

53(092)

**ВКЛАД МАКСВЕЛЛА В РАЗВИТИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ФИЗИКИ  
И СТАТИСТИЧЕСКИХ МЕТОДОВ*****М. А. Ельяшевич, Т. С. Протко*****СОДЕРЖАНИЕ**

|   |     |
|---|-----|
| 1. Введение . . . . .   | 381 |
| 2. Истоки исследований Максвелла по молекулярно-кинетической теории газов . . . . .       | 383 |
| 3. Общий обзор исследований Максвелла по молекулярной физике и смежным вопросам . . . . . | 387 |
| 4. Развитие Максвеллом статистических методов . . . . .                                   | 404 |
| 5. Заключение . . . . .   | 416 |
| Цитированная литература . . . . .   | 419 |

**1. ВВЕДЕНИЕ**

В научной деятельности Максвелла наряду с исследованиями по электромагнетизму существенное место занимали исследования по молекулярной физике, начатые им в 1859 г. с разработки вопросов кинетической теории газов. В первой и фундаментальной работе по этим вопросам «Пояснения к динамической теории газов»<sup>1</sup>, Максвелл применил методы теории вероятности к беспорядочным движениям сталкивающихся между собой молекул газа, рассматриваемых как совершенно упругие шары. Он нашел вид их равновесной функции распределения по скоростям — знаменитое максвелловское распределение, что стало началом развития методов статистической физики. Исходя из этой модели газа, Максвелл впервые дал, на основе ранее введенного Клаузиусом представления о средней длине свободного пробега, элементарную теорию процессов переноса — внутреннего трения, диффузии и теплопроводности в газах, которая стимулировала дальнейшее экспериментальное и теоретическое изучение этих необратимых процессов.

В последующие годы Максвелл выполнил ряд исследований по молекулярной физике и продолжал развивать статистические методы. Очень важной была его большая работа 1866 г. «О динамической теории газов»<sup>2</sup>, в которой приведен новый вывод функции распределения молекул по скоростям, основанный на рассмотрении прямых и обратных столкновений молекул. В этой же работе Максвелл развил теорию переноса в весьма общем виде, уже не пользуясь представлением о средней длине свободного пробега, и затем применил эту теорию к процессам диффузии, внутреннего трения и теплопроводности. Он также рассмотрел газ в поле силы тяжести, что впоследствии привело его к решению вопроса о функции распределения молекул по энергиям в произвольном силовом поле. В 1873 г. в небольшой статье «Об окончательном состоянии системы движущихся молекул под действием сил любого рода»<sup>3</sup> Максвелл дал простой вывод этой функции (функции распределения Максвелла — Больц-

мана, включающей больцмановский множитель). В том же году он опубликовал работу «Об опытах Лошмидта по диффузии в связи с кинетической теорией газов»<sup>4</sup>, в которой вычислил из данных опытов по диффузии диаметры молекул для ряда газов. К 1879 г.— последнему году жизни Максвелла — относятся две большие фундаментальные работы «О напряжениях в разреженных газах, возникающих из-за неравенств температуры»<sup>5</sup>, и «О теореме Больцмана о среднем распределении энергии в системе материальных точек»<sup>6</sup>. В первой из этих работ общая теория переноса была применена к разреженным газам. Весьма важной была и вторая работа. В ней статистические методы были обобщены и применены к произвольным системам взаимодействующих частиц, а не только к газам, что подготовило исследования Гиббса по статистической механике.

В перечисленных основных работах и в ряде статей и заметок Максвелл осветил широкий круг вопросов молекулярной физики. В 1871 г. вышел его учебник «Теория теплоты»<sup>7</sup>, основная часть которого была посвящена феноменологическому рассмотрению тепловых явлений. Этот учебник выдержал при жизни Максвелла пять изданий. В нем было уделено большое внимание термодинамике, а в последней главе, представляющей особый интерес, в разделе о пределах применимости второго начала термодинамики впервые использовался «демон Максвелла». В небольшой книге Максвелла «Материя и движение»<sup>8</sup> (1873 г.) содержалось изложение физических и философских взглядов Максвелла на природу молекулярного движения.

Фундаментальное рассмотрение основных вопросов молекулярной физики Максвелл успешно сочетал с активной популяризацией атомно-молекулярного учения. В ряде статей (в частности, в Британской Энциклопедии), в публичных выступлениях и вступительных лекциях, в рецензиях на книги и кратких заметках в журнале «Nature» Максвелл изложил свои взгляды на природу и свойства атомов и молекул, обосновал введение статистических методов для изучения молекулярных систем.

Вопросам молекулярной физики и смежным вопросам посвящено, полностью или частично, свыше 30 работ Максвелла, как чисто исследовательских, так и связанных с его педагогической и популяризаторской деятельностью. Весьма существенно рассмотрение работ Максвелла в их единстве, с учетом развития его идей на протяжении двадцати лет, в течение которых он занимался этими вопросами (1859—1879 гг.). К сожалению, часто ограничиваются разбором (притом частичным) лишь отдельных работ Максвелла, чаще всего первой<sup>1</sup>, что не позволяет достаточно полно судить о фундаментальном вкладе Максвелла в молекулярную физику и о его роли в развитии статистических методов.

Задача данной статьи — ознакомить читателей с содержанием оригинальных работ Максвелла и на основе их систематического анализа дать правильную оценку вклада, внесенного Максвеллом в молекулярную физику и статистическую механику.

Большая часть рассматриваемых нами работ Максвелла вошла в двухтомное издание его научных статей<sup>9</sup>, в которое включены статьи<sup>1-6</sup>, ряд других его статей по молекулярной физике и смежным вопросам, статьи и речи общего характера, важные для понимания его взглядов. Нами также использованы статьи и заметки Максвелла в периодических изданиях того времени, не вошедшие в<sup>9</sup> и, кроме того, некоторые работы, не опубликованные им при жизни и полностью или частично напечатанные лишь впоследствии. Отметим, что на русский язык переведены только статья<sup>1</sup> и некоторые популярные статьи и лекции, в основном в сборнике<sup>10</sup>.

При анализе работ Максвелла существенным является знание материалов о его жизни и деятельности. Первая и наиболее полная биография Максвелла была написана Кемпбеллом и Гарнеттом<sup>11</sup>; из последних работ следует отметить биографические статьи Эверитта<sup>12</sup> (в ней дан большой раздел о работах Максвелла по статистической и молекулярной физике; в статье приводятся многочисленные ссылки на лите-

ратуру о Максвелле), Джонса<sup>13</sup> и подробную биографию Максвелла, написанную Карцевым<sup>14</sup> (Карцеву также принадлежит интересная статья<sup>15</sup>).

Важный материал содержат письма Максвелла, в том числе опубликованные в<sup>11</sup>, его письма к Стоксу<sup>16</sup> и к Тэту<sup>17</sup>.

Среди историко-научных исследований, посвященных интересующим нас работам Максвелла, следует отметить статьи Бруша<sup>18</sup>,<sup>19</sup> (совместно с Эвериттом) и особенно<sup>20</sup>, а также статьи Гарбер<sup>21-23</sup>. В содержащей большой и хорошо систематизированный материал книге Бруша «Род движения, который мы называем теплотой»<sup>24</sup>, работы Максвелла по кинетической теории газов и смежным вопросам рассмотрены в связи с историей развития этой теории в XIX веке (см. также книгу Бруша по кинетической теории<sup>25</sup>). В статьях Клейна<sup>26</sup> и Хеймана<sup>27</sup> содержится анализ некоторых идей, выдвинутых Максвеллом.

