

アインシュタインとブラウン運動の理論

上羽牧夫

名古屋大学大学院理学研究科

1 序：アインシュタイン以前

今年 2005 年は世界物理年 (World Year of Physics), アインシュタインの奇跡の年から 100 年にあたる。これを機会に, 統計物理学におけるアインシュタイン (Albert Einstein, 1879-1955) の重要な業績であるブラウン運動の理論を振り返ってみたい。

ブラウン運動理論の登場した時代背景を知る参考のために, 19 世紀から 20 世紀初めまでの統計物理学に関係した年表をつけておく。(統計物理学 I で配布したものとほとんど同じ)

1662 ボイルの法則。

1687 ニュートンがプリンキピアを出版。

1784 ワットが蒸気機関を発明。

1787 シャルルの法則 (1802: ゲイ-リュサックの法則)。

1803 ドルトンの原子説。

1811 アヴォガドロの分子仮説。

1824 カルノー・サイクルの理論。

1827 ブラウン運動の発見。

1831 ファラデーが電磁誘導を発見。

1838 リューヴィルの定理。

1842 マイヤーがエネルギー保存の法則を提唱。

1843 ジュールが熱の仕事当量を測定。

1847 ヘルムホルツによりエネルギー保存の法則 (熱力学の第 1 法則) が確立。

1848 トムソンが絶対温度と絶対零度の提唱。

1850 クラウジウスが熱力学の第 2 法則を定式化。

1860 マクスウェルの気体分子運動論。

1865 マクスウェルが電磁気学を定式化。

1873 ファンデルワールスの状態方程式。

- 1877 エントロピーに関するボルツマンの原理 .
- 1883 マッハ「歴史的-批判的に見た力学の発展」で原子論を否定 .
- 1883 ファントホッフの浸透圧の法則
- 1900 プランクがエネルギー量子を導入 .
- 1902 ギブスが統計力学のアンサンブル理論を定式化 .
- 1905 アインシュタインのブラウン運動理論 . ネルンストが熱力学の第 3 法則を発見 .
- 1906 ボルツマンが自殺 (オストヴァルト, マッハのいじめが原因?) .
- 1908 ペランがアインシュタイン理論を検証 . ランジュヴァン方程式 .
- 1916 エーレンフフェストの断熱定理 .
- 1925 ハイゼンベルグが行列力学を提唱 .

これを見ると 19 世紀の後半に熱力学とやや遅れて分子運動論, 統計力学が作られていったことがわかる. 20 世紀に入るとすぐにプランクのエネルギー量子が提案され原子物理学の時代に突入するのだが, マッハに代表される原子論を否定する立場もまだ強力でボルツマンが悩んでいた時代でもある. アインシュタインの理論が発表されたのはボルツマンが自殺した年の前年であり, ペランがアインシュタイン理論を検証し原子の存在を揺るぎのないものにしたのは自殺の 2 年後であった.

アインシュタインの初期の論文はすべて熱力学, 統計力学に関するもので, 1905 年に提出された博士論文の表題も「分子の大きさを決定する新しい方法」というものであった. アインシュタインはマッハ哲学の影響を受けて相対性理論を作り上げたといわれるが, 同時に原子の存在性を証明するために情熱を傾けていたのである.

アインシュタイン自身の言葉によると「...ボルツマンとギブスのすでに発表されていた研究に通じていなかったため, 私は統計力学とそれにもとづく分子運動論的な熱力学を展開した. 私の主目的は, 一定の有限な大きさの原子の存在を確認する事実を発見することであった. ブラウン運動の観測が古くから有名であったのを知らずに, 私は原子論的理論が, 微視的粒子の観測できるような運動の存在をみちびくのを発見した.」(「わが研究のあと」より, 「アインシュタインと現代物理学」所収, 東京図書, 1958 年)

2 アインシュタインのブラウン運動の論文

アインシュタインの論文

「静止液体中に懸濁した微粒子の熱の分子運動論から要求される運動について」

Annalen der Physik 17 (1905) 549-560 (Received 1905/5/11)

の内容を要約して紹介する. この論文, およびこれ以後のアインシュタイン論文の英訳がペーパーバックで Dover から出版されている.

