

---

# Історія науки та техніки

---

А.С. Литвинко

## Сторінки історії статистичної фізики в Україні (до 100-річчя побудови М. Смолуховським теорії броунівського руху)

*Висвітлюється внесок до статистичної фізики видатного фізика Маріана Смолуховського (1872—1917), який став одним з перших, хто розпочав роботу в галузі узагальнень ймовірнісних уявлень в Україні. Показано, що саме його основоположні класичні праці зі статистичної фізики 1906 р., присвячені теорії броунівського руху і флуктуацій, започаткували систематичні теоретичні дослідження у Львівському університеті, де вчений працював протягом 1898—1913 рр.*

Передісторія статистичної фізики в Україні датується хронологічними межами XVII ст. — 30-ті роки XX ст. Вперше питання тлумачення будови матерії в Україні почали розглядатись в XVII—XVIII ст. викладачами Києво-Могилянської академії. Протягом XIX та до початку 30-х років XX ст. в Україні було також виконано ряд робіт, які сприяли як експериментальному дослідженню того кола явищ, які склали феноменологічну базу формування статистичної фізики, так і теоретичному осмисленню та подальшій розробці нових ймовірнісних ідей. Це перш за все роботи в галузі критичного стану речовини М.Авенаріуса та його учнів, роботи в галузі термодинаміки та дифузії водних розчинів М.Умова, роботи щодо термодинамічного потенціалу М.Пильчикова та О.Грузинцева, теоретичні роботи М.Смолуховського з броунівського руху та праці з обґрунтування другого начала термодинаміки М.Шіллера, М.Пирогова та Т.Афанасьевої-Еренфест.

Одним з перших, хто розпочав роботу в галузі узагальнень ймовірнісних уявлень

в Україні, був відомий польський фізик Маріан Смолуховський (1872—1917), який працював у Львівському університеті протягом 1898—1913 рр. Саме його основоположні класичні праці зі статистичної фізики започаткували систематичні теоретичні дослідження у Львівському університеті. Насамперед це статті «Середній шлях газових молекул і його зв'язок з теорією дифузії» та «До кінетичної теорії броунівського молекулярного руху і суспензій», які вийшли з друку у 1906 р. [1, 2].

М.Смолуховський народився в м.Фордербрюле поблизу Відня. У 1894 р. закінчив Віденський університет, де його вчителями були Стефан та Екснер. Вдосконалював свої знання в лабораторіях Г.Липпмана, В.Томсона та Е.Варбурга. Так, у 1895—1896 рр. в Парижі у Липпмана він теоретично й експериментально вивчав теплове випромінювання, в 1896—1897 рр. в Глазго у Томсона — радіоактивність та провідність газів, у 1897 р. працював в Берліні у Варбурга. Після повернення до Австрії в 1898 р. одержав у

Відні вчений ступінь. У 1898—1913 рр. працював у Львівському університеті (з 1900 р. — професор теоретичної фізики). З 1913 р. — професор Краківського університету, пізніше — ректор. Помер М.Смолуховський 25 вересня 1917 р. у Кракові [3].

«Коло наукових інтересів Смолуховського охоплювало молекулярну теорію теплоти. Особливо його цікавили ті наслідки з молекулярної кінетики, які не можна було зрозуміти з точки зору класичної термодинаміки; він відчував, що тільки вивчивши ці явища, можна буде подолати сильний опір, який чинили молекулярній теорії вчені кінця XIX століття», — писав про нього А.Ейнштейн [4, т. 4, с. 36].

Ще у 1898 р. М.Смолуховський теоретично обґрунтував явище температурного стрибка між стінкою і газом при розповсюдженні тепла в сильно розріджених газах, яке було відкрито експериментально в 70-х роках XIX ст. Варбургом та Кундтом. Це стало досить сильним аргументом на користь молекулярної кінетики [5,6]. Однак загальне визнання кінетична теорія одержала лише в 1905—1906 рр., коли було теоретично доведено, що вона може кількісно пояснити відкритий у 1828 р. Р.Броуном хаотичний рух частинок у рідині [7].

Саме в цей період одночасно з працями А.Ейнштейна [8, 9] з'являються вищезазначені праці М.Смолуховського з броунівського руху. Дослідження вченого з цієї тематики, а також з питань межі застосування другого закону термодинаміки обґрунтовували й розвивали ідеї Л.Больцмана. Виходячи з кінетичного закону рівномірного розподілу енергії, Смолуховський створив у 1905—1906 рр. незалежно від А. Ейнштейна теорію броунівського руху, яка сприяла утвердженню кінетичної теорії теплоти та її висновків [1, 2].