Отдельные работы Максвелла рассмотрены в отечественных и зарубежных курсах по истории физики<sup>28-33</sup>, а также в книге Гельфера<sup>34</sup> по истории термодинамики и статистической физики.

Ряд статей о Максвелле и значении его работ включен в книгу<sup>10</sup>, в которой дана полезная библиография.

## 2. ИСТОКИ ИССЛЕДОВАНИЙ МАКСВЕЛЛА ПО МОЛЕКУЛЯРНО-КИНЕТИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ ГАЗОВ

Уже на ранней стадии развития учения о теплоте наметились два направления. Основу первого составляла теория теплоты как особого вещества — теплорода, а второе, молекулярно-кинетическое, опиралось на представление о теплоте как роде движения частичек тела.

В самом начале своей первой работы по молекулярно-кинетической теории газов<sup>1</sup> Максвелл писал: «Из гипотезы, согласно которой мельчайшие части материи находятся в быстром движении, причем скорость этого движения возрастает с температурой, может быть выведено так много свойств материи, в особенности, если взять ее в газообразной форме, — что истинная природа этого движения является предметом естественного интереса» (1, с. 157).

Максвелл затем ссылается на исследования «Даниила Бернулли, Герапата, Джоуля, Кренига, Клаузиуса и др.» \*).

Основные представления молекулярно-кинетической теории газов, как известно, сформулированы еще в 1738 г. швейцарским ученым Даниилом Бернулли в носящей название «О свойствах и движениях упругих текучих сред, в особенности же воздуха» десятой главе его книги по гидродинамике<sup>35</sup>. Согласно Бернулли упругие текучие тела — газы — состоят из бесконечно большого числа мельчайших частиц, движущихся «чрезвычайно быстро в различных направлениях и обладающих тяжестью» (35, с. 282). Теплота связана с движением этих частиц, «так как известно, что когда повсюду возрастает внутреннее движение частиц, то теплота увеличивается» (35, с. 285). Бернулли формулирует теорему, что «во всяком воздухе любой плотности, но обладающем одинаковой степенью теплоты, упругости пропорциональны плотностям, поэтому и приращения упругости, вызываемые одинаково возросшей теплотой, пропорциональны плотностям» (35, с. 286).

В первой половине XIX века представления кинетической теории газов развивал английский физик Герапат<sup>36, 37</sup>. В 1847 г. он изложил свои взгляды в «Математической физике»<sup>38</sup> (на эту книгу Максвелл впоследствии ссылался в работах<sup>2, 39</sup>). Герапат объяснял законы идеальных газов, явления диффузии и распространения звука в газах на основе гипотезы о движении и столкновениях частичек газа, рассматриваемых как упругие шары. Частички газа постоянно перемещаются с большой скоростью по отрезкам прямых. Следствием такого характера движения является давление, которое производит газ на всякую, поставленную на пути частичек, поверхность. Однако Герапат получил ошибочный результат: давление газа пропорционально не абсолютной температуре, а ее квадрату (о работах Герапата см. подробнее в книге<sup>24</sup>).

В 1848 г. занимавшийся вопросами теории теплоты Джоуль выступил в Манчестерском литературном и философском обществе с докладом, который стал основой известной его работы, «Некоторые замечания о теплоте и строении текучих сред»<sup>40\*\*</sup>).

\*) О работах Ломоносова Максвелл не знал; работы Уотерсона были опубликованы после смерти Максвелла (о работах Уотерсона см. в книге<sup>24</sup>).

\*\*) Мы переводим термин «fluid», объединяющий жидкости и газы, как «текучая среда» или «текущее тело», для отличия от термина «liquid» — жидкость.

Джоуль в основу своего расчета берет модель Герапата, которая ему кажется «несколько проще» гипотезы о теплоте как о вращательном движении частиц, хотя последняя «в равной мере хорошо согласуется с этими явлениями» (<sup>40</sup>, с. 36). С помощью этой модели Джоуль впервые вычисляет скорость молекул водорода.

Чтобы вычислить скорость частиц водорода, Джоуль рассматривает «оболочку, имеющую объем и форму кубического фута, наполненную водородным газом», который при нормальном атмосферном давлении и комнатной температуре имеет определенный вес. Представив, что «указанное количество газа разделено на три равные и бесконечно малые упругие частицы», имеющие каждая до  $1/3$  от всего веса водорода, «и далее, что каждая из этих частиц колеблется между противоположными сторонами куба, причем она обладает все время постоянной скоростью, за исключением момента удара», Джоуль находит, с какой скоростью должна двигаться каждая такая частица, чтобы скомпенсировать атмосферное давление на каждую сторону куба. При этом полученная скорость способна «вызвать атмосферное давление независимо от того, будут ли частицы сталкиваться друг с другом до того, как они дойдут до стенок кубического сосуда, будут ли они ударяться о стенки наклонно». Допуская, далее, что «частицы водорода не имеют заметного размера», Джоуль получает для молекул водорода скорость, равную 6225 футов в секунду (1897 м/с).

В 1856 г. немецкий физик Крениг, в то время достаточно известный в Германии, опубликовал небольшую (8 страниц) статью «Основные черты теории газов» <sup>41</sup>. Согласно гипотезе Кренига, газы состоят из атомов, которые ведут себя как твердые, совершенно упругие шары, движущиеся с определенной скоростью внутри пустого пространства. Они взаимодействуют друг с другом только при столкновениях. Крениг рассматривает газ в сосуде, имеющем форму параллелепипеда, и предполагает, что атомы движутся параллельно ребрам сосуда по направлениям  $+x$ ,  $-x$ ,  $+y$ ,  $-y$ ,  $+z$ ,  $-z$ , по  $1/6$  от общего числа атомов в каждом направлении. Скорость  $c$  всех атомов принимается одинаковой. Сравнивая полученное выражение для давления (пропорциональное  $mc^2$ , где  $m$  — масса атома) с уравнением Клапейрона, Крениг делает вывод, что «живая сила атома не что иное, как отсчитанная от абсолютного нуля температура» (<sup>41</sup>, S. 318).

Максвелл писал 1873 г.: «Дальнейшее развитие теории, как вообще полагают, началось с мемуара Кренига, в котором, насколько я могу судить, нет никаких улучшений того, что было сделано раньше. Однако, как кажется, он обратил на этот предмет внимание профессора Клаузиуса, и вот ему-то мы и обязаны большей частью того, что с тех пор было сделано» (<sup>39</sup>, с. 75). Следует отметить, что за этот период (до 1873 г.) сам Максвелл уже внес весьма значительный вклад в кинетическую теорию газов в работах <sup>1, 2</sup> (см. следующий раздел, с. 387 и 393).

В 1857 г. Клаузиус опубликовал весьма важную статью «О роде движения, которое мы называем теплотой» <sup>42</sup>. Эта статья Клаузиуса положила начало современному развитию кинетической теории газов \*). Клаузиус, так же как и Крениг, на работу которого он ссылается, рассматривает поступательное движение частиц газа, но, в отличие от Кренига, он говорит о молекулах, а не об атомах. Он указывает и на возможность вращательного и колебательного движения молекул, что скажется «на полной содержащейся в газе теплоте» и будет «особенно существенным для газов сложного химического состава, для которых в молекуле имеется большое число атомов» (<sup>42</sup>, S. 355). Клаузиус предполагает, что благодаря большому числу столкновений для молекул в среднем устанавливается определенное распределение энергий между поступательным и вращательным движением и что «молекулы в отношении поступательного движения подчиняются обычным законам упругости». Давление газа и его зависимость от объема и температуры Клаузиус объясняет, «как это сделал Крениг», рассматривая упругие удары большого числа поступательно движущихся молекул о стенку. В математическом добавлении к работе Клаузиус делает соответствующий расчет уже без предположения о том, что одна треть молекул движется перпендикулярно к стенке. При этом Клаузиус учитывает равновероятность направлений движения молекул. Он полагает импульс, отданный стенке, равным  $2mu \cos \phi$ , где  $m$  — масса молекулы,  $u$  — ее скорость, а  $\phi$  — угол между направле-

\* ) Именно название данной статьи Бруш взял для своей книги <sup>24</sup> по истории кинетической теории газов в XIX веке.

