

# Rozprawa doktorska Einsteina o wyznaczaniu rozmiarów molekuł

Einstein przedłożył rozprawę doktorską Uniwersytetowi Zuryskiemu w 1901 roku, mniej więcej rok po zakończeniu studiów w Eidgenössische Technische Hochschule (ETH), ale wycofał ją na początku roku 1902. Drugą, bardziej udaną próbę podjął trzy lata później. W tej rozprawie Einstein połączył metody hydrodynamiki klasycznej i teorii dyfuzji, stwarzając nową metodę wyznaczania rozmiarów molekuł i liczby Avogadra; zastosował ją do roztworów cukru. Pracę nad dysertacją zakończył 30 kwietnia 1905 roku, a 20 lipca przesłał ją Uniwersytetowi Zuryskiemu. Dziewiętnastego sierpnia 1905 roku, wkrótce po przyjęciu rozprawy, do redakcji „Annalen der Physik” dotarła jej nieco zmieniona wersja, przeznaczona do druku.

W 1905 roku fizycy znali kilka metod określania rozmiarów molekuł. Choć już od bardzo dawna uczeni zastanawiali się nad problemem wyznaczenia górnego ograniczenia na wielkość mikroskopowych obiektów, z których składa się materia, pierwsze wiarygodne metody oszacowania rozmiarów molekuł opracowano dopiero w drugiej połowie XIX wieku, wykorzystując kinetyczną teorię gazów. Analiza tak różnorodnych zjawisk, jak napięcie kontaktowe w metalach, dyspersja światła i promieniowanie ciała doskonale czarnego, pozwoliła opracować nowe sposoby ustalania wielkości molekuł. Metody znane uczonym pod koniec XIX wieku dawały na ogół mniej lub bardziej zgodne wyniki.

Wprawdzie Einstein twierdził, że w metodzie, którą przedstawił w swojej rozprawie, jako pierwszy wykorzystał do wyznaczenia rozmiarów molekuł zjawiska zachodzące w cieczech, w rzeczywistości zachowanie cieczy odgrywało istotną rolę w różnych wcześniejszych pracach. Na przykład porównanie gęstości substancji w stanie gazowym i w stanie ciekłym stanowi ważną część metody Loschmidta, bazującej na kinetycznej teorii gazów. Już w 1816 roku Thomas Young zaproponował metodę polegającą całkowicie na wykorzystaniu właściwości cieczy. Jego badania napięcia powierzchniowego cieczy pozwoliły mu oszacować zasięg sił międzycząsteczkowych; później zaś zjawiska kapilarne posłużyły do oszacowania rozmiarów molekuł na kilka różnych sposobów.

W tym czasie nie istniała kinetyczna teoria cieczy, porównywalna z teorią gazów. Metody określania rozmiarów molekuł na podstawie właściwości cieczy nie pozwalały uzyskać zbyt dokładnych wyników, natomiast metoda Einsteina daje rezultaty porównywalne pod względem dokładności z otrzymanymi na podstawie kinetycznej teorii gazów. Podczas gdy metody wykorzystujące właściwości kapilarne przyjmują, że siły międzycząsteczkowe istnieją, najważniejsze założenie Einsteina polega na uznaniu, iż można wykorzystać klasyczną hydrodynamikę do obliczenia wpływu molekuł substancji rozpuszczonej, traktowanych jako twarde kulki, na lepkość rozpuszczalnika w roztworze o małym stężeniu.

Metoda Einsteina nadaje się do wyznaczenia rozmiarów cząsteczek substancji rozpuszczonej, jeżeli są one znacznie większe od molekuł rozpuszczalnika. W 1905 roku William Sutherland opublikował pracę, w której przedstawił nową metodę określania mas dużych molekuł; jego rozwiązanie jest pod paroma ważnymi względami bardzo podobne do metody Einsteina. Obie metody polegają na wykorzystaniu teorii dyfuzji, opracowanej przez Hermanna Nernsta na podstawie przedstawionej przez van't Hoffa analogii między roztworami i gazami, oraz prawa Stokesa, które określa opór hydrodynamiczny.