Праці М. Смолуховського вийшли за кілька місяців після праць А.Ейнштейна з броунівського руху. Зі слів М. Смо-

луховського можна навіть зробити припущення про те, що ці результати були одержані декількома роками раніше. «Питання про сутність відкритого ботаніком Робертом Брауном (1827) явища змулених у рідині мікроскопічних частинок, яке багато дискутувалося, нещодавно було підняте двома теоретичними роботами Ейнштейна. Результати цих робіт достатньо відповідають тим, які я одержав декілька років тому, виходячи з зовсім інших міркувань, і які я вважав з тих пір вагомим аргументом на користь кінетичної природи цього явища. Хоча мені досі не вдалося експериментально перевірити наслідки такого уявлення, тим не менш я наважився тепер же надрукувати ці міркування; я сподіваюсь допомогти поясненню цього цікавого питання, тим більше, що мій метод більш безпосередній і простий, а тому може здатися більш переконливим, ніж метод Ейнштейна», — писав М.Смолуховський [2, с.133—134].

Він звертав увагу на те, що метод Ейнштейна заснований на міркуваннях непрямого характеру, які не завжди видаються достатньо переконливими. Наприклад, застосування законів осмотичного тиску до частинок та обчислення швидкості їх дифузії чи застосування больцманівського закону (про статистичний розподіл стану систем під дією потенційних сил) до опору тертя, яке відчувається частинкою. Однак співпадіння його результатів з результатами Ейнштейна надзвичайно тішило вченого. «У будь-якому разі збіг результатів двох різних методів, які висвітлюють механізм цього процесу, є відрадным фактом. Різниця в числовому множнику пояснюється введенням різних положень для спрощення і в застосуваннях, природно, не грає жодної ролі», — зазначав М.Смолуховський [2, с. 155].

Виступаючи прихильником статистичних ідей Л.Больцмана, М.Смолуховський вважав, що перевірити їх можна перш за все там, де статистична теорія виходить за межі термодинаміки, на-

приклад, розрахувавши саме ті миттєві випадкові відхилення, яких слід чекати у відповідності до кінетичної теорії від середнього, найбільш ймовірного стану, що відповідає термодинаміці, а також розглянувши питання, чи зможуть вони у деяких випадках виявитися у досліді. «Ми обмежимося заздалегідь розглядом таких станів, які відповідають термодинамічній рівновазі, бо тут протиріччя виступають особливо ясно. Дійсно, тоді як згідно зі звичайним термодинамічним уявленням замкнена система прямує до стану рівноваги, який однозначно визначається умовою мінімуму потенціалу, то відповідно до кінетичної теорії стан системи у термодинамічній рівновазі повинен коливатися біля деякого середнього нормального стану і, навіть, у деяких випадках може відхилятися від останнього доволі далеко», — писав він [10, с. 167].

Розглядаючи явище з різних сторін, він дійшов висновку, що воно «в залежності від прийнятої точки зору проявляється трьома різними способами: якщо розглядати його макроскопічно, то воно називається «дифузією»; мікроскопічно, якщо слідкувати за історією окремої матеріальної частинки, то це «броунівський молекулярний рух», і, нарешті, якщо не втрачати з виду певний елемент об'єму та відмічати кожну зміну числа частинок у цьому об'ємі, то тут мова йде про «флуктуації концентрації». Природно, що між цими різними формами явищ існує внутрішній зв'язок, і першою нашою задачею є теоретичне дослідження цього зв'язку та більш точне визначення границь застосування звичайної теорії дифузії» [11, с. 333].

Наочна теорія Смолуховського, хоч і більш наближена, дозволила детально прослідкувати механізм явища броунівського руху і не лише пояснити його як результат теплового руху молекул оточуючого середовища, а й кількісно обґрунтувати реальність молекул. Зокрема, вченим було показано, що внутрішнє тертя постійно зменшує миттєву швид-

кість частинки в рідині, тоді як невпорядковані співударі відновлюють її.

«Пізнання суті броунівського руху привело до раптового зникнення усіх сумнівів у достовірності больцманівського розуміння термодинамічних законів. Стало ясно, що термодинамічна рівновага в точному значенні цього слова взагалі не існує, що скоріше кожна надовго залишена сама по собі система здійснює невпорядковані коливання біля стану ідеальної термодинамічної рівноваги», — писав А.Ейнштейн [4, т. 4, с. 37].

У подальшому, здійснюючи свою програму встановлення зв'язку між броунівським рухом, дифузією та флуктуаціями, М.Смолуховський побудував у 1913—1914 рр. теорію флуктуацій [12, 13] та на її основі у 1916 р. теорію колоїдних розчинів [11]. Його роботи з теорії флуктуацій не лише сприяли утвердженню молекулярної теорії, а й створили основу для розуміння зв'язку між статистичною фізикою і термодинамікою.