A. Einstein, Investigation on the Theory of the Brownian Movement, ここでは論旨をできるだけ原論文にそって要約するが, 記号や具体的な説明はわかりやすいように現代的に改められている. 小さい文字で書いたのは私の注である (とくに文献を調べたりはしていないから新しいことは何もありません). 科学史的なことは上の本の注や「熱統計物理学 I」(小林謙二, 朝倉書店) などによった. 論文はわずか 8 ページの短いもので, 難しい数学はなく学部学生でも充分読めるが, 内容は濃密である.

なおブラウン運動については, 有名な

米沢富美子, 物理学 One Point-27 「ブラウン運動」(1986)
が大学生向けの解説として決定版である. また

江沢洋，岩波科学の本「だれが原子をみたか」(1976) というすばらしい本がある．向学心あふれた中学生，高校生に向けた解説書だが，科学的発見の興奮が伝わる名著である．この本に教えられたことが多い．

1. (序)

液体中の微小物体は熱運動のために顕微鏡で見えるような運動をするだろう．ブラウン分子運動と呼ばれているものがそれかもしれない．

ブラウン運動は 1827 年に Robert Brown によって発見された．ブラウンはウィスキー会社の創設者ではなく(私は知らなかったが)植物の細胞核の発見者としてもよく知られる植物学者である．植物の花粉に含まれる微粒子の観察をきっかけに，生命とは無縁な物質でも液体中の微粒子が不規則な運動をすることを確かめた．その後 Gouy(1888 年)や Exner(1900 年)によって分子の熱運動の結果であることが示されている．Exner は微粒子の運動エネルギーが液体分子のものと等しいはずだという見解を示している．しかしこのことを直接検証することは不可能であった．

2. 懸濁粒子の浸透圧について

全体積 V の液体中にある体積 V^* の半透膜で仕切られた容器に， z モルの非電解質を溶かした溶液の浸透圧は

$$PV^* = RTz \quad (1)$$

である．それでは懸濁微粒子ではどうなるだろうか？分子運動論の立場からは溶質と微粒子のあいだに大きさ以外に本質的な差はないので微粒子の数を N とすると

$$P = \frac{RT}{V^*} \frac{N}{N_A} \quad (2)$$

の浸透圧が生じるであろう．

溶液の浸透圧についての上記の式は，ファントホッフ (Van't Hoff) の公式 (1887 年) として知られている．溶液の原子，分子が示すこの性質をマクロな物体にも適用したことは大胆である．これは大きな飛躍と思える．だが，量子力学以前の時代だから原子分子とマクロな物質のあいだに質的な差はないのは当然とも考えられる．一般に受け入れられていた考えからこの発想がどの程度飛躍したものなのかは私にはよくわからない．

3. 熱の分子運動論から見た浸透圧

統計力学の議論によって上の関係の導出する．われわれの記号で書けば

$$F = -\frac{R}{N_A} T \ln \int e^{-\mathcal{H}(p,q)N_A/RT} d^{3N}p d^{3N}q = -\frac{R}{N_A} T \ln Z \quad (3)$$

Z を計算するのは困難だが体積 V^* 依存性はわかる． Z を計算するときの座標での積分は，体系の一様性から

$$Z = \int f dq_1 \cdots dq_{3N} = fV^{*N} \quad (4)$$

と書けるはずである．すると自由エネルギーと圧力は

$$F = -\frac{R}{N_A} T (\ln f + N \ln V^*) \quad (5)$$

$$P = -\frac{\partial F}{\partial V^*} = \frac{RT}{V^*} \frac{N}{N_A} \quad (6)$$

