$ ,

$$f(x, t) = 0 \text{ and } \int_{-\infty}^{+\infty} f(x, t)dx = n.$$

The problem, which accords with the problem of the diffusion outwards from a point (ignoring possibilities of exchange between the diffusing particles) is now mathematically completely defined (9); the solution is

$$f(x, t) = \frac{n}{\sqrt{4\pi D}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}} \quad (10)$$

The probable distribution of the resulting displacements in a given time  $t$  is therefore the same as that of fortuitous error, which was to be expected. But it is significant how the constants in the exponential term are related to the coefficient of diffusion. We will now calculate with the help



## 18 THEORY OF BROWNIAN MOVEMENT

By eliminating  $D$  we obtain

$$\lambda_x = \sqrt{i} \cdot \sqrt{\frac{RT}{N} \frac{1}{3\pi kP}}$$

This equation shows how  $\lambda_x$  depends on  $T$ ,  $k$ , and  $P$ .

We will calculate how great  $\lambda_x$  is for one second, if  $N$  is taken equal to  $6 \cdot 10^{23}$  in accordance with the kinetic theory of gases, water at  $17^\circ \text{C}$ . is chosen as the liquid ( $k = 1.35 \cdot 10^{-2}$ ), and the diameter of the particles .001 mm. We get

$$\lambda_x = 8 \cdot 10^{-5} \text{ cm.} = 0.8 \mu.$$

The mean displacement in one minute would be, therefore, about  $6\mu$ .

On the other hand, the relation found can be used for the determination of  $N$ . We obtain

$$N = \frac{1}{\lambda_x^2} \cdot \frac{RT}{3\pi kP}$$

It is to be hoped that some enquirer may succeed shortly in solving the problem suggested here, which is so important in connection with the theory of Heat. (13)

Berne, May, 1905

(Received, 11 May, 1905.)