

Brownův pohyb jako důkaz částicové struktury látek

Aleš Lacina

Ústav fyzikální elektroniky, Přírodovědecká fakulta Masarykovy univerzity, Kotlářská 2, 611 37 Brno

Dnešní výklad Brownova pohybu vychází z předpokladu, že kapalina či plyn mají nespojitou strukturu a současné učebnice mu zpravidla nevěnují více než několik řádků. Jak z fyzikálního, tak z pedagogického hlediska je však podstatně cennější (i zajímavější) historický postup, který k tvrzení, že látky sestávají z částic, dospívá jako k nevyhnutelnému důsledku existence tohoto jevu a jeho experimentálně zjištěných vlastností. Příspěvek rekapituluje fyzikálně historické souvislosti a připomíná teoretické rozbory různých aspektů Brownova pohybu – provedené Albertem Einsteinem a Jeanem Perrinem – jež po svém důvtipném a velice pracném Perrinově všestranném experimentálním ověření přivedly dvěma odlišnými cestami k nepochybnému závěru o částicové struktuře látek.

Brownův objev a jeho bezprostřední ohlas

Přibližně uprostřed časového intervalu mezi položením základů chemického atomismu a molekulárně kinetické teorie plynů [1] vydal skotský botanik Robert Brown soukromý tisk



Robert Brown (1773-1858)

pod názvem *Stručná zpráva o mikroskopickém pozorování prováděném v měsících červnu, červenci a srpnu 1827 na částicích pylu a o všeobecné existenci aktivních molekul v organických i anorganických tělesech* [2]. Informoval v něm o neustálém chaotickém pohybu pylových zrněk lokanky sličné (*Clarkia pulchella*) o průměru asi 5 μm ve vodní suspenzi, kterého si všiml při jejich mikroskopickém zkoumání. Brown nebyl první, kdo učinil podobné zjištění. Na rozdíl od svých dávnějších předchůdců (Leeuwenhoek, Ingenhousz, Buffon aj.) však měl kvalitnější mikroskop s achromatickým objektivem a všechny – i své současníky (Bywater, Brongniart aj.) – pak předčil svou důsledností: nespokojil se totiž s lákavým prvoplánovým vysvětlením, že jde o projev života suspendovaných částic. Zprvu sice rovněž sledoval i tuto ideu a své

experimenty prováděl s pylovými zrny různých rostlin a srovnatelně velkými částicemi pocházejícími z jiných částí rostlinných těl. Od nich však přešel k pylovým zrnům rostlin dávno mrtvých, drobným částicím získaným drcením více než sto let vyschlých rostlinných tkání, fosilií a konečně také minerálů, meteoritů, londýnských sazí či okenního skla. Jejich stejné chování jej přivedlo k poznatku, že existence pozorovaného pohybu nesouvisí s charakterem suspendovaných částic a že jeho příčiny nejsou tudíž biologické, nýbrž fyzikální. Pečlivým experimentálním studiem dále zjistil, že

- tento pohyb není způsoben lokálními toky v kapalině (protože i částice vzdálené méně než činí jejich průměr se pohybují nezávisle),
- jeho aktivita závisí nepřímo na velikosti zrněk,
- není způsoben možným vypařováním (neboť existuje také v kapkách vodní suspenze rozptýlených v olejové lázni).

Na závěr svých pozorování vyjádřil Brown přesvědčení, že existence chaotického pohybu suspendovaných částic, který byl následně označen jeho jménem, má svůj původ uvnitř suspenze (viděl jej ovšem spíše v částicích samotných než v okolní kapalině) a nikoli v případném vnějším působení na ni. Žádnou konkrétnější domněnku o jeho příčině však nevyřekl.

Brownovy současníky jeho sdělení nijak zvlášť nezaujala, pokud je ovšem úplně neignorovali. Biologové na Brownův pohyb převážně pohlíželi jako na nezbytnou komplikaci svých mikroskopických pozorování, při čemž si na jeho původ většinou udržovali tradiční názor nebo se jím ani nezabývali. A nemnozí fyzici, kteří o tomto jevu vůbec věděli, jej pak zpravidla nepovažovali za hoden důkladnějšího studia. Ve skutečnosti byl jeho hlubší význam ještě po několik dalších desetiletí mimo dosah tehdejšího stupně vědeckého poznání. Z tohoto období tak pochází jen řada navzájem rozporných zpráv zvažujících znovu (bez ohledu na Brownova zjištění) a s různými závěry jako příčinu chaotického pohybu suspendovaných částic rozličné vnější faktory, jako např. otřesy preparátu, jeho osvětlení, elektrické efekty či vypařování, kapilaritu, povrchové napětí, lokální kolísání tlaku nebo teploty a dokonce i „zářící kalorikum“.