(4) を導く議論が原論文ではかなり詳しくされているが，これは近似式だから途中の議論も厳密ではない．稀薄溶液の化学ポテンシャルを導く議論と同じものである．

4. 懸濁した小さな球の拡散の理論

粒子数密度を n として x 方向に一様な力 F_e が粒子に働いているときの平衡分布 $n(x)$ を求める．平衡条件をアインシュタインは自由エネルギーの極値条件から求めている．

$$\begin{aligned}\delta F = \delta E - T\delta S &= \int_0^L dx \left(-F_e n \delta x - \frac{R}{N_A} T n(x) \frac{\partial \delta x}{\partial x} \right) \\ &= \int_0^L dx \left(-F_e n \delta x + \frac{R}{N_A} T \frac{\partial n(x)}{\partial x} \delta x \right) = 0\end{aligned}\quad (7)$$

つまり

$$F_e n = \frac{R}{N_A} T \frac{\partial n(x)}{\partial x} \quad (8)$$

あるいは (2) から

$$F_e n - \frac{\partial P}{\partial x} = 0 \quad (9)$$

(7) のエントロピーの導出法は，(5) 式で f が座標によらないと考えると

$$\begin{aligned}S &= \frac{R}{N_A} (\ln f + N \ln V^*) + \frac{R}{N_A} \frac{\partial \ln f}{\partial T} \\ \frac{\delta S}{\delta x} &= \frac{R}{N_A} \frac{N}{V^*} \frac{\partial V^*}{\partial x} = \frac{R}{N_A} n \frac{\partial \delta V^*}{\partial x}\end{aligned}\quad (10)$$

ということのようだ．(9) は分圧について力学平衡が成り立つと考えるとでてくる厳密な式だから，この式と (6) 式から (8) 式を導くのが一番簡単に見える．だが，微粒子の分圧をどう考えるかは問題だ．アインシュタインが微粒子と液体粒子の相互作用の問題などをどこまでどのように考えていたのか，論文には何も触れられていない．

(8) 式で $F_e = -mg$ とすればボルツマンの測高公式 (1879 年)

$$n(x) = n_0 e^{-mgx/k_B T} \quad (11)$$

が得られる．測高公式から少し強引な議論をするとマクスウェルの速度分布則が導かれる．アインシュタインは以下に見るように (8) 式から線形非平衡統計力学の基本的な関係式を出してしまうので，平衡統計力学と非平衡統計力学に大きな寄与をした関係式と言いたくなる．

(8) 式を懸濁粒子の拡散係数を導くために使うことができる．ここに表された平衡条件は，一つ一つの粒子に働く外力による流れと粒子の不規則な運動の結果として起きる拡散による流れがつりあうという式だと解釈できる．粘性係数 η の流体中にある，半径 r の粒子に力が働くと，流体力学によって粒子は $F_e/6\pi\eta r$ の速度を得ることがわかっている．粒子の拡散係数を使って書けば，ふたつの流れのつりあいは

$$\frac{F_e}{6\pi\eta r} n - D \frac{\partial n}{\partial x} = 0. \quad (12)$$

第 1 項は外力による微粒子のドリフトによる流れ，第 2 項はフィックの法則 (Fick, 1855 年) で拡散による流れである．(8) と (12) を較べて

$$D = \frac{RT}{N_A} \frac{1}{6\pi\eta r} \quad (13)$$

が得られる．この式は微粒子の拡散係数が液体の粘性係数と粒子の半径だけで決まることをあらわす．

粒子の定常速度 v と働いている力の関係 $v = F_e/6\pi\eta r$ はストークスの法則 (Stokes, 1851年) として知られている。(13) 式はアインシュタイン-ストークスの関係式とも呼ばれる。次に見るように拡散係数 D は粒子のゆらぎと関係がある。 D と外力が粒子を動かすときの粘性係数 η , つまりエネルギーの散逸を決める係数とが関係することを示している。一般には, $v = \mu F_e$ で易動度 μ を定義すると