нием скорости молекулы и нормалью к стенке, и производит интегрирование по углам. Скорость всех молекул Клаузиус принимает одинаковой и равной некоторой средней скорости. По этому поводу он пишет: «...в действительности, разумеется, имеет место разнообразнейшее различие в скоростях отдельных молекул. Однако при расчетах можно всем молекулам приписать определенную среднюю скорость. Как ясно из последующих формул, эту среднюю скорость для получения одинакового давления нужно выбрать так, чтобы живая сила всех молекул при средней скорости была такой же, как и при действительно имеющихся скоростях» (<sup>42</sup>, S. 372). Заметим, что только Максвелл впоследствии сумел найти закон распределения молекул по скоростям (см. ниже). Клаузиус рассчитал скорость молекул кислорода, азота и водорода при температуре замерзания воды и получил значения 461 м/с, 422 м/с и 1844 м/с соответственно (<sup>42</sup>, S. 370).

Клаузиус рассматривает условия строгой справедливости «закона Мариотта и закона Гей-Люссака и связанных с ними законов». Должны выполняться три условия: малость действительного объема молекул по сравнению со всем объемом газа, малость времени столкновения по сравнению со временем между двумя столкновениями, пренебрежимо малое влияние молекулярных сил. В противном случае «наступают различные отклонения от простых газовых законов, которые тем значительнее, чем меньше молекулярное состояние газа соответствует этим условиям» (<sup>42</sup>, S. 358).

Клаузиус также разбирает вопрос, чем отличается, согласно молекулярно-кинетической теории, твердое состояние от жидкого, обсуждает вопрос об испарении и плотности насыщенных паров и другие вопросы.

Работа Клаузиуса вызвала ряд возражений. В частности, Бейс-Баллот <sup>43</sup> указывал, что высокая скорость молекул не соответствует наблюдаемым явлениям: медленной диффузии газов, медленному распространению дыма, существованию границы атмосферы. Продолжая развивать свою теорию, Клаузиус опровергает это возражение в своей следующей работе, посвященной средней длине пути молекул газа <sup>44</sup>.

Для того чтобы вычислить среднюю длину свободного пробега, Клаузиус вводит в теорию понятие о сфере действия молекул. Он указывает, что при отсутствии химического сродства надо отличать два рода молекулярных сил, «а именно, при сближении двух молекул сначала действует сила притяжения, которая уже на некотором расстоянии начинает становиться заметной и с уменьшением расстояния растет, а в момент, когда молекулы оказываются в непосредственной близости, возникает сила, которая стремится их отдалить друг от друга» (<sup>44</sup>, S. 241). В результате в случае прицельных (по современной терминологии) расстояний, больших, чем некоторое среднее расстояние  $\rho$ , будет происходить лишь искривление путей молекул, а при прицельных расстояниях, меньших, чем  $\rho$ , молекулы будут отскакивать друг от друга. Этот последний случай Клаузиус рассматривает как *столкновение* и определяет *сферу действия* молекулы как шар радиуса  $\rho$ , описанный вокруг центра тяжести молекулы. В дальнейшем Клаузиус находит среднюю длину свободного пробега — «среднюю длину пути между двумя такими столкновениями», выраженную через  $\rho$  и длину  $\lambda$ , равную расстоянию между ближайшими молекулами при равномерном их распределении в объеме газа. В предположении, что движется только одна молекула, с некоторой средней скоростью  $v$ , а остальные молекулы неподвижны, Клаузиус получает для длины свободного пробега формулу  $l' = \lambda^3/\pi\rho^2$ . При учете средней относительной скорости молекулы, равной, согласно Клаузиусу,  $4v/3$ , средняя длина свободного пробега  $l = 3l'/4 = 3\lambda^3/4\pi\rho^2$ . Рассматривая отношение объема

газа  $\lambda^3$ , приходящегося на одну молекулу, к объему  $(4/3)\pi r^3$  шара радиуса  $r$ , Клаузиус принимает это отношение равным 1000 \*), откуда  $\lambda/r = 16,12$ ,  $l = 1000r = 61\lambda$  (<sup>44</sup>, S. 249—250). Соответственно получается, что длина свободного пробега превышает длину  $\lambda$  не больше, чем на два порядка, т. е. является величиной много меньшей, чем наблюдаемые расстояния.

Существенно подчеркнуть, что для вывода формулы для средней длины пути молекул Клаузиус использовал соображения теории вероятностей.

В начале XIX века, когда была опубликована знаменитая работа Лапласа <sup>45</sup>, вероятность рассматривалась как чисто философский или чисто математический предмет. В 1843 г. Милль в книге «Система логики» <sup>46</sup> произвел обсуждение логики теории вероятности. Однако методы теории вероятностей находили применение в основном при описании социальных явлений. В 1849 г. вышла книга Адольфа Кетлэ <sup>47</sup>, рассказывающая об использовании вероятностных методов в политике и теории игр.

На основании работы Лапласа была создана теория ошибок, положившая начало применению вероятностных методов в физике. В 1849 г. Клаузиус использовал вероятностные представления в работе «О природе составляющих атмосферы, при помощи которых на них получается отражение света» <sup>48</sup>. Однако случаи применения вероятностных методов были немногочисленными и разрозненными.

Вероятностные соображения высказывал Крениг в работе <sup>41</sup>, о которой говорилось выше. При анализе движения частиц газа Крениг использовал идею хаотичности этого движения. Он писал: «По отношению к атомам газа гладкую стенку следует рассматривать как очень неровную, а поэтому траектория каждого атома должна быть настолько беспорядочной, что не поддается никакому расчету. Однако, по законам теории вероятностей, вместо этой полной беспорядочности можно принять полную упорядоченность» (<sup>41</sup>, S. 318).

Еще в 1857 г. в работе <sup>42</sup> Клаузиус использовал вероятностные идеи: каковы бы ни были индивидуальные движения атомов и молекул, в окончательные результаты будут входить статистические средние величины. Несмотря на то, что индивидуальные столкновения молекул могут происходить по любым законам, «при исследовании совокупного действия большого числа молекул можно пренебречь неправильностями, имеющими место при отдельных столкновениях, и принять, что по отношению к поступательному движению молекулы следуют общим законам упругости» (<sup>42</sup>, S. 356).

Необходимо отметить, что вводя вероятностные представления в кинетическую теорию, Клаузиус считал их только очевидными и более удобными математическими приемами, существенно упрощающими расчет. Видимо, поэтому, приводя окончательную формулу для средней длины свободного пробега, Клаузиус не считал нужным привести основанный на вероятностных соображениях вывод, дающий коэффициент  $3/4$ , а просто включил в конечный результат это значение коэффициента. В своих ранних работах Клаузиус не видел существенных различий между микро- и макропроцессами: для него все явления природы подчинялись механическим законам. Поэтому «мы можем при выводе общих формул совсем не учитывать случайных различий. Только при численных расчетах надо помнить, что среднее может менять величину» (<sup>34</sup>, с. 366).