Další vyšetřování vlastností a hledání příčin

Cestu k opravdovému porozumění podivnému jevu otevřela až po Brownově smrti (1858) vznikající molekulárně kinetická teorie, jejímiž základními pracemi byla ve fyzice po sto letech znovu oživena idea částicové struktury látek [1]. S Brownovým pohybem její představy poprvé spojil zřejmě Ludwig Christian Wiener, který již roku 1863 – po sérii experimentů, jimiž potvrdil všechny Brownovy závěry – vyslovil spekulativní návrh, že neklid suspendovaných částic nemá původ v nich samých, ani vně suspenze, ale je zřejmě způsoben vnitřními pohyby charakteristickými pro tekutý stav. Ten si pak představoval jako změť divoce se pohybujících atomů bombardujících tyto částice ze všech stran, přičemž příčinou neuspořádaného pohybu viditelných (brownovských) částic měly být neustálé nepravidelné nárazy neviditelných atomů. Poněvadž se toto vysvětlení fakticky shoduje s náhledem dnešním, je namístě poznamenat, že historie studia Brownova pohybu připomíná místy svou klikatostí jeho trajektorii. Wienerova prorocká domněnka vzbudila ve své době, kterou daleko předběhla, minimální ohlas a ostatně také celá problematika tohoto jevu stála téměř osmdesát let prakticky na okraji vědeckého zájmu. Nicméně i sporadicky pokračující experimentální výzkum přinesl, kromě vracejících se i nových mylných názorů, rovněž opakovaná potvrzení Brownových zjištění, ale hlavně také další cenné výsledky, které svědčily ve prospěch Wienerových dohadů. K témuž mínění jako Wiener dospěli zřejmě nezávisle v sedmdesátých letech devatenáctého století po řadě vlastních pozorování zaměřených na případný vliv vnějšího působení např. Carbonelle a Delsaulx. V Delsaulxově poněkud neurčitěm tvrzení, že délka a rychlost trhavého pohybu suspendovaných částic musí nějak souviset se „zákonem velkých čísel“, pak lze nepochybně spatřovat první náznak statistického výkladu Brownova pohybu. K vrcholu tuto fázi jeho studia přivedl koncem osmdesátých let Léon Gouy, jenž pečlivými experimenty ověřil závěry svých předchůdců, které svými komentáři ještě prohloubil a doplnil řadou vlastních poznatků. Díky tomuto přesvědčivému shrnutí měli pozdější badatelé k dispozici spolehlivý výčet vlastností Brownova pohybu, o němž se mohli bezpečně opřít:

- pohyb suspendovaných částic je velmi nepravidelný, zahrnuje translace i rotace a nikdy neustává,
- jeho trajektorie se jeví jako křivky nemající tečnu,
- jeho charakter nezávisí
 - na složení a hustotě částic,

- na vnějším působení (mechanická nestabilita /otřesy preparátu/, intenzita a barva osvětlení, přiložená elektromagnetická pole, vypařování, kapilární jevy, povrchové napětí, teplotní a tlakové nehomogenity),
- jednotlivé částice se pohybují zcela nezávisle,
- aktivita jejich pohybu se zvětšuje
 - s klesající velikostí částic,
 - s rostoucí teplotou,
 - s klesající viskozitou kapaliny¹.

Kromě toho Gouy dále rozvinul Delsaulxovo tušení statistické interpretace Brownova pohybu, když – jako první – rozebral důsledky jeho existence pro fenomenologickou termodynamiku. Takový výklad by totiž byl, jak upozorňovali oponenti molekulárně kinetické teorie, v rozporu s tehdejšími chápáním jejího druhého principu, jež podobný spontánní pohyb nepřipouštělo. Gouy argumentuje, že brownovské částice urychlované nárazy rychlejších molekul kapaliny zase v jiných srážkách předávají energii jejím molekulám pomalejším, takže v nekonečných sériích těchto interakcí se celková energie zachovává a žádný problém nevzniká. Střední kinetickou energii brownovské částice přitom považuje za rovnou střední kinetické energii molekuly kapaliny (ekvipartiční teorém) a uzavírá, že druhý termodynamický princip nemůže být na mikroskopické úrovni chápán absolutně. Jinými slovy, že absolutní charakter má jen v makroskopické limitě obrovských počtů částic, zatímco obecná interpretace zákonů termodynamiky by měla být statistická. Tato idea již ovšem byla (jako hypotéza) vyslovena a rozvíjena průkopníky statistického přístupu (Clausius, Maxwell, Boltzmann aj.) – a současně rezolutně odmítána jeho kritiky (Mach, Ostwald aj.) – Gouy však označuje Brownův pohyb za reálný projev statistického charakteru termodynamických zákonů. Tím jej povyšuje na problém prvořadě důležitosti, ale zároveň z něj také činí téma pokračujících ostrých sporů o kinetickou teorii i její základní předpoklad – částicovou strukturu látek.

Aktivita Brownova pohybu a problém jejího popisu

Zmíněná platnost ekvipartičního teorému skýtala zastáncům kinetického přístupu naději na podepření jejich výkladu Brownova pohybu rovněž kvantitativními výsledky. Změření střední hodnoty kinetické energie, případně střední kvadratické rychlosti V_k brownovských částic

$$\frac{1}{2} M V_k^2 = \frac{3}{2} \frac{R}{N_A} T$$

(kde symboly M , R , T mají po řadě obvyklý význam jejich hmotnosti, molární plynové konstanty a termodynamické teploty) by umožnilo určit do té doby jen odhadovanou hodnotu Avogadrovy konstanty (poprvé Loschmidt 1865). Její spolehlivé stanovení by pak řešilo základní otázku počtu přímo experimentálně neidentifikovatelných molekul/atomů² v přesně zvažitelném makroskopickém množství látky (např. jednom molu μ), a tak dovolovalo určit i jejich hmotnost $m = \mu / N_A$. Z jednoduchého vyjádření střední kvadratické rychlosti V_k

$$V_k = \sqrt{\frac{3RT}{M}} \cdot \frac{1}{\sqrt{N_A}}$$

¹ Stejně vlastnosti vykazuje i Brownův pohyb v plynech, který byl ovšem detekován až mnohem později (Ehrenhaft 1907).