Так, встановлені закони флуктуацій рівноважних станів у молекулярних системах він використав для обґрунтування обмеженості тлумачення Р.Клаузіусом другого закону термодинаміки. Його теорія дала можливість визначити час, через який настає новий аномальний стан системи, а отже, завдала серйозного удару гіпотезі «теплової смерті» Всесвіту. В узагальнюючих доповідях в Мюнстері у 1912 р. та в Геттінгені у 1913 і 1916 рр. М.Смолуховський розвиває свої нині загальноприйняті погляди на межі застосування другого закону термодинаміки як статистичного закону [10—12]. Ним було також запропоновано своє формулювання другого закону термодинаміки: «Неможливо здійснити жодного автоматичного пристрою, який би тривалий час продукував корисну роботу за рахунок теплоти більш низької температури» [10, с.197]. Більш того, вчений був переконаний, що дійсно необоротних явищ не існує, що «...всі явища, які здаються необоротними, в дійсності є оборотни-

ми. Для цього не потрібно ніякого спеціального пристрою, необхідно тільки чекати, поки це з'явиться саме собою у відповідності до законів випадку, тобто поки настане порівняно велике відхилення від нормального стану. Будь-який стан, яким би «неймовірним» він не був, із часом буде досягнутий, і буде одержано будь-яке значення роботи  $A$  за рахунок оточуючої теплоти. При цьому тільки у випадку, коли ми сильно виходимо з області середньої флуктуації, час  $T$ , в середньому необхідний для цього, настільки сильно зростає, що границя відношення  $A/T$  дорівнює нулеві, тобто

$$\lim_{T \rightarrow \infty} \frac{A}{T} = 0.$$

Таким же чином при чесній азартній грі можна виграти будь-яку бажану суму, якщо тільки гра буде продовжуватись достатньо довго, тобто якщо є в розпорядженні досить часу і капіталу для того, щоб не бути вимушеним достроково закінчити гру. Однак, незважаючи на це, така гра не може бути постійним джерелом заробітку, бо час, необхідний за припущенням для виграшу деякої суми, зростає з величиною останньої в квадратичному відношенні» [10, с. 197—198].

Слід зазначити, що оскільки флуктуації у випадку броунівського руху дуже малі, то в цілому вони не спостережні. Однак у 1908 р. М.Смолуховському вдалося знайти іншу групу спостережуваних явищ, в яких ці флуктуації проявляються майже безпосередньо. Це — опалесценція газів та рідин в критичному стані. У 1908 р. на основі теорії флуктуації Смолуховський побудував теорію критичної опалесценції. Він показав, що чим більша стисливість речовини або окремої складової частини цієї речовини, тим більшими є неперервні просторово-часові флуктуації, які відчуває густина внаслідок хаотичності теплового руху. На цій основі вчений визначив, що флуктуації мають приводити до оптичного помутніння

речовини, що пояснювало блакитний колір неба та червоний колір сходу Сонця. Саме ці явища доводять існування просторових флуктуацій густини повітря.

Важливою є також робота Смолуховського 1913 р., що стосувалась вивчення поведінки броунівських частинок під дією зовнішньої сили [14,15]. Він одержав рівняння, яке може розглядатись як рівняння дифузії під дією зовнішньої сили, за допомогою якого пояснив досліди Еренхафта та Міллікена по визначенню величини заряду на невеликих матеріальних частинках, завислих у газі, які доводили неподільність заряду електрона, а також досліди Перрена, Ільїна та Вестгрена з дослідження розподілу частинок гумігута. Вчений також у 1915 р. прослідкував поступовий перехід між трьома стадіями, що відповідають різним значенням часу, з перевагою то броунівського руху, то вільного падіння, то осадочного розподілу, які до тих пір розглядалися окремо [15].

Рівняння Смолуховського та рівняння Ейнштейна для залежності функції розподілу від спостережуваного параметра фізичної системи, яка знаходиться в тепловій рівновазі, написані для різних функцій і мають різні розв'язки, але описують один і той же процес. Відтоді як статистичні методи почали застосовувати не тільки в молекулярно-кінетичній теорії, а й для опису об'єктів іншої природи, наприклад при дослідженні поведінки електричного диполя в полі випромінювання, було з'ясовано, що там виникає рівняння, аналогічне рівнянню Ейнштейна (рівняння Фоккера—Планка). Пізніше у зв'язку з розвитком теорії марківських процесів це рівняння було виведено в загальному вигляді й було показано, що рівняння Смолуховського є рівнянням Фоккера—Планка в конфігураційному просторі, справедливе на часових інтервалах, більших у порівнянні з часом релаксації по імпульсних змінних, і являє собою узагальнене рівняння дифузії.

М.Смолуховському належать роботи також і в інших галузях фізики — щодо теорії планетних атмосфер, процесів горючості, методу подібності в аеродинаміці.