Клаузиус явился непосредственным предшественником Максвелла в разработке кинетической теории газов. Исследования Клаузиуса оказали большое влияние на формирование интереса Максвелла к этой теории. Именно после ознакомления с опубликованным в феврале 1859 г. в журнале «Philosophical Magazine» английским переводом работы Клау-

\*) То есть равным по порядку величины отношению плотности жидкости к плотности газа.

зиуса<sup>44</sup>, Максвелл, как он указывает в работе<sup>2</sup>, занялся кинетической теорией газов \*).

Максвелл пишет о Клаузиусе: «После прочтения его исследования (Phil. Mag., Feb. 1859) о расстоянии, проходимом каждой молекулой между последовательными столкновениями, я опубликовал некоторые предположения («Пояснения к динамической теории газов», Phil. Mag., 1860, январь и июль) о движениях и столкновениях совершенно упругих шаров и вывел некоторые свойства газов...» (2, р. 29).

Интересно отметить, что, как видно из письма Максвелла Стоксу от 31 мая 1859 г. (18, р. 8—10), он первоначально предполагал опровергнуть теорию Клаузиуса, считая ее следствия противоречащими опыту. Однако уже в работе<sup>1</sup> Максвелл принял представления Клаузиуса, в частности о средней длине свободного пробега. В дальнейшем Максвелл высоко оценивал вклад Клаузиуса в развитие молекулярно-кинетической теории. В работе<sup>2</sup> он подчеркивал: «Именно профессору Клаузиусу из Цюриха мы обязаны самой полной динамической теорией газов» (2, р. 29).

В письме 1871 г., найденном в бумагах Томсона (лорда Кельвину), Максвелл писал о вкладе Клаузиуса следующее:

«10. Важное развитие теории обязано Клаузиусу:

- α: расположение молекул в любой момент является общим;
- β: столкновения молекул между собой полностью учитываются;
- γ: связь между диаметрами молекул, их числом в заданном объеме и средней длиной пути является определенной;
- δ: вводится математический метод для статистического рассмотрения, путем группировки молекул согласно их направлениям, скоростям и т. д.;
- ε: принимается во внимание медленность диффузии и делаются шаги к более полной теории;
- ξ: теория испарения и максимальная плотность паров;
- η: теория изменения партнеров для молекул сложных тел и теория электролитической проводимости при наименьшей э. д. с. и т. д. и т. д.;
- θ: внутренняя энергия молекул» (49, р. 211—212).

### 3. ОБЩИЙ ОБЗОР ИССЛЕДОВАНИЙ МАКСВЕЛЛА ПО МОЛЕКУЛЯРНОЙ ФИЗИКЕ И СМЕЖНЫМ ВОПРОСАМ

Первая и самая известная работа Максвелла по молекулярно-кинетической теории газов<sup>1</sup> (которую он тогда называл динамической теорией \*\*) была доложена им 21 сентября 1859 г. на очередном ежегодном заседании Британской ассоциации по развитию науки, происходившем в Абердине, где в то время Максвелл заведовал кафедрой университета.

В работе центральное место занимает рассмотрение явлений переноса с использованием представлений о средней длине свободного пробега, введенного перед тем Клаузиусом<sup>44</sup>. Максвелл пишет, что эти явления «...по-видимому, указывают на возможность точного определения средней длины пути, проходимого молекулой в промежутке между двумя последовательными столкновениями». Свое рассмотрение Максвелл основывает на модели, согласно которой газ состоит из движущихся «малых твердых и совершенно упругих шаров, действующих друг на друга только во время столкновения».

Отметим, что Максвелл указывает и на другую модель газа, приводящую «к одним и тем же результатам». Согласно этой модели частицы газа «представляют собой центры силы, действие которой становится заметным лишь на определенном малом расстоянии, когда она внезапно проявляется в виде силы отталкивания очень большой интенсивности». Такую модель Максвелл впоследствии применил в 1866 г. в работе<sup>2</sup>, о которой мы будем говорить ниже (см. с. 393).

\*) Сохранившееся в Кембридже предание о том, что Максвелл впервые вывел закон распределения молекул по скоростям на экзамене у Стокса в 1854 г., вряд ли может соответствовать действительности. Он, по-видимому, выводил знаменитую теорему Стокса, которую последний только что открыл и которая была в числе предлагавшихся на экзамене задач (см. 13, 14).

\*\*) О терминологии Максвелла см. 27, р. 199—202.

Работа Максвелла написана в традиционном стиле. Она состоит из трех частей и содержит 23 четко сформулированных «предложения», в каждом из которых поставлена и решена определенная задача.

В первой и особенно важной части этой работы, носящей название «О движении и столкновении совершенно упругих шаров», рассматриваются парные столкновения шаров, имеющих различные массы и радиусы (что соответствует наличию в газе молекул различного рода). В предложении III Максвелл ставит задачу: «Даны направления и величины скоростей двух шаров до их столкновения, а также линии центров в момент удара; найти их скорости после столкновения» (<sup>1</sup>, с. 189). Эту задачу он решает при помощи оригинального геометрического построения (в пространстве скоростей) и показывает, что для каждого шара «скорость после

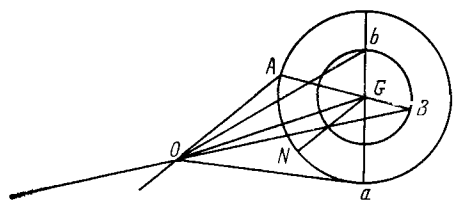


Рис. 1.

удара составляется из скорости центра тяжести и из скорости, равной скорости шара по отношению к центру тяжести, которая с одинаковой вероятностью может иметь любое направление» (такое равенство вероятностей Максвелл предварительно доказывает в предложении II).

На рис. 1 показано построение Максвелла (<sup>1</sup>, с. 190).  $OA$  и  $OB$  — скорости шаров до удара,  $OG$  — скорость центра тяжести,  $GN$  параллельно линии центров в момент удара и необязательно лежит в плоскости  $OAB$ ,  $Ga$  и  $Gb$  — скорости шаров после удара относительно центра тяжести, а  $Oa$  и  $Ob$  — их полные скорости после удара.

Данное построение для упругих бинарных столкновений, удовлетворяющее законам сохранения энергии и импульса, справедливо также для частиц, силы взаимодействия которых зависят (по любому закону) от расстояния между их центрами. Оно применялось в дальнейшем самим Максвеллом, Больцманом и другими учеными и стало общепринятым и привычным. Отметим, что это построение характерно для образа мышления Максвелла, который широко пользовался наглядными геометрическими представлениями.

Максвелл делает следующий фундаментальный вывод: «Если бы в совершенно упругом сосуде находилось большое число одинаковых шаровидных частиц, то между частицами происходили бы столкновения и их скорости изменялись бы при каждом столкновении; таким образом, спустя известное время, живая сила распределилась бы между частицами согласно некоторому правильному закону, причем можно было бы определить среднее число частиц, скорости которых лежат между определенными пределами, хотя скорость каждой отдельной частицы изменяется при каждом столкновении» (<sup>1</sup>, с. 190). Следовательно, согласно Максвеллу, в газе устанавливается равновесие, характеризуемое вполне определенной стационарной функцией распределения частиц по скоростям. В предложении IV (которое будет нами отдельно рассмотрено в разделе «Развитие Максвеллом статистических методов», см. с. 405). Максвелл находит функцию распределения

$$f(x) = \frac{1}{\alpha \sqrt{\pi}} e^{-x^2/\alpha^2}, \quad (1)$$

с помощью которой определяется число частиц, составляющая скорости которых по заданному направлению лежит между  $x$  и  $x + dx$ . (В данной работе Максвелл обозначает составляющие скорости по трем взаимно перпендикулярным осям через  $x$ ,  $y$ ,  $z$ ;  $\alpha$  — постоянная.)