² Z hlediska obhajitelnosti základního předpokladu kinetické teorie – částicové struktury látky – není rozlišování mezi molekulou a atomem zvlášť podstatné a aktéři sporů o ni ve svých diskusích často velmi volně mezi oběma pojmy přecházeli.

přítom plynou nejen již bezpečně ověřené kvalitativní závěry o růstu aktivity Brownova pohybu s rostoucí teplotou a zmenšující se velikostí suspendovaných částic, ale také, že

- relativně malá hodnota N_A (a tedy relativně velká hodnota m) by vedla k jejich vysoce aktivnímu pohybu,

zatímco

- relativně velká hodnota N_A (relativně malá hodnota m) by implikovala jeho malou aktivitu a v limitě $N_A \rightarrow \infty$ (a současně $m \rightarrow 0$ tak, aby $N_A \cdot m = \mu$), jež odpovídá přechodu ke konkurenční představě spojité struktury látky, dokonce jeho vymizení.

Nespojitou strukturu látek by tak měla dokazovat již sama existence Brownova pohybu, přičemž počet a hmotnost jejich stavebních částic (molekul) by bylo možné zjistit na základě znalosti kvantitativní míry aktivity tohoto pohybu V_k .

Třebaže dnes vypadá vše na první pohled zcela přijatelně a přehledně, na přelomu devatenáctého a dvacátého století situace ani zdaleka jasná nebyla. Veškeré pokusy o experimentální určení veličiny V_k byly – ke zklamání přívrženců a zadostiučinění odpůrců kinetické teorie – neúspěšné nebo dávaly rozporné výsledky (např. Exner 1900). Ti – a byli mezi nimi i velmi renomovaní vědci – namítali, že „nemá smysl uvažovat o světě jako mozaice složené z kamenů, o jejichž existenci se nelze přesvědčit“ (Mach). Částicovou představu přitom byli ochotni nanejvýš tolerovat jako příležitostně užitečnou pracovní pomůcku umožňující dospět sice i ke správným výsledkům, které však lze získat také jinak. A konečně rovněž mnozí atomisté, kteří tuto koncepci užívali jako prostředek k předpovídání a vysvětlování fyzikálních a chemických dějů si uvědomovali, že její úspěšnost ještě není důkazem reálné existence atomů a molekul.

Einsteinova předpověď

Rozhodující pokrok v chápání Brownova pohybu a jeho dalekosáhlých důsledků přinesl roku 1905 Albert Einstein. Jeho původním záměrem přitom nebyl teoretický popis



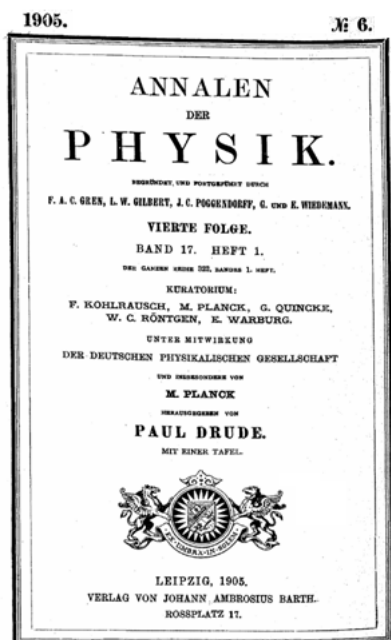
Albert Einstein (1879 – 1955)

právě tohoto konkrétního jevu, k čemuž ostatně, podle svých vlastních slov, o něm tehdy ani neměl dost spolehlivých informací. Veden přesvědčením o správnosti statistického přístupu se však snažil najít skutečnosti, které by co nejprůkazněji svědčily ve prospěch existence atomů určité konečné velikosti a případně ji umožňovaly i určit. S mírnou nadsázkou se tak dá říci, že na rozdíl od Browna, jenž tento pohyb objevil a experimentálně prozkoumal některé jeho vlastnosti, je Einstein vlastně „vynalezl“ a vyvodil z něj zásadní teoretické důsledky. Jeho motivaci i význam závěrů, k nimž dospěl, dokládá několik prvních vět z jeho průlomové práce *O pohybu malých částic suspendovaných ve stacionární kapalině, který vyplývá z molekulárně kinetické teorie tepla* [3]:

„V tomto článku bude ukázáno, že podle molekulárně kinetické teorie tepla musí mikroskopická tělíska suspendovaná v kapalinách, v důsledku tepelného pohybu jejich molekul konat pohyby takových rozměrů, jež lze snadno pozorovat mikroskopem.

Je možné, že tyto pohyby, které se zde chystám diskutovat, jsou totožné s tzv. Brownovým pohybem. Nicméně informace, které o Brownově pohybu mám, jsou tak nespolehlivé, že se nemohu k této otázce jakkoli vyjádřit.

Bude-li takový pohyb skutečně pozorován (včetně jeho zákonitostí, které jsem, věřím, nalezl), nebude nadále možné považovat klasickou termodynamiku za přesně použitelnou na tělesa rozměrů rozlišitelných v mikroskopu; a můj rozbor umožní přesně určit skutečné rozměry atomů. Pokud se naopak existence tohoto pohybu nepotvrdí, bude to pádný argument proti molekulárně kinetické představě o teple.“³



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 behandelten 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 behandelte 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. Erwies sich umgekehrt die Voraussetzung dieser Bewegung als unzutreffend, so wäre damit ein schwerwiegendes Argument gegen die molekularkinetische Auffassung der Wärme gegeben.