$$D = k_B T \mu \quad (14)$$

と書ける。アインシュタインの導いたこの関係は第1種揺動散逸定理と呼ばれている。

5. 液体中の懸濁粒子の不規則運動およびそれと拡散との関係について

粒子の不規則な運動はそれぞれ独立だとみなせる。ある時間間隔 τ を, 観測時間よりは短く, お互いに独立だとみなせるほど長い時間間隔とする。 τ のあいだの x の変位 l の確率分布 $p(l)$ を考える。 $p(l)$ は非常に小さな l に対してのみ有限の値を持ち $p(l) = p(-l)$ を満たす。 $n(x, t)$ の変化は

$$n(x, t + \tau) dx = dx \int_{-\infty}^{\infty} n(x - l, t) p(l) dl. \quad (15)$$

両辺の n を展開して

$$n(x, t) + \frac{\partial n}{\partial t} \tau = n \int_{-\infty}^{\infty} p(l) dl + \frac{\partial n}{\partial x} \int_{-\infty}^{\infty} l p(l) dl + \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{l^2}{2} p(l) dl + \dots \quad (16)$$

これから $n(x, t)$ についての拡散方程式が得られる

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n}{\partial x^2}. \quad (17)$$

ただし拡散係数 D は $p(l)$ の2次のモーメントで定義される。

$$D = \frac{1}{\tau} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{l^2}{2} p(l) dl. \quad (18)$$

この式は $t = 0$ に $x = 0$ から出発した N 個の粒子の, 時刻 t での分布についてのものとも考えられる。つまり

$$n(x, 0) = N \delta(x) \quad (19)$$

の時間発展を記述することができる。(17) の解は

$$n(x, t) = \frac{N e^{-x^2/4Dt}}{\sqrt{4\pi Dt}} \quad (20)$$

この式が誤差を表す式と同じ形なのは期待通りだが, 拡散係数との関係がつけられていることが重要である。 x 方向の平均自乗変位は

$$\lambda_x = \sqrt{x^2} = \sqrt{2Dt} \quad (21)$$

全平均自乗変位はこの $\sqrt{3}$ 倍である。

τ という時間スケールと確立の考えを導入したことが重要。ブラウン粒子の運動をマイクロなレベルで測定することはできない。したがって速度を測って運動エネルギーを求めようとする試みは失敗に終わっていた。アインシュタインはそれを初めて観測可能な変位と結びつけたのである。

6. 懸濁粒子の平均変位についての公式．原子の実際の大きさを決める新しい方法

(13) 式と (21) 式から

$$\lambda_x = \sqrt{t} \sqrt{\frac{RT}{N_A} \frac{1}{3\pi\eta r}} \quad (22)$$

17 度の水の中に直径 1 ミクロンの粒子があるとすれば，気体分子運動論から期待される値 $N_A = 6 \times 10^{23} \text{mol}^{-1}$ と実験で知られている値 $\eta = 1.35 \times 10^{-2} \text{g s}^{-1} \text{cm}^{-1}$ を使って

$$\lambda_x(t = 1 \text{sec}) = 8 \times 10^{-5} \text{cm} = 0.8 \mu\text{m} \quad (23)$$

がえられる．つまり 1 分間には 6 ミクロンほど動くはずである．

逆にこの関係はアヴォガドロ数 N_A の決定に使える．

$$N_A = \frac{t}{\lambda_x^2} \frac{RT}{3\pi\eta r} \quad (24)$$

このことは熱理論にとって重要なので誰かに実験してもらいたい，と論文は結ばれている．

気体定数 R は知られているから，ボルツマン定数 k_B の決定とアヴォガドロ数の決定は精度を別にすれば同じことである．アインシュタインは気体分子運動論で知られている値として $N_A = 6 \times 10^{23} \text{mol}^{-1}$ を使っている．最初に原子数を計算したのは (可逆性のパラドックスを指摘した) ロシュミットである．気体分子運動論では粘性係数の測定とファンデルワールス状態方程式で決まる原子の大きさを使って求められていた．ほかにボルツマン定数はすでに 1901 年のプランクの論文で $k_B = 1.346 \times 10^{-16} \text{erg}\cdot\text{s}$ と与えられている．(シュテファン-ボルツマンの法則とウィーンの変位則をつかうと h と k_B が別々に決定できる．) 現在の値は $N_A = 6.0221367(36) \times 10^{23} \text{mol}^{-1}$ ， $k_B = 1.3806503(24) \times 10^{-23} \text{JK}^{-1}$ である．