С помощью этой функции Максвелл также получает важные для рассмотрения явлений переноса результаты: число частиц со скоростями, лежащими от  $v$  до  $v + dv$ , равно  $N (4/\alpha^2 \sqrt{\pi}) v^2 \exp(-v^2/\alpha^2)$ , где  $N$  —



общее число частиц, средние значения скорости  $\bar{v} = 2\alpha/\sqrt{\pi}$  и квадрата скорости  $\bar{v}^2 = (3/2)\alpha^2$ . Он указывает, что  $\bar{v}^2 > (\bar{v})^2$ , «как это и действительно должно быть».

Далее Максвелл решает ряд задач (предложения V — IX), в частности, касающихся относительных скоростей частиц и сближения частиц на расстояние, не превышающее заданного. В предложении VI Максвелл получает важный результат: для смеси двух газов должно устанавливаться равенство средних кинетических энергий. В предложении X Максвелл, используя функцию распределения, находит «среднее расстояние, проходимое каждой частицей до столкновения», равное  $l = 1/\sqrt{2}\pi s^2N$ , где  $s$  — расстояние между центрами частиц в момент столкновения, а  $N$  — число частиц в единице объема (как мы видели выше, с. 385, Клаузиус<sup>44</sup> получил значение средней длины свободного пробега, равное  $l = 3\lambda^3/4\pi\rho^2$ , откуда, учитывая, что  $\lambda^3 = 1/N$  и  $\rho = s$ , получается  $l = 3/4\pi s^2N$ )).

Максвелл также определил среднюю длину пробега двух родов частиц в смеси газов (предложение XI).

В предложении XII Максвелл решает задачу «Определить давление на единицу площади стенки сосуда, вызванное ударами частиц на стенки»; он получает известную формулу  $p = (1/3)MN\bar{v}^2$ , где  $M$  — масса частицы,  $\bar{v}^2$  — среднее значение квадрата скорости. Этот результат не зависит от значения средней длины свободного пробега  $l$ , которое используется на промежуточном этапе вывода. Поскольку, как было ранее доказано, средние кинетические энергии частиц разных газов при одной и той же температуре равны, Максвелл заключает, что «число частиц в единице объема является при равном давлении и равной температуре одинаковым для всех газов. Этот вывод находится в согласии с законом химии, в силу которого равные объемы газов химически эквивалентны» (1, с. 201).

В конце части I Максвелл ставит очень важный вопрос об экспериментальном определении «средней длины пути частицы между двумя столкновениями» и указывает на исследования внутреннего трения, как на «наиболее прямой метод разрешения этой проблемы».

Максвелл пишет: «Согласно нашей гипотезе, объяснение трения газов заключается в том, что частицы, принадлежащие к одному слою газа и обладающие некоторой средней скоростью перемещения, уходят из последнего и вступают в другой слой, обладающий другой скоростью перемещения; сталкиваясь с частицами второго слоя, они воздействуют на них с тангенциальной силой, которая и определяет внутреннее трение газа. Все трение между двумя массами газа, отделенными друг от друга плоской поверхностью, зависит от общего действия всех слоев, расположенных на одной стороне от этой поверхности, на все слои, расположенные на другой стороне» (1, с. 201).

Максвелл в предложении XIII следующим образом формулирует задачу: «Определить внутреннее трение в системе движущихся частиц». Он решает эту задачу путем рассмотрения переноса частицами импульса через плоскость  $xy$ , разделяющую слои, движущиеся по оси  $x$  со скоростью  $u$ , параллельной этой плоскости и линейно изменяющейся вдоль нормали к ней, направленной по оси  $z$ . При этом перенос зависит от средней длины свободного пробега. Применяя полученную ранее формулу для числа частиц, проходящих после столкновения расстояние по оси  $z$  от  $nl$  до  $(n + dn)l$ , Максвелл получает (после интегрирования по  $n$  от  $n = 0$  до  $n = \infty$ ) для силы внутреннего трения формулу  $F = \mu du/dz$ ,

\*) Следует отметить, что в работе<sup>50</sup> Клаузиус не согласился с Максвеллом относительно значения коэффициента ( $\sqrt{2}$  вместо  $4/3$ ) и лишь много лет спустя признал правильность этого коэффициента в работе<sup>51</sup>.

где коэффициент внутреннего трения

$$\mu = \frac{1}{3} \rho \bar{l} \bar{v}, \quad (2)$$

выражается через плотность газа  $\rho$ , среднюю длину свободного пробега  $l$  и среднюю скорость  $\bar{v} = 2\alpha/\sqrt{\pi}$ . По значениям  $\sqrt{\mu/\rho}$ , измеренным Стоксом для воздуха, Максвелл с помощью формулы (2) впервые нашел значение  $l$ , равное  $1/447000$  дюйма ( $5,68 \cdot 10^{-6}$  см), имеющее правильный порядок величины.

Уравнение (2) в силу обратной пропорциональности длины пробега  $l$  плотности приводит, как пишет Максвелл, «нас к замечательному выводу, который заключается в том, что если изложенное здесь истолкование трения газов правильно, то коэффициент трения не зависит от плотности». Этот вывод представляется Максвеллу крайне поразительным.

Максвелл указывает, что «единственный опыт, с которым я встретился в этой области, его как будто не подтверждает». Здесь, по-видимому, идет речь об объяснении Стоксом <sup>52</sup> опыта Сабина, выполненного еще в 1829 г. Согласно модели, предложенной Стоксом, вязкость газа изменяется с плотностью. Как справедливо отмечено в книге <sup>24</sup> (Book 1, p. 190—191), правильная интерпретация таких опытов была осуществлена лишь на основе теории Максвелла. Опыты, которые были выполнены в дальнейшем, в том числе самим Максвеллом, подтвердили независимость коэффициента внутреннего трения газов от плотности (см. ниже, с. 392).

Во второй части работы <sup>1</sup>, «О процессе взаимной диффузии двух или более родов движущихся частиц», содержащей предложения XIV — XXI, Максвелл развил теорию диффузии в газах, основанную, как и теория внутреннего трения, на представлении о длине свободного пробега, а также (в последнем XXI предложении второй части) теорию теплопроводности. Таким образом, Максвелл дал единую теорию всех трех процессов переноса, в то время как в работе Клаузиуса <sup>44</sup> была только качественно объяснена медленность диффузии (теплопроводность и внутреннее трение Клаузиус в этой работе не рассматривал).

Максвелл нашел закон диффузии как для случая, «когда два газа диффундируют один в другой через пробку, сделанную из пористого материала» (предложение XIX), так и для случая «двух сосудов, сообщающихся с помощью трубки» (предложение XX). Из данных опытов Грэхема по диффузии этилена в воздух \*) Максвелл получил значение  $l$ , равное  $1/389000$  дюйма ( $6,53 \cdot 10^{-6}$  см), что, как отмечает Максвелл в конце работы <sup>1</sup>, «не очень сильно отличается от величины, выведенной из опытов над трением» (<sup>1</sup>, с. 220). В случае теплопроводности Максвелл приходит к выводу, что «сопротивление слоя воздуха передаче тепла почти в 10 000 000 раз больше сопротивления слоя меди равной толщины».