§ 1. Über den suspendierten Teilchen verursachten osmotischen Druck.

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

Východiskem Einsteinových úvah je diskuse rovnováhy suspenze malých částic rozptýlených v (makroskopicky) klidné kapalině, při čemž podmínku jejího ustavení spatřuje v kompenzaci vnější síly, která na ně působí, osmotickým tlakem. Z toho pak vyvozuje, že se tyto částice od molekul kapaliny neliší žádným jiným pozorovatelným znakem než svou velikostí, což by mj. také znamenalo, že difundují kapalinou stejně jako ony. Na základě této argumentace pak vyjadřuje difúzní koeficient D suspendovaných částic pomocí viskozity kapaliny η

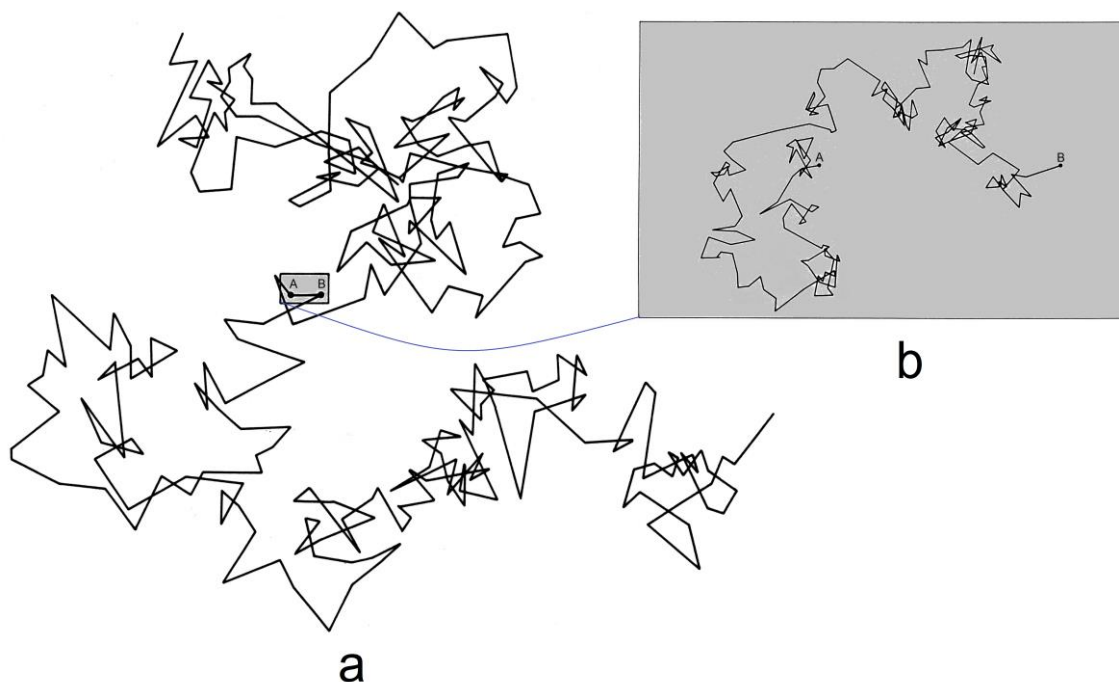
$$D = \frac{RT}{N_A} \cdot \frac{1}{6\pi\eta a},$$

(kde a je poloměr částice) a po odvození a vyřešení rovnice pro difúzi vyjadřuje střední hodnotu čtverce posunutí Δx suspendované částice (způsobeného nárazu molekul kapaliny) v libovolném směru za dobu τ

$$\langle (\Delta x)^2 \rangle = 2D\tau. \quad ^4$$

³ „Ve zkratce“ se musíme omezit jen na velmi stručný nástin logické linie této fundamentální práce. Zaujatý čtenář si jej však může velmi snadno doplnit z některého z bezpočtu jejích erudovaných podrobných komentářů (např. [4]) a snad i ze vzpomínek na základní praktikum vlastního vysokoškolského studia fyziky, v němž bývalo ověření jejích výsledků tradiční úlohou.

⁴ Využití (středního kvadratického) posunutí suspendovaných částic jako kvantitativní charakteristiky jejich pohybu je klíčovým místem tohoto postupu. Einstein jím totiž obchází problematický pojem jejich (okamžité) rychlosti, která je – vzhledem k frekvenci nárazů molekul kapaliny – příliš velká a příliš často se mění. (Důvodem selhání všech výše zmíněných snah o její měření tak byly enormní požadavky na časové a prostorové rozlišení – viz obr. 1.) První zprávy o úspěšném experimentálním řešení tohoto problému (v plynovém médiu pomocí optické pinzety) se objevily až docela nedávno [5, 6]; experimentální metodika pro kapalinové suspenze je potom úplně aktuální záležitostí [7].



Obr. 1: a) „Trajektorie“ brownovské částice sestavená zaznamenáváním její polohy vždy po uplynutí stejného časového intervalu τ a následným spojením takto získaných sousedních bodů přímými čarami. b) Úsek AB ve větším časovém a prostorovém rozlišení.

Trajektorie brownovské částice má charakter fraktálu. (Převzato z [12] a upraveno.)