Sutherland interesował się masami dużych cząsteczek, ponieważ mają one istotne znaczenie w chemicznej analizie związków organicznych, takich jak albumina. Opracowując nową metodę wyznaczania rozmiarów molekuł, Einstein dążył do rozwiązania paru problemów o różnym poziomie ogólności. Ważnym wówczas zagadnieniem teorii roztworów było pytanie, czy molekuly rozpuszczalnika przyłączają się do molekuł lub jonów substancji rozpuszczonej. Rozprawa Einsteina przyczyniła się do wyjaśnienia tej kwestii. W liście do Jeana Perrina w listopadzie 1909 roku Einstein pisał: „W tym czasie wykorzystałem lepkość roztworu do określenia objętości cukru rozpuszczonego w wodzie, ponieważ miałem nadzieję, że w ten sposób uwzględnię objętość wszystkich przyłączonych molekuł wody”. Wyniki, które otrzymał, wskazują, że rzeczywiście cząsteczki wody przyłączają się do molekuł cukru.

Einstein interesował się jednak nie tylko tym szczegółowym problemem, ale bardziej ogólnymi zagadnieniami podstaw teorii promieniowania i istnieniem atomów. Na to właśnie położył nacisk w cytowanym już liście: „Dokładne określenie rozmiarów molekuł wydaje mi się sprawą najwyższej wagi, ponieważ dzięki temu będzie można prawo promieniowania Plancka sprawdzić precyzyjniej niż za pomocą pomiarów promieniowania”.

Rozprawa stanowiła również pierwszy poważny sukces w usiłowaniach, mających na celu znalezienie dalszych dowodów na rzecz hipotezy atomistycznej; punktem kulminacyjnym tych poszukiwań było wyjaśnienie ruchów Browna. Do końca 1905 roku Einstein opublikował trzy niezależne metody wyznaczania rozmiarów molekuł, a w następnych latach jeszcze kilka innych. Ze wszystkich tych metod sposób przedstawiony w rozprawie doktorskiej jest najbliższym związany z jego wczesnymi badaniami zjawisk zachodzących w cieczach.

Podejmowane przez Einsteina próby uzyskania stopnia doktora ilustrują niektóre instytucjonalne ograniczenia, wpływające na jego badania nad

problemem wielkości molekuł. Samodzielny wybór tematu teoretycznego jako przedmiotu rozprawy przedstawionej na Uniwersytecie Zuryskim był raczej niezwykły – zarówno dlatego, że dotyczył teorii, jak i z tego powodu, iż temat rozprawy zazwyczaj wyznaczał jej promotor. W krajach niemieckojęzycznych pod koniec XIX wieku fizyka teoretyczna stopniowo zaczynała być traktowana jak samodzielna dyscyplina, ale nie uzyskała jeszcze takiego statusu ani w ETH, ani na Uniwersytecie Zuryskim. Badania teoretyczne zostały zainicjowane w ETH wkrótce po założeniu tej uczelni, gdy zatrudniono tam niemieckiego fizyka matematycznego Rudolfa Clausiusa. Clausius opuścił jednak Zurych dziesięć lat później – na jego decyzję miał zapewne wpływ brak oficjalnego poparcia i zrozumienia dla zbyt teoretycznego podejścia do kształcenia inżynierów i nauczycieli szkół średnich, głównego zadania ETH.

Następcą Clausiusa – jego katedra pozostawała przez pewien czas nieobsadzona – został Heinrich Friedrich Weber, który był profesorem fizyki matematycznej i technicznej od 1875 roku do śmierci w 1912 roku. W ciągu ostatnich dwudziestu lat XIX wieku prowadził on oryginalne badania, głównie z fizyki doświadczalnej i elektrotechniki; zajmował się również zagadnieniami, które miały znaczenie w późniejszych badaniach Einsteina, takimi jak promieniowanie ciała doskonale czarnego, anomalne zmiany ciepła właściwego w niskiej temperaturze oraz teoria dyfuzji, ale nigdy nie stawiał na pierwszym miejscu fizyki teoretycznej. Pod koniec XIX wieku nie lepiej wyglądała sytuacja fizyki teoretycznej na Uniwersytecie Zuryskim. Cztery inne, najważniejsze uniwersytety szwajcarskie zatrudniały wówczas albo dwóch profesorów zwyczajnych fizyki, albo jednego zwyczajnego i jednego na stanowisku tymczasowym, natomiast w Zurychu istniała tylko jedna katedra fizyki, którą zajmował doświadczalnik Alfred Kleiner.