Эта глава работы <sup>1</sup> Максвелла подверглась критике Клаузиусом, правильность которой Максвелл признал (см. ниже, с. 392 и 393).

В последней, третьей части работы <sup>1</sup>, «О столкновении совершенно упругих тел любой формы», Максвелл рассматривает наряду с поступательным движением частиц их вращательное движение, трактуя эти частицы как твердые тела с тремя главными моментами инерции. Он считает, что к вращению вокруг каждой из трех осей применима функция распределения типа (1). Максвелл определяет движение после удара «двух совершенно упругих тел любой формы», если их движение до удара и линия удара даны (предложение XXII). Наконец, Максвелл решает задачу (предложение XXIII) «Определить отношение между средними скоростями поступательного и вращательного движения после многочисленных

\*) Британский химик Грэхем впервые подробно исследовал взаимную диффузию газов (см. <sup>53</sup>).

столкновений между многочисленными телами» и получает в результате, что «окончательное состояние любого числа движущихся частиц любой формы таково, что средняя живая сила перемещения вдоль каждой из трех осей во всех системах одинакова и равна средней живой силе вращения около каждой из трех главных осей каждой частицы». Таким образом, Максвелл впервые получает закон равномерного распределения кинетической энергии по поступательным и вращательным степеням свободы.

Термин «степени свободы» появится у Максвелла значительно позже, в работе <sup>6</sup>, при рассмотрении более общего вопроса о среднем распределении энергии в системе материальных точек; см. ниже с. 414.

Максвелл вводит отношение  $\beta$  «всей живой силы к живой силе перемещения», т. е. отношение полной средней кинетической энергии частицы (поступательной и вращательной) к средней кинетической энергии поступательного движения. Он приводит формулу  $\beta = 2/3(\gamma - 1)$ , согласно которой данное отношение должно выражаться через  $\gamma = c_p/c_v$  («отношение удельной теплоемкости при постоянном давлении к теплоемкости при постоянном объеме»). Исходя из опытного значения  $\gamma = 1,408$  («хорошо известного факта»), Максвелл получает значение  $\beta = 1,634$ , и так как согласно его гипотезе  $\beta = 2$ , то он считает доказанным, что предложенная модель системы частиц любой формы «никак не в состоянии удовлетворить известному для всех газов соотношению между двумя теплоемкостями». Этим выводом Максвелл заканчивает работу <sup>1</sup>.

Формула  $\beta = 2/3(\gamma - 1)$  соответствует равномерному распределению энергии молекулы по  $n$  степеням свободы, из которых три относятся к поступательному движению ( $\gamma = c_p/c_v = (n + 2)/n$ ), а  $\beta = n/3$ , что и дает эту формулу). Для двухатомных молекул при учете только вращательного и поступательного движений и при замороженном колебательном движении,  $n = 5$ ,  $\gamma = 7/5 = 1,400$  и  $\beta = 5/3 = 1,667$ , что приблизительно согласуется с опытными данными, о которых говорит Максвелл. В дальнейшем Максвелл неоднократно возвращался к трудностям теории теплоемкостей газов.

Работа <sup>1</sup> послужила началом последующих исследований Максвелла по молекулярной физике, в том числе экспериментальных. При этом его особенно интересовали явления переноса. Доклад Максвелла по кинетической теории газов в июне 1860 г. на заседании Британской ассоциации, на этот раз в Оксфорде, назывался «О результатах теории газов Бернулли в применении к их внутреннему трению, их диффузии и их теплопроводности» <sup>54</sup>.

Отметим, что в резюме этого доклада Максвелл высказался по поводу противоречий в теории теплоемкостей газов еще более резко, чем в конце работы <sup>1</sup>: «Этот результат динамической теории, находящийся в расхождении с опытом, опрокидывает всю гипотезу, несмотря на удовлетворительность остальных результатов». Однако, несмотря на распространенную в то время точку зрения, что уже один неверный результат может опровергнуть всю гипотезу, Максвелл недолго придерживался такого мнения и в дальнейшем продолжал развивать другие следствия кинетической теории газов.

В 1860 г. Максвелл переезжает из Абердина (где он в результате слияния двух небольших университетов лишился кафедры) в Лондон, на кафедру натуральной философии Кингс-Колледжа. В начале своего преподавания в Кингс-Колледже Максвелл прочел вступительную лекцию <sup>55\*</sup>), которая отражает широкий и глубокий подход Максвелла к проблемам физики.

Лекция свидетельствует, в частности, об интересе Максвелла к объяснению теплоты как вида механического движения. Максвелл пишет: «И хотя пока нельзя сказать, что мы можем научно ответить на вопрос, какому виду движения обязаны

\*) Перевод в данном выпуске, с. 371.

такие явления, как теплота и электричество, у нас есть достаточно оснований утверждать, что любые усилия, направленные на использование идей механики в научном исследовании, не будут напрасны» (см. с. 372—373).

Максвелл прожил в Лондоне пять лет, до 1865 г. В этот период он работал особенно плодотворно и параллельно с основополагающими исследованиями по электромагнетизму занимался вопросами молекулярной физики. Он считал необходимым проведение, наряду с теоретическими, экспериментальных исследований и выполнил опыты по проверке «крайне поразительного» вывода, вытекающего из формулы (2) для коэффициента внутреннего трения  $\mu$ . Он измерил  $\mu$  для воздуха и результаты изложил в работе «О вязкости или внутреннем трении воздуха и других газов»<sup>56</sup>. Максвелл получил, что для воздуха величина  $\mu$  остается при заданной температуре постоянной в широком интервале изменений давления от 0,5 до 30 дюймов (от 12 до 760 мм) рт. столба. Вместе с тем, он нашел, что  $\mu$  пропорционально абсолютной температуре  $\Theta$ . Это противоречило формуле (2), согласно которой  $\mu$  пропорционально  $\sqrt{\Theta}$  (в силу пропорциональности  $\sqrt{\Theta}$  средней скорости  $\bar{v}$ ).

Максвелл осуществил свои опыты, потребовавшие от него больших усилий, при помощи специально сконструированного прибора, позволявшего определять затухание крутильных колебаний параллельно расположенных горизонтальных дисков в воздухе, зависящее от вязкости последнего (метод был предложен еще Кулоном в 1803 г.). Эти опыты Максвелл проводил вместе со своей женой; впоследствии в 1877 г. он писал об этом Тэту в открытке (см.<sup>12</sup>, р. 220): «Моя лучшая 1/2, которая выполнила всю реальную работу по кинетической теории, сейчас занята другими исследованиями. Когда она их выполнит, я сообщу ее ответ на Вашу просьбу [об экспериментальных данных]». Здесь речь шла именно об участии жены Максвелла в экспериментальной работе по вязкости газов.

Экспериментальное определение коэффициента внутреннего трения воздуха было независимо от Максвелла выполнено в Германии О. Мейером, который в работе «О внутреннем трении газа»<sup>57</sup> пришел к выводу, что «коэффициент трения с уменьшающейся плотностью изменяется гораздо меньше, чем последняя. Поэтому закон Максвелла, во всяком случае приближенно, справедлив»<sup>57</sup>, S. 583). Таким образом, теория Максвелла подтвердилась.

Впоследствии, в 1890 г., в рецензии<sup>58</sup> на только что вышедшее двухтомное издание научных статей Максвелла<sup>9</sup>, Рэлей писал: «Во всей области науки нет более красивого или многозначительного открытия, чем неизменность вязкости газа при всех плотностях. Максвелл предвидел теоретически и затем проверил экспериментально, что задерживающее влияние воздуха на тело, колеблющееся в ограниченном пространстве, одинаково при атмосферном давлении и в лучшем вакууме, достигаемом обычным воздушным насосом»<sup>58</sup>, р. 26).