Zkombinováním těchto dvou vztahů pak dostává první přesné vyjádření Avogadrovy konstanty pomocí měřitelných veličin:

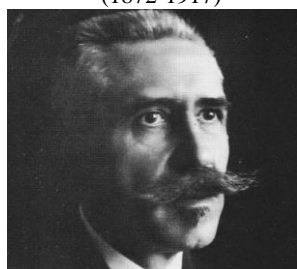
$$N_A = \frac{RT}{3\pi\eta} \cdot \frac{\tau}{a\langle(\Delta x)^2\rangle}.$$

V poslední větě článku pak Einstein vyslovuje naději, že „nějaký badatel snad bude vbrzku schopen předložený [experimentální] problém vyřešit, což by bylo velmi důležité v souvislosti s teorií tepla“.⁵

5



Marian Smoluchowski
(1872-1917)



Paul Langevin (1872-1946)

Z hlediska úplnosti příběhu je namístě ještě dodat, že tytéž závěry zanedlouho publikovali také Marian Smoluchowski (1906) [8] a Paul Langevin (1908) [9].

Smoluchowski přitom přistupoval k problému tímž způsobem jako Einstein a zabýval se jím i ve stejnou dobu. Na rozdíl od něj, však studoval rovněž relevantní předchozí experimentální práce s cílem podrobně vyjasnit spojitost teorie difúze s Brownovým pohybem. Podle mínění některých historiků (např. Pais) jej právě tato důkladnost připravila o prioritu v řešení základní problematiky.

Langevinův „dynamický“ přístup je odlišný: vychází z bilance sil působících na brownovskou částici – nově zavádí stochastickou sílu reprezentující nárazy molekul kapaliny, kterou kombinuje s odporovou /stokesovskou/ silou související s pohybem této částice kapalinou – a využívá druhého Newtonova zákona. Pro svoji přímocharost a relativní jednoduchost pak bývá preferován v učebnicové literatuře.

Perrinova analýza

Einsteinovo očekávání se vrchovatou měrou naplnilo už v bezprostředně následujících letech. Zasloužil se o to Jean Perrin, jenž patřil sice mezi rozhodné stoupence částicové koncepce a již ve svých prvních pracích s touto tematikou (1901) z ní důsledně vycházel, současně si však nad dilematem vnitřní stavby látek udržoval kritický nadhled, když tvrdil, že molekulárně-atomistické pojetí zatím není ničím více než užitečnou hypotézou. Přitom zdůrazňoval, že bezvýhradně jej bude možné přijmout, jen pokud se podaří určit počet (N_A) a velikost (resp. hmotnost m) molekul/atomů.² Tímto kardinálním problémem se zabýval – nezávisle na Einsteinovi a Smoluchovském – prakticky ve stejnou dobu a s touž motivací jako oni. V první dekádě dvacátého století publikoval celou řadu prací s touto tematikou vrcholící oznámením „objektivní reálnosti molekul“ ve shrnujícím článku *Brownův pohyb a molekulární realita* [10] a následně vydané – šířeji koncipované, velice čtivé – knize *Atomy* [11]. V nich podává komplexní obraz celé problematiky (včetně její podrobné historie) podepřený nesmírným množstvím vlastní experimentální práce. Přitom pohlíží na neustálý chaotický pohyb částic suspendovaných v kapalině z poněkud jiného hlediska než jeho souputníci a zdůrazňuje jeho důsledky, které Einstein ve své slavné práci [3] přechází bez povšimnutí.⁶



Jean Perrin (1870-1942)

ANNALES
DE
CHIMIE ET DE PHYSIQUE,

PAR MM.
HALLER, LIPPMANN, BOUTY.

HUITIÈME SÉRIE. — TOME XVIIII.

PARIS,
MASSON ET C^{IE}, ÉDITEURS,
LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE,
Boulevard Saint-Germain, 120
(en face de l'École de Médecine).

IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS,
Quai des Grands-Augustins, 55.

1909

ANNALES
DE
CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

MOUVEMENT BROWNIEN ET RÉALITÉ MOLÉCULAIRE;

PAR M. JEAN PERRIN.

I.

1. Première indication du phénomène. — Quand nous considérons une masse fluide en équilibre, par exemple de l'eau dans un verre, toutes les parties de cette masse nous paraissent complètement immobiles. Si nous y plaçons un objet plus dense, cet objet tombe, et tombe exactement selon la verticale s'il est sphérique. La chute est à la vérité d'autant plus lente que l'objet est plus petit; mais, tant qu'il est visible, il tombe, et finit toujours par atteindre le fond du vase. On sait bien enfin que, lorsqu'il est au fond, il ne se met pas à remonter, et c'est même là une façon d'énoncer le principe de Carnot (impossibilité du mouvement perpétuel de seconde espèce).

Ces notions si familières ne sont bonnes pourtant que pour l'échelle de grandeurs à laquelle notre organisme est accoutumé, et le simple emploi du microscope suffit pour en imposer de nouvelles qui substituent une conception cinétique à la vieille conception statique de l'état fluide.