Ponieważ ETH aż do 1909 roku nie miała prawa przyznawania stopni doktora, na mocy specjalnego porozumienia jej studenci mogli robić doktorat na Uniwersytecie Zuryskim. Rozprawy doktorskie z fizyki, przedsta-

wiane przez studentów ETH, były na ogół przygotowane pod nadzorem Webera, Kleiner zaś je recenzował. Jak już wspomniałem, niemal wszystkie dysertacje z lat 1901–1905 dotyczyły problemów doświadczalnych, zasugerowanych przez promotorów, a w każdym razie ściśle związanych z ich zainteresowaniami badawczymi. Zakres tematów był raczej ograniczony; rozprawy na ogół nie podejmowały najbardziej aktualnych tematów. Doktoranci najczęściej zajmowali się przewodnictwem cieplnym i elektrycznym oraz instrumentami do ich mierzenia. W pracach egzaminacyjnych czasami zdarzały się ogólne pytania z zakresu fizyki teoretycznej, na przykład o właściwości eteru lub dotyczące kinetycznej teorii gazów, ale w samych rozprawach problemy te były niemal całkowicie pomijane.

W semestrze zimowym 1900–1901 Einstein zamierzał pracować nad rozprawą pod kierunkiem Webera. Tematem mogłyby być zagadnienia związane z termoelektrycznością, którą Einstein zainteresował się już wcześniej. Kilku doktorantów Webera prowadziło badania doświadczalne w tej dziedzinie. Gdy jednak Einstein poróżnił się z Weberem, zwrócił się o radę i uwagi na temat swojej pracy do Kleinera.

Kleiner w tym czasie zajmował się głównie instrumentami pomiarowymi, ale interesował się także podstawowymi problemami fizyki i jego rozmowy z Einsteinem dotyczyły bardzo wielu zagadnień. Einstein dał mu do przeczytania swoją pierwszą rozprawę doktorską przed wysłaniem jej na uniwersytet w listopadzie 1901 roku. Dysertacja ta się nie zachowała, a informacje na temat jej zawartości są niejednoznaczne. W kwietniu 1901 roku Einstein napisał, że zamierza streścić swoje prace o siłach międzycząsteczkowych, dotyczące głównie cieczy. Pod koniec tego roku jego przyszła żona Mileva Marić stwierdziła, że narzeczony przedstawił pracę o siłach międzycząsteczkowych w gazach. Sam Einstein napisał, że rozprawa dotyczyła „pewnego zagadnienia z kinetycznej teorii gazów”. Pewne wzmianki sugerują, że tematem rozprawy mogły być prace Boltzmann z teorii gazów oraz Drudego z elektronowej teorii metali.

W lutym 1902 roku Einstein wycofał swoją rozprawę, zapewne pod wpływem Kleinera, który radził mu unikać konfliktu z Boltzmannem. Z uwagi na to, że rozprawy doktorskie przedstawiane na Uniwersytecie Zuryskim miały wówczas charakter przede wszystkim doświadczalny, na decyzję o wycofaniu dysertacji mógł także wpłynąć brak eksperymentalnego potwierdzenia wyników teoretycznych. W styczniu 1903 roku Einstein w dalszym ciągu przejawiał zainteresowanie siłami międzycząsteczkowymi, ale w liście do Michele'a Besso stwierdził, że porzucił myśl o zrobieniu doktoratu, gdyż niewiele by mu to pomogło, a „cała ta komedia stała się męcząca”.

Niezbyt wiele wiadomo o tym, kiedy Einstein rozpoczął pracę nad rozprawą, którą ukończył w 1905 roku. Już w marcu 1903 roku sformułował on główne założenia nowej dysertacji. Kleiner, jeden z dwóch recenzentów, stwierdził w swojej opinii, że Einstein wybrał temat samodzielnie, i zwrócił uwagę, iż „dowody oraz obliczenia, które należało wykonać, należą do najtrudniejszych w hydrodynamicie”. Drugi recenzent, Heinrich Burkhardt, profesor matematyki na Uniwersytecie Zuryskim, dodał, że „podejście do zagadnienia dowodzi pełnego opanowania odpowiednich metod matematycznych”. Wprawdzie Burkhardt sprawdził obliczenia Einsteina, ale przeoczył istotny błąd. Jedyne zastrzeżenie dotyczyło długości rozprawy – recenzent uznał ją za zbyt krótką. Jak pisze biograf Einsteina, Carl Seelig, „Einstein później ze śmiechem wspominał, że początkowo Kleiner zwrócił mu rozprawę z uwagą, iż jest zbyt krótka. Gdy autor dodał jedno zdanie, dysertacja została przyjęta bez dalszych komentarzy”.

W porównaniu z innymi problemami, którymi zajmował się Einstein w tym okresie, przedstawiona w rozprawie doktorskiej hydrodynamiczna metoda wyznaczania rozmiarów molekuł doskonale pasowała do upodobań empirycznie zorientowanego środowiska uniwersyteckiego w Zurychu. W przeciwieństwie do pracy o ruchach Browna, której nie można było wówczas sprawdzić doświadczalnie, ponieważ nie zostały jeszcze opanowane odpowiednie techniki eksperymentalne, metoda hydrodyna-

miczna pozwoliła Einsteinowi oszacować rozmiary molekuł substancji rozpuszczonej na podstawie danych dostępnych w standardowych tablicach fizycznych.