В 1862 г. Клаузиус опубликовал большую теоретическую работу «О теплопроводности газообразных тел»<sup>59</sup>, в которой высоко оценил работу Максвелла<sup>1</sup>. Вместе с тем, Клаузиус подверг критике отдельные положения работы<sup>1</sup>, особенно относящиеся к теории теплопроводности газов. Клаузиус также обнаружил ошибку Максвелла в определении численного значения отношения тепловых сопротивлений воздуха и меди. Он получил значение 7000 вместо 10 000 000 у Максвелла, допустившего ошибку при переходе от одних единиц к другим. Максвелл согласился с критикой его работы<sup>1</sup> Клаузиусом и впоследствии писал<sup>2</sup>, р. 29): «Я также дал теорию диффузии газов, которая, как я теперь знаю, является ошибочной, и имелось несколько ошибок в моей теории теплопроводности в газах, за которые Клаузиус указал в детально разработанной статье по этому вопросу» (Максвелл дает ссылку на статью Клаузиуса<sup>60</sup>). Следует подчеркнуть, что Максвелл всегда относился с вниманием к критике, когда видел ее правильность.

В оставшейся неопубликованной работе «О теплопроводности в газах» (см. <sup>22</sup>), написанной в качестве немедленного ответа Клаузиусу, Максвелл писал: «Клаузиус недавно опубликовал исследование частного случая теплопроводности газа, который был весьма несовершенно рассмотрен мною в статье, на которую сделана ссылка (1860 г.). Я вновь рассмотрел ее и нашел некоторые ошибки, влияние которых распространяется и на другие части моего исследования. Я поэтому изложу здесь мои измененные результаты лишь в объеме, достаточном для понимания необходимых исправлений, и я сохранил методы, использованные в моей предыдущей статье, за исключением случаев, когда должен буду их сравнивать с методами Клаузиуса» (<sup>22</sup>, р. 311).

Максвелл не опубликовал исправленной теории теплопроводности, по-видимому, потому, что он пришел к выводу о непригодности метода, основанного на понятии средней длины свободного пробега, для общей теории процессов переноса.

В 1866 г. в работе <sup>2</sup> Максвелл дал более общую теорию процессов переноса, уже не основанную на представлении о средней длине свободного пробега. Эта исключительно важная и самая большая по объему работа Максвелла по кинетической теории газов. Она была выполнена в родовом имени Максвеллов Гленлейр (в Шотландии) после того, как он в 1865 г. уехал из Лондона. Работа <sup>2</sup> была представлена в Королевское общество (получена 16 мая 1866 г. и доложена там 31 мая), а затем была опубликована в 1867 г.

В самом начале статьи Максвелл пишет: «Теории строения тел предполагают их либо непрерывными и однородными, либо составленными из конечного числа частиц или молекул». Различая среди молекулярных теорий статические и динамические, Максвелл отдает предпочтение последним, согласно которым тела стоят из движущихся молекул, «даже если тело кажется покоящимся». Это помогает ему очень четко сформулировать различие твердых тел, жидкостей и газов:

«Динамическая теория предполагает, что молекулы твердых тел колеблются относительно их положений равновесия, но не переходят в теле из одного положения в другое. В текучих телах молекулы предполагаются непрерывно движущимися к новым относительным положениям, так что та же самая молекула может переходить из одной части текучего тела в любую другую часть. В жидкостях молекулы предполагаются всегда находящимися под действием сил от соседних молекул в течение всего времени их движения, а в газах большая часть пути каждой молекулы предполагается прямолинейной и находящейся вне сферы заметного действия соседних молекул» (<sup>2</sup>, р. 27).

В статье Максвелл ставит задачу «применить эту теорию к объяснению различных свойств газов», включая «диффузию одного газа в другой, внутреннее трение газа и теплопроводность газов».

Максвелл кратко останавливается на истории вопроса, начиная с «теорий Демокрита, видоизмененных Эпикуром» и изложенных Лукрецием. Он характеризует работы Лесажа, Прево, Герапата («давшего более развернутое применение теории движущихся молекул»), Джоуля (Кренига он здесь не упоминает). Максвелл особо подчеркивает значение работ Клаузиуса, о которых он пишет: «...его статьи *О роде движения, которое мы называем теплотой*, представляют полное изложение молекулярной теории, принятой в данной статье». Затем Максвелл говорит о своей работе <sup>1</sup>, отмечая при этом допущенные им ошибки (см. выше цитату на с. 392), и, наконец, упоминает работу Мейера<sup>57</sup>, «который также исследовал теорию внутреннего трения на основе гипотезы твердых упругих молекул» (<sup>2</sup>, р. 29).

Отметим, что в своих исторических замечаниях Максвелл обращает внимание на ту часть работы Клаузиуса <sup>58</sup>, в которой перечислены имена ряда ученых, о чьих работах Клаузиус узнал после опубликования своих статей <sup>42</sup>, <sup>44</sup>.

Максвелл вообще придавал большое значение вопросам истории науки. Их важность он, в частности, подчеркивал во вступительной лекции <sup>59</sup> (см. данный выпуск, с. 371). В последние годы своей жизни Максвелл, как известно, много времени уделил подготовке к изданию рукописей крупного физика XVIII века Генри Кавендиша. Знаменитая экспериментальная лаборатория в Кембридже, первым руководителем которой с 1871 г. был Максвелл, получила затем название Кавендишской (см., например, <sup>14</sup>, с. 252).

Приступая к изложению основного материала своей работы, Максвелл характеризует следующим образом принятую в ней модель газа: «В данной статье я намерен рассмотреть молекулы газа не как упругие шары определенного радиуса, а как малые тела или группы меньших молекул \*), отталкивающие друг друга с силой, направление которой всегда проходит близко к центрам тяжести молекул и величина которой описывается весьма близко некоторой функцией от расстояния между центрами тяжести. Я произвел это видоизменение теории в результате многих моих опытов по вязкости воздуха при различных температурах и я вывел из этих опытов, что отталкивание обратно пропорционально пятой степени расстояния» (2, р. 29).

Отсюда видно, какое большое значение придавал Максвелл своим опытам по измерению вязкости воздуха (описанным в 56, см. выше, с. 392). В экспериментальном исследовании внутреннего трения он видел способ проверить представления молекулярно-кинетической теории («динамической теории газов»), получить информацию о процессах взаимодействия движущихся и сталкивающихся молекул и о свойствах самих молекул. Максвелл указывает, что в газе «давления в различных направлениях полностью уравниваются лишь в случае покоящегося газа, а когда газ находится в состоянии движения, отсутствие полного равенства давлений приводит к возникновению явления вязкости или внутреннего трения».

Максвелл показывает, каким образом «явления вязкости во всех телах могут быть описаны, независимо от гипотезы», т. е. феноменологически.

Связь напряжения  $F$  и некоторого рода деформации  $S$  Максвелл записывает в виде  $F = ES$ , где  $E$  — «коэффициент упругости для данного частного вида деформации». В твердом теле, при отсутствии вязкости,  $F$  остается равным  $ES$  и  $dF/dt = EdS/dt$ . В вязком теле, в предположении, что скорость уменьшения  $F$  пропорциональна величине  $F$ , получается

$$\frac{dF}{dt} = E \frac{dS}{dt} - \frac{F}{T}, \quad (3)$$

и при постоянном  $S$

$$F = ES e^{-t/T}, \quad (4)$$

откуда видно, что « $F$  постепенно обращается в нуль, так что если тело предоставлено самому себе, то в нем постепенно исчезает любое внутреннее напряжение и давления окончательно распределяются как в покоящемся текучем теле».