Il serait difficile, en effet, d'examiner longtemps au microscope des préparations en milieu liquide sans

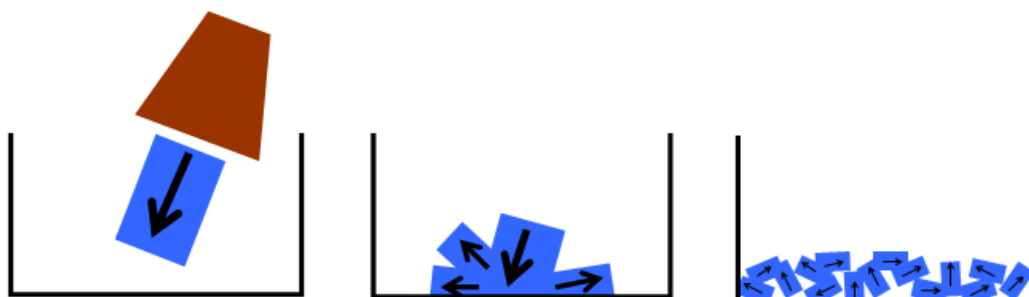
⁶ Je jistě zbytečné připomínat, že tyto Perrinovy publikace jsou vysoce ceněny, stejně jako jeho přínos k vyřešení dilematu struktury látek (mj. Nobelou cenou za rok 1926). Současně je však asi namíste také poznamenat, že převažující důraz kladený na bezkonkurenční experimentální složku jeho práce často staví – neprávem – jeho teoretické úvahy do Einsteinova stínu.

Na rozdíl od všech ostatních komentářů Brownova pohybu, které vysvětlovaly či předpovídaly jeho existenci a vlastnosti na základě nepotvrzené částicové hypotézy – a interpretovaly jej tak jako její teoretický důsledek – Perrin jako první tuto logickou posloupnost obrací a k závěru o diskrétní struktuře látek dospívá jako k nevyhnutelnému důsledku existence Brownova pohybu a jeho experimentálně zjištěných vlastností. Argumentuje při tom vskutku působivě:

„Skutečně překvapivé a nové je na Brownově pohybu to, že nikdy neustává. Na první pohled se zdá, že jeho existence odporuje naší každodenní zkušenosti s třením. Nalejeme-li například kbelík vody do vany, považujeme za přirozené, že zanedlouho pohyb této kapaliny ustane. Rozeberme si však, jakým způsobem se ustaví tenhle zdánlivý klid. Zpočátku mají všechny části vody přibližně stejně velké a stejně orientované rychlosti. Tento řád se naruší v okamžiku, kdy některé z nich narazí na dno vany a odrazí se od něj do různých směrů se změněnými rychlostmi, aby se srazily s další kapalinou, která je odrazí zas do jiných směrů. Tak se brzo po dopadu všechny části vody ještě pohybují, ale teď už musíme sledovat dosti malý objem kapaliny, chceme-li, aby rychlost ve všech jeho bodech měla stejný směr a velikost. O tom se snadno přesvědčíme, vhodíme-li do kapaliny několik drobných tělísek: uvidíme, že se navzájem pohybují čím dál neuspořádaněji a neuspořádaněji.

To, co nyní vidíme, pokud můžeme vůbec ještě něco rozlišit, není vymizení pohybu, ale jeho čím dál chaotičtější rozdělení do menších a menších částí kapaliny. Pokračuje tato chaotizace donekonečna? Abychom mohli odpovědět na tuto otázku, nebo abychom mohli pozorovat proces chaotizace co nejdéle, musíme namísto pouhého oka použít k pozorování mikroskop a jako detekčních zrníček užít mikroskopických částic. Tím dospějeme k podmínkám, za nichž se pozoruje Brownův pohyb, při čemž zjišťujeme, že chaotizace pohybu, tak zřejmá v běžných měřících našeho pozorování, nepokračuje bez omezení a že na mikroskopické úrovni se ustaví rovnováha mezi korelací a chaotizací. ...

Zřejmě se nelze vyhnout následujícímu závěru: Poněvadž chaotizace pohybu částic [suspendovaných] v kapalině nepokračuje donekonečna, ale od určité úrovně již neroste, musí se kapalina ve skutečnosti skládat ze zrníček či molekul, které se mohou vůči sobě navzájem libovolně pohybovat, do jejichž vnitřku však již pohyb být přenesen nemůže. Pokud by takové molekuly neexistovaly, pak by chaotizace pohybu musela pokračovat donekonečna.“ [10]



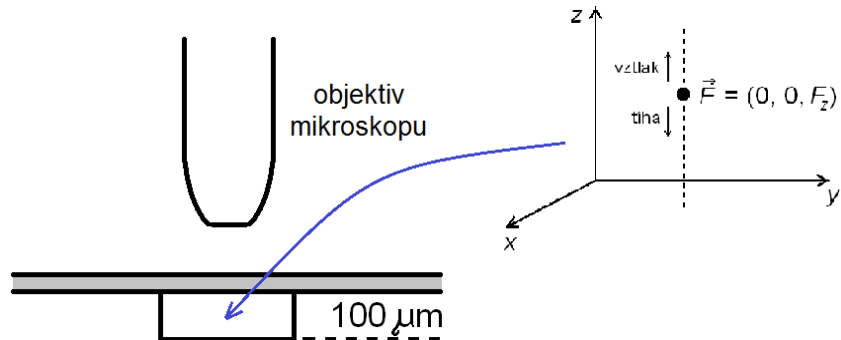
Od tohoto obecného závěru pak Perrin směřuje k určení počtu a velikosti takových molekul. Prakticky stejně jako Einstein vychází z úvah o rovnováze částic suspendovaných v kapalině a podobně formuluje i její podmínku. Na rozdíl od něj se však nezajímá o jejich pohyb, ale zaměřuje se na jejich prostorové rozložení. Přitom o nich předpokládá – v souladu s experimentálními zjištěními a názory svých předchůdců – že se účastní tepelného pohybu