以上がアインシュタインのブラウン運動についての 5 編のうちの最初の論文の要約である．

3 その後

1908 年になってペラン (Jean Baptiste Perrin, 1870-1942) が粒径のそろったコロイド粒子を使って実験を行った．0.1 ミリメートルの深さの水中にガンボージ樹脂 (雌黄) や乳香の微粒子を入れて平衡分布を実現し，顕微鏡の焦点深度の浅いことを利用して底からの深さによって粒子数密度が変化する様子を調べた．ボルツマンの測高公式 (11) を使って $k_B = R/N_A = 1.6 \times 10^{-16} \text{erg/deg}$ が得られた．さらにブラウン運動による平均自乗変位 λ_x^2 と時間 t の比例関係を確かめ，これから N_A を決定した． $5 - 75000 \times 10^{-14} \text{g}$ の微粒子を，水，砂糖水，尿素溶液，グリセリンなどの媒質の中で観察し， N_A として $5.5 \times 10^{23} \text{mol}^{-1}$ から $8.0 \times 10^{23} \text{mol}^{-1}$ の値を得た．これらの実験によって，ついに原子の存在は誰にも疑えないものとなった．ペランは 1926 年のノーベル賞を受賞している．

ブラウン粒子についていろいろな量がどのくらいの大きさになるか，あたってみよう．直径 1 ミクロンだと質量は $M = \rho(\pi/6)d^3 = 1.2 \times 0.52 \times 10^{-12} = 6.3 \times 10^{-11} \text{g}$ くらい (ガンボージの密度 $\rho = 1.2 \text{g cm}^{-3}$)．室温での 1 分子の運動エネルギーは $3k_B T/2 \approx 6.2 \times 10^{-14} \text{erg}$ ，ブラウン粒子も同じだけの並進運動エネルギーを持っているはずだから，その平均の速さは $\sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{3k_B T/M} = 0.4 \text{cm/s}$ だが，実際に 1 秒間に動く距離は，アインシュタインが見積もったように 1 ミクロンほどである．大気中の分子でも平均自由行程は 10^{-5}cm ほど，分子の速さは音速より少し速い数百 m/s なので 1 秒間に 10^{10} 回ほど速

度を変えている．ましてや液体中のコロイド粒子のまっすぐ飛んでいる時間を測るなど考えられない．周りの分子の押し合いの中で動いているのである．もしある速度で進んでいるとしたら，どのくらいの時間で液体の粘性によって止められるだろうか？ 緩和時間は $\tau_r \approx M\mu = 2\rho r^2/9\eta \approx 2 \times 1.2 \times 0.25 \times 10^{-8}/(9 \times 0.0135) = 5 \times 10^{-8}\text{s}$ となる．これより時間間隔が長ければ速度の時間相関はほとんどなくなってしまう．

アヴォガドロ数はペランの実験以前にももっと精度よく決められていた．それにもかかわらず，この方法が重要なのは，ゆらぎの測定であることだろう．平均量に着目している限り，構成要素が離散的なものであることを証明したと断定しにくい．ゆらぎを直接観測することによって，われわれが離散的な世界の平均を見ていたことがはじめて証明されたのである．われわれが離散性を認識するのはパソコン・ディスプレイ辺の画素数で代表される3桁差，どうがんばっても4桁が限度だろう．原子の世界と人間の世界は8桁の大きさの違いがあるが，ちょうどその真ん中，ミクロンの世界で両方をつなぐことができた．この大きさでは原子の世界のゆらぎ現れ，逆にマクロな世界の連続体の法則も使えたのである．