При постоянном  $dS/dt$ , «т. е. если имеется равномерное (steady) движение тела, которое непрерывно увеличивает смещение»,

$$F = ET \frac{dS}{dt} + C e^{-t/T}, \quad (5)$$

откуда видно, что « $F$  стремится к постоянному значению, зависящему от быстроты смещения\*\*»). Максвелл указывает, что величину  $ET$ , на которую нужно умножить быстроту смещения для нахождения силы, можно назвать коэффициентом вязкости. Этот коэффициент является «произведением коэффициента упругости  $E$  и времени  $T$ , которое можно назвать «временем релаксации» упругой силы». Здесь впервые появляется

\*) Здесь идет речь о составляющих молекулу атомах.

\*\*) Постоянная  $C$ , о которой Максвелл ничего не говорит, может быть определена из условия  $F = 0$  при  $t = 0$ , что дает  $C = -ET dS/dt$ , т. е.

$$F = ET \frac{dS}{dt} \left[ 1 - \exp \left( -\frac{t}{T} \right) \right].$$

фундаментальное понятие времени релаксации как времени установления равновесия, которое нашло применение в самых различных областях физики.

Максвелл отмечает, что в «подвижных текучих телах» (mobile fluids), т. е. в газах, « $T$  — очень малая доля секунды и  $E$  не может быть легко определено экспериментально. В вязких твердых телах  $T$  может составлять несколько часов или дней, и тогда  $E$  легко измеримо» (<sup>2</sup>, р. 31).

Для газа «... также имеется сопротивление изменению формы, составляющее то, что можно назвать линейной упругостью или «жесткостью» газа, но это сопротивление не сохраняется и уменьшается с быстротой, зависящей от величины силы и от природы газа». Рассматривая для газа, заключенного в прямоугольный сосуд с идеально упругими стенками, изменение давления при малых изменениях длины ребер сосуда, Максвелл показывает, что коэффициент «жесткости»  $E$  равен давлению газа  $p$ . «Эта жесткость, однако, не может быть наблюдена непосредственно, так как молекулы непрерывно отклоняют друг друга от их прямолинейных путей и, таким образом, выравнивают давление во всех направлениях. Быстрота, с которой происходит такое выравнивание, велика, но не бесконечна, и поэтому остается некоторое неравенство давлений, которое представляет явление вязкости». Ссылаясь на результаты своих опытов (см. выше, с. 392), согласно которым коэффициент вязкости газа  $\mu = ET = = pT$  «не зависит от плотности и пропорционален абсолютной температуре», так что пропорционален  $p/\rho$ , Максвелл делает вывод, что время релаксации  $T$  обратно пропорционально плотности и не зависит от температуры (<sup>3</sup>, р. 32).

Следует сразу отметить, что последующие экспериментальные исследования не подтвердили пропорциональности коэффициента внутреннего трения  $\mu$  абсолютной температуре  $\Theta$  (мы пользуемся обозначением Максвелла в статье <sup>2</sup>); он оказался пропорциональным  $\Theta^r$ , где  $r = 0,65 - 0,96$  для разных газов (см. <sup>24</sup>, Book 2, р. 441). Сам Максвелл впоследствии указывал, что  $r < 1$ , и, вероятно, равно 0,77 (<sup>5</sup>, р. 692). Тем не менее и тогда он продолжал пользоваться моделью молекул, отталкивающихся с силой, обратно пропорциональной пятой степени расстояния, поскольку эта модель, приводящая к  $\mu \sim \Theta$ , значительно упрощала вычисления (см. ниже, с. 397).

Далее Максвелл подчеркивает, что «...динамическая теория дает объяснение «закона эквивалентных объемов» \*) для газов» и что «этот закон справедлив в случае молекул, действующих как центры силы». Говоря о молекулах как о частях газа, «которые движутся как отдельное тело», Максвелл указывает, что «мы можем предположить, что они являются малыми твердыми телами определенной формы; но в таком случае мы должны принять новую совокупность сил, связывающих вместе части этих малых тел, и, таким образом, ввести молекулярную теорию второго порядка». Здесь Максвелл развивает идеи о строении молекул, к которым он неоднократно возвращается и в дальнейшем. Он говорит и о возможности, помимо вращения молекул как целого, «колебаний различного рода», если «части тела соединены не жестко». Как и в работе <sup>1</sup>, Максвелл пользуется отношением  $\beta$  полной средней энергии молекулы к средней энергии ее поступательного движения.

Метод исследования, принятый Максвеллом, состоит в определении средних значений «функций от скорости всех молекул данного рода внутри элемента объема» (<sup>2</sup>, р. 34). Максвелл рассматривает для этих молекул три типа средних: ( $\alpha$ ) — средние значения составляющих скорости  $\xi$ ,  $\eta$ ,  $\zeta$  по координатным осям, ( $\beta$ ) — средние значения квадратичных («двумерных») функций от  $\xi$ ,  $\eta$ ,  $\zeta$  (например,  $\xi^2$ ,  $\xi\eta$ ), ( $\gamma$ ) — средние значения кубических («трехмерных») функций от  $\xi$ ,  $\eta$ ,  $\zeta$  (например,  $\xi^3$ ,  $\xi\eta^2$ ).

\*) Мы сейчас называем его законом Авогадро.

Подобные средние встречаются в теориях диффузии (тип  $\alpha$ ), давления газа и внутреннего трения (тип  $\beta$ ) и теплопроводности (тип  $\gamma$ ).

В дальнейшем Максвелл определяет изменения средних значений функций от скорости, «обусловленные, во-первых, столкновениями молекул с другими молекулами той же системы или другой системы; во-вторых, действием внешних сил, таких как тяжесть; и, в-третьих, прохождением молекул через границу элемента объема». Он применяет свои расчеты «к определению статических случаев окончательного распределения двух газов под действием тяжести, температурного равновесия двух газов и распределения температур в вертикальном столбе». Максвелл подчеркивает, что эти результаты независимы от силового закона взаимодействия молекул. Он также рассматривает процессы переноса — «...динамические случаи диффузии, вязкости и теплопроводности, которые зависят от силового закона взаимодействия молекул» (<sup>2</sup>, р. 34—35).

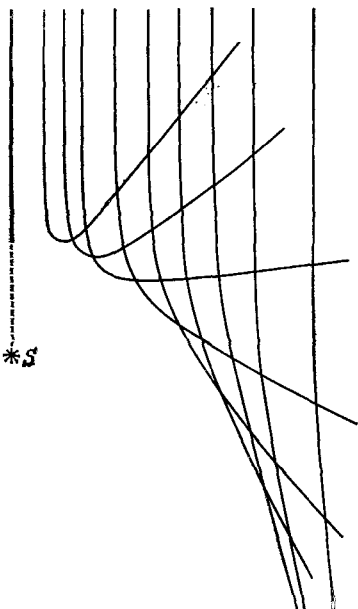


Рис. 2.

Основная часть статьи Максвелла посвящена подробно изложению, с применением соответствующего математического аппарата, перечисленных вопросов, и трудно переоценить ее значение. Больцман в своих широко известных работах, обобщенных в «Лекциях по теории газов» <sup>60</sup>, исходил именно из методов, развитых Максвеллом в этой статье. Ниже дана характеристика наиболее существенных вопросов, разобранных Максвеллом с единой