média, v němž jsou suspendovány, a navzájem na sebe nepůsobí, takže by se měly chovat jako molekuly ideálního plynu. Jejich prostorové rozložení potom považuje za výsledek soupeření uspořádvající síly F (tíha F_t zmenšená o vztlak F_v) s chaotizujícím vlivem tepelného pohybu. Příslušný kvantitativní popis dává pro poměr koncentrací $n(z)$, $n(z_0)$ brownovských částic ve výškách z , z_0

výraz

$$\frac{n(z)}{n(z_0)} = e^{-\frac{N_A}{RT} F(z-z_0)}$$

mající očekávaný tvar Boltzmannova rozdělení.



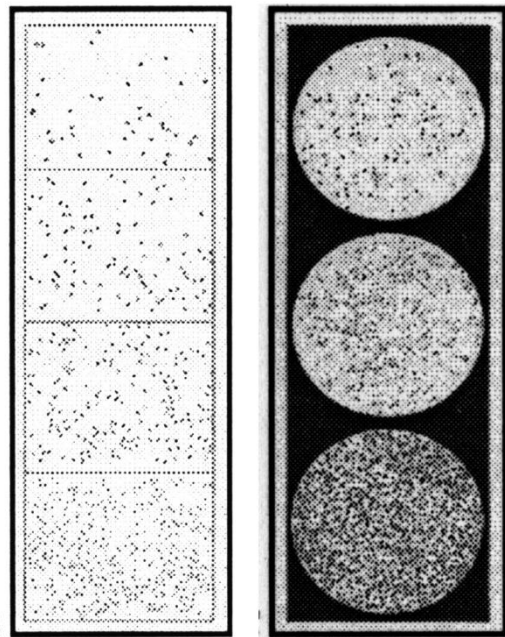
Z něj pak přímo vyplývá⁷, že:

- relativně malá hodnota N_A (a tedy relativně velká hodnota m) by vedla k poměrně pomalé změně koncentrace brownovských částic s výškou,

zatímco

- relativně velká hodnota N_A (relativně malá hodnota m) by implikovala výraznou stratifikaci jejich rozložení a v limitě $N_A \rightarrow \infty$ (a současně $m \rightarrow 0$ tak, aby $N_A \cdot m = \mu$), jež odpovídá přechodu ke konkurenční představě spojitě struktury látky, pokles všech těchto částic na dno (v případě, že hustota materiálu brownovských částic ρ_B je větší než hustota kapaliny ρ) nebo jejich vystoupení k hladině (v opačném případě).

Nespojitou strukturu kapaliny by tak mělo dokazovat již samo rozvrstvení brownovských částic, přičemž na počet (a následně i hmotnost jejich stavebních částic /molekul/) by se dalo usuzovat z nerovnoměrnosti tohoto rozvrstvení.



Obr. 2 Výškové rozložení brownovských částic o průměru $0.6 \mu\text{m}$ ve vodní suspenzi (převzato z [10])

Jednoduchý přepis předcházejícího vztahu do tvaru

$$N_A = \frac{RT}{F(z-z_0)} \cdot \ln \frac{n(z_0)}{n(z)}$$

a dosazení

$$F = F_t - F_v = v(\rho_B - \rho)g$$

(kde v je objem brownovské částice a g tíhové zrychlení) vede k alternativnímu vyjádření Avogadrovy konstanty pomocí měřitelných veličin

⁷ Srv. podobnou diskusi vlivu velikosti Avogadrovy konstanty na aktivitu Brownova pohybu.

$$N_A = \frac{RT}{v(\rho_B - \rho)g(z - z_0)} \cdot \ln \frac{n(z_0)}{n(z)}$$

Co se týká experimentálního testu tohoto teoretického postupu, připouští Perrin – podobně jako Einstein v případě svého rozboru – obě možnosti:

- Budou-li se hodnoty N_A výrazně lišit od dřívějších odhadů (Loschmidt, Clausius, Mossotti, Van der Waals) a/nebo budou vycházet různě pro různé suspenze, pak to bude znamenat zpochybnění správnosti kinetické teorie a otázka výkladu Brownova pohybu zůstane otevřená.
- Pokud data získaná pro různé suspenze povedou (v rámci experimentálních chyb) k téže hodnotě N_A , která se navíc bude řádově shodovat s dřívějšími předpověďmi, bude možné považovat molekulární výklad Brownova pohybu za prokázaný a příslušný soubor experimentů za uspokojivě přesnou metodu určení Avogadrovy konstanty (a s ní souvisejících charakteristik částicové struktury látek).