Наприкінці доречно навести характеристику, дану йому А.Ейнштейном у 1917 р. як людині та педагогу: «Кожний, хто близько знав Смолуховського, любив у нього не тільки вченого з гострим розу-

мом, але й благородну, тонку і доброзичливу людину. Світова катастрофа останніх років викликала у нього почуття невимовного болю за жорстокість людей та за збиток, нанесений нашому культурному розвитку. Доля занадто рано обірвала його благодатну діяльність як дослідника та педагога; однак ми будемо високо цінувати його життя та його праці» [4, с. 39].

1. *Смолуховский М.* Средний путь газовых молекул и его связь с теорией диффузии // Брауновское движение / Под ред. Б.И.Давыдова. — Л.: ОНТИ, 1936. — С.117—132. — То же. M.v.Smoluchovski // Bull. intern. de l'Ac.de Scienc. de Cracovie, 1906. — P.202.
2. *Смолуховский М.* К кинетической теории броуновского молекулярного движения и суспензий // Там же. — С.133—165. — То же. M.v.Smoluchovski // Ann.d.Phys. — 1906. — Bd.21. — S.756—780.
3. *М.Смолуховский* (биография) // Там же. — С.417—418.
4. *Эйнштейн А.* Собрание научных трудов. — М.: Наука, 1965—1967. — Т.1—4.
5. *Климишин І.А.* Про розвиток фізики у Львівському університеті (до 300-річчя його заснування) // Вісн. Львів. ун-ту, сер. фіз. — 1962. — № 1. — С.3—9.
6. *Вдовиченко Н.В.* Развитие фундаментальных принципов статистической физики в первой половине XX ст. — М.: Наука, 1986. — 160 с.
7. *Brown R.* // Pogg. Ann. — 1828. — Bd.14. — S.294.
8. *Эйнштейн А.* О движении взвешенных в покоящейся жидкости частиц, требуемом молекулярно-кинетической теорией теплоты // Собр. науч. тр. — М.: Наука, 1966. — Т.3. — С.108—117. — То же. A.Einstein // Ann.d.Phys. — 1905. — Bd.17. — S.549—560.
9. *Эйнштейн А.* К теории броуновского движения // Там же. — С.118—127. — То же. A.Einstein // Ann.d.Phys. — 1906. — Bd.19. — S.371—381.
10. *Смолуховский М.* Доступные наблюдению молекулярные явления, противоречащие обычной термодинамике (доклад на съезде в Мюнстере в 1912 г.) // Брауновское движение / Под ред. Б.И.Давыдова. — Л.:ОНТИ, 1936. — С.166—198. — То же. M.v.Smoluchovski // Physikalische Zeitschr. — 1912. — Bd.13. — S.1069—1079.
11. *Смолуховский М.* Три доклада о диффузии, броуновском молекулярном движении и коагуляции коллоидных частиц (доклады сделаны в Геттингене 20—22 июня 1916 г.) // Там же. — С.332—416. — То же. M.v.Smoluchovski // Physikalische Zeitschr. — 1916. — Bd.17. — S.557—571, 585—599.
12. *Смолуховский М.* Границы применимости второго начала теории теплоты (доклад в Геттингене в 1913 г.) // Там же. — С.199—204. — То же. M.v.Smoluchowski // Physikalische Zeitschr. — 1913. — Bd.14. — S.261—262.
13. *Смолуховский М.* Молекулярная статистика эмульсий и ее связь с броуновским движением // Там же. — С.226—255. — То же. M.v.Smoluchovski // Sitz.-Ber. Ak. d. Wissensch. Wien (II a). — 1914. — Bd.123. — S.2381—2405.
14. *Смолуховский М.* Несколько примеров броуновского молекулярного движения под действием внешних сил // Там же. — С.205—225. — То же. M.v.Smoluchovski // Bull. intern. de l'Ac.de Scienc. de Cracovie (A), 1913. — P.418—434.
15. *Смолуховский М.* Броуновское молекулярное движение под действием внешних сил и его связь с обобщенным уравнением диффузии // Там же. — С.319—331. — То же. M.v.Smoluchovski // Ann.d.Phys. — 1915. — Bd.48. — S.1103—1112.

Одержано 17.08.2006

А.С. Литвинко

### Страницы истории статистической физики в Украине (к 100-летию построения М.Смолуховским теории броуновского движения)

*Показан вклад в статистическую физику выдающегося физика Мариана Смолуховского (1872—1917), который стал одним из первых, кто начал работу в области обобщения вероятностных представлений в Украине. Показано, что именно его основополагающие классические работы по статистической физике, посвященные теории броуновского движения и флуктуаций, положили начало систематическим теоретическим исследованиям в Львовском университете, где ученый работал на протяжении 1898—1913 гг.*