Podobnie jak metoda Loschmidta, wykorzystująca kinetyczną teorię gazów, metoda Einsteina polega na wyprowadzeniu dwóch równań dla dwóch niewiadomych – liczby Avogadra  $N$  i promienia molekuly  $P$ . Pierwsze z równań Einsteina (zob. trzecie równanie na s. 69) wynika ze związku między współczynnikami lepkości cieczy z molekułami substancji rozpuszczonej ( $k^*$ ) i bez nich ( $k$ ):

$$k^* = k(1 + \varphi), \quad (1)$$

gdzie  $\varphi$  określa, jaką część objętości zajmują molekuly rozpuszczonej substancji. Równanie to można wyprowadzić, analizując dysypację energii w cieczy.

Drugie równanie Einsteina to wzór określający współczynnik dyfuzji  $D$  substancji rozpuszczanej w roztworze. To wyrażenie można uzyskać, stosując prawo Stokesa dla sfery o promieniu  $P$  poruszającej się w cieczy, oraz z prawa van't Hoffa, określającego ciśnienie osmotyczne:

$$D = \frac{RT}{6\pi k} \cdot \frac{1}{NP}, \quad (2)$$

gdzie  $R$  to stała gazowa,  $T$  – temperatura bezwzględna, a  $N$  – liczba Avogadra.

Wyprowadzenie równania (1) stanowi najbardziej złożoną matematycznie część rozprawy Einsteina. Wymaga ono przyjęcia następujących założeń: po pierwsze, ruch cieczy można opisać za pomocą równań hydrodynamiki dla stacjonarnego przepływu jednorodnej, nieściśliwej cieczy nawet w obecności molekuł substancji rozpuszczonej; po drugie, można

pominać bezwładność tych molekuł; po trzecie, molekuły substancji rozpuszczonej poruszają się niezależnie od siebie i wolno je traktować jak twarde kulki wędrujące w cieczy bez poślizgu, wyłącznie pod działaniem naprężeń hydrodynamicznych. Einstein skorzystał tu z metod hydrodynamicznych z tomu I (*Mechanik*, 1897) podręcznika Gustava Kirchhoffa *Vorlesungen über mathematische Physik*, z którym po raz pierwszy zapoznał się w latach studenckich.

Równanie (2) wynika z warunków dynamicznej i termodynamicznej równowagi cieczy. Jego wyprowadzenie wymaga przyjęcia, że siła działająca na pojedynczą molekułę, pojawiająca się w prawie Stokesa, jest równa sile powodowanej przez ciśnienie osmotyczne. Kluczowy krok polega na wprowadzeniu fikcyjnych sił równoważących. Einstein już wcześniej zastosował takie fikcyjne siły równoważące efekty termodynamiczne w dowodzie wykazującym, że uogólniona druga zasada termodynamiki obowiązuje również w procesach dyfuzji, oraz w swoich pracach z fizyki statystycznej.

Einstein wywiódł równanie (2), nie korzystając z narzędzi teoretycznych, które stworzył w swoich pracach na temat statystycznych podstaw termodynamiki; takie bardziej złożone wyprowadzenie przedstawił dopiero w swojej pierwszej pracy o ruchach Browna. Równanie (2), niezależnie i w sposób bardziej ogólny, otrzymał również Sutherland, także w 1905 roku. Aby uwzględnić istniejące dane doświadczalne, Sutherland musiał dopuścić zmiany współczynnika tarcia poślizgowego między dyfundującymi molekułami i rozpuszczalnikiem.

Podstawowe elementy metody Einsteina – wykorzystanie teorii dyfuzji oraz zastosowanie technik hydrodynamicznych do zjawisk z udziałem atomowych składników materii lub ładunku – można odnaleźć już w jego wcześniejszych pracach. Badania te dotyczyły większości aspektów fizyki cieczy, w których istotną rolę odgrywa jej budowa molekularna, takich jak teoria zjawisk kapilarnych Laplace’a, teoria cieczy van der Waalsa i teoria dyfuzji oraz przewodnictwa elektrolitów Nernsta.



Przed rozprawą Einsteina zastosowanie hydrodynamiki do zjawisk z udziałem atomowych elementów składowych materii lub ładunku ograniczało się do analizy wpływu oporu hydrodynamicznego na ruch jonów. Prawo Stokesa odgrywało istotną rolę w metodach wyznaczania ładunku elementarnego i badaniach przewodnictwa elektrolitycznego. Zainteresowanie Einsteina teorią przewodnictwa elektrolitycznego mogło mieć decydujący wpływ na rozwój głównych koncepcji przedstawionych w jego rozprawie. Niewykluczone, że właśnie z tego powodu zajął się badaniem zachowania skupisk molekuł w wodzie oraz zaczerpnął z tej teorii niektóre metody, wykorzystane w rozprawie.

W 1903 roku Einstein i Besso rozważali teorię dysocjacji, która wymagała przyjęcia założenia, że takie skupiska istnieją. Besso nazwał to założenie „hipotezą jonowych hydratów” i twierdził, że pozwala ona uniknąć trudności związanych z prawem rozcieńczeń Ostwalda. Dzięki temu założeniu można również w prosty sposób obliczyć rozmiary jonów w roztworze, korzystając z metod hydrodynamicznych. W 1902 roku Sutherland obliczył rozmiary jonów na podstawie wzoru Stokesa, ale odrzucił wynik z powodu rozbieżności z danymi doświadczalnymi. Sutherland nie korzystał z założenia o jonowych hydratách, które pozwala uniknąć tej sprzeczności, gdyż dopuszcza zależność rozmiarów jonów od takich wielkości fizycznych, jak temperatura i stężenie. Pomysł wyznaczenia rozmiarów jonów na podstawie klasycznych rozważań hydrodynamicznych, który przyszedł do głowy Einsteinowi w marcu 1903 roku i o którym wspominał w liście do Besso, to najwyraźniej koncepcja odrzucona przez Sutherlanda:

Czy już obliczyłeś bezwzględne rozmiary jonów, przyjmując, że jony można uważać za kulki na tyle duże, iż wolno zastosować równania hydrodynamiki dla lepkich cieczy? Dzięki naszej wiedzy o absolutnej wielkości elektronu [ładunku] jest to bardzo łatwe. Zrobiłbym to sam, ale brakuje mi literatury i czasu; możesz również uwzględnić dyfuzję, aby otrzymać informacje o obojętnych molekułach soli w roztworze.

Fragment ten jest godny uwagi, ponieważ zawiera wzmianki o obu kluczowych elementach metody Einsteina określania rozmiarów molekuł – czyli o zastosowaniu hydrodynamiki i teorii dyfuzji, choć uwaga na temat hydrodynamiki dotyczy zapewne tylko wykorzystania prawa Stokesa. W tym samym czasie William Robert Bousfield realizował program badań bardzo podobny do pierwszej propozycji Einsteina z listu do Besso, natomiast rozprawę Einsteina można uznać za rozwinięcie drugiej propozycji, dotyczącej dyfuzji i obojętnych molekuł soli. Einstein zapewne postępował tutaj podobnie jak Nernst, który najpierw opracował swoją teorię dyfuzji dla prostszego przypadku substancji nie będących elektrolitami. W badaniach roztworów cukru Einstein mógł korzystać z obszernych i stosunkowo dokładnych danych liczbowych na temat lepkości i współczynnika dyfuzji, unikając jednocześnie problemów z dysocjacją i oddziaływaniami elektrycznymi.

Rezultaty, które otrzymał Einstein za pomocą swojej metody wyznaczania rozmiarów molekuł, różniły się od wyników uzyskanych dzięki innym metodom, nawet gdy do ich przeliczenia wykorzystano się nowe dane z tabel fizykochemicznych Landolta i Börnsteina. W artykułach o ruchach Browna Einstein podawał albo swoją wartość liczby Avogadra, albo bardziej standardową. Tylko raz, w 1908 roku, wspomniał o trudnościach z określeniem dokładnej wartości tej liczby. W 1909 roku Perrin, na podstawie dokładnych pomiarów ruchów Browna, wyznaczył nową wartość liczby Avogadra, różniącą się od wartości otrzymanych przez Einsteina na podstawie metody hydrodynamicznej i na podstawie prawa Plancka. Dla Einsteina rozbieżność ta była bardzo istotna, ponieważ uważał, że podane przez Plancka wyprowadzenie prawa promieniowania ma problematyczny charakter.

W 1909 roku Einstein zwrócił Perrinowi uwagę na swoją hydrodynamiczną metodę wyznaczania rozmiarów molekuł substancji rozpuszczonej. Podkreślił przy tym, że rozwiązanie to pozwala uwzględnić objętość