... a jejich experimentální potvrzení

Perrin je přesvědčen, že příslušné experimenty (příprava dostatečně homogenní suspenze a změření hodnot všech veličin vystupujících na pravé straně předchozího vztahu) lze provést s libovolnou přesností. A všechny potřebné práce – spolu se svými asistenty/doktorandy (Chaudesaigues, Dabrowski, Bjerrum), jejichž zásluhy na různých místech opakovaně připomíná – s velkým důvtipem a pečlivostí provádí. Výsledkem tohoto trpělivého úsilí (každá veličina je určována více nezávislými, často originálními metodami) je všestranné prověření jeho „sedimentační“ metody na velkém souboru suspenzí, první přesně stanovená hodnota Avogadrovy konstanty

$$N_A = (7.1 \pm 1.5) \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

a řada s jejím využitím vypočtených poloměrů a hmotností molekul různých plynů.⁸

Místo, které jeho přístup zaujímá v širší problematice Brownova pohybu, charakterizuje Perrin slovy:

„Rovnovážné rozložení suspenze je důsledkem Brownova pohybu; k jeho ustavení dojde tím rychleji, čím aktivnější tento pohyb je. Avšak stupeň této aktivity, ať už vysoký nebo nízký, nemá žádný vliv na konečné rozložení, které je vždycky stejné (pro zrna téže velikosti a téže hustoty). Proto jsme se [nejprve] omezili na studium [této] neměnné rovnováhy, aniž bychom se starali o mechanismus, jakým byla dosažena.“

[11]

S odkazem na analýzu tohoto mechanismu provedenou Einsteinem a Smoluchowskim provádí Perrin se svými spolupracovníky rovněž experimenty vedoucí k určení hodnoty Avogadrovy konstanty z jejího alternativního (Einsteinova) vyjádření. Stejně pečlivými měřeními potřebných veličin tak dospívá k úplné shodě se svým předchozím výsledkem.⁹ Kromě tohoto souhlasu závěrů dvou nezávislých komplementárních přístupů ke studiu Brownova pohybu Perrin ještě upozorňuje na celou řadu dalších jevů (např. rozptyl světla plyny, záření absolutně černého tělesa, radioaktivita) svědčících ve prospěch diskrétní struktury látky, vyvozuje z nich odhady Avogadrovy konstanty kompatibilní s předcházejícími výsledky a vyslovuje přesvědčení, že:

⁸ Čtenáře, jehož jen letmá zmínka o Perrinových – nanejvýš důležitých a velmi ceněných – experimentech neuspokojuje, odkazuje autor této „zkratky“ na prameny [10, 11], které by neváhal označit za vzor pro psaní vědeckých publikací a učebnic.

⁹ Einsteinův vztah se pokoušeli experimentálně ověřit již dříve Svedberg (1906) a Henri (1908), avšak nedošli k jednoznačným závěrům. Einstein nová měření ocenil v dopise Perrinovi (1909) slovy: „Byl bych považoval za nemožné vyšetřovat Brownův pohyb s takovou přesností; je štěstím této problematiky, že jste se jí ujal.“

„ ...na rozum oprostěný od předsudků musí navzájem tak odlišné jevy vedoucí k témuž výsledku udělat velmi hluboký dojem ...“

a že

„ ... nadále nebude možné žádnými racionálními argumenty zdůvodňovat nepřátelský postoj vůči molekulární hypotéze ... “[10] ,

neboť se dokázala vypořádat se všemi námitkami, které proti ní byly vzneseny.

Literatura

- [1] A. Lacina: „Atom – od hypotézy k jistotě“. Čs. čas. fyz. **48**, 282 (1998).
- [2] Tento text byl vzápětí přetištěn jako R. Brown: „A brief account of microscopical observations made in the months of June, July and August, 1827, on the particles contained in the pollen of plants; and on the general existence of active molecules in organic and inorganic bodies“. Edinburgh New Philosophical Journal **5**, 358 (1828); a později i v dalších časopisech.
- [3] A. Einstein: „Über die molekularkinetischen Theorie der Wärmegeforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierte Teilchen“. Ann. Phys. **17**, 549 (1905). Komentovaný anglický překlad této a dalších Einsteinových prací prohlubujících a rozvíjejících její obsah, např.: R. Fürth (Ed.): *Investigations on the Theory of Brownian Movement by Albert Einstein, PhD*. Dover Publication, New York 1956.
- [4] P. Chvosta: „Průvodce publikací Alberta Einsteina o Brownově pohybu z roku 1905“. Čs. čas. fyz. **55**, 625 (20005).
- [5] T. Li et al.: „Measurement of the Instantaneous Velocity of a Brownian Partice“. Science **328**, 1673 (2010).
- [6] P. N. Pusey: “Brownian Motion Goes Ballistic”. Science **332**, 802 (2011).
- [7] S. Kheifets et al.: „Observation of Brownian Motion in Liquids at Short Times: Instantaneous Velocity and Memory Loss“. Science **343**, 1493 (2014).
- [8] M. Smoluchowski: „Zur kinetischen Theorie der Brownschen Molekularbewegung und der Suspensionen“. Ann. Phys. **21**, 756 (1906).
- [9] P. Langevin: „Sur la théorie du mouvement brownien“. C. R. Acad. Sci. (Paris) **146**, 530 (1908). Komentovaný anglický překlad: D. S. Lemons: „Paul Langevin’s 1908 paper „On the Theory of Brownian Motion“. Am. J. Phys. **65**, 1079 (1997).
- [10] J. Perrin: „Mouvement brownien et réalité moléculaire“. Ann. Chim. Phys. **18**, 5 (1909). Anglický překlad: *Brownian Movement and Molecular Reality*. Taylor and Francis, London 1910.
- [11] J. Perrin: *Les atomes*. Éditions Félix Altan, Paris 1913. Anglický překlad: J. Perrin: *Atoms*. D. van Nostrand, New York 1916.
- [12] B. H. Lavenda: „Brownian Motion”. Sci. Am. 56 (February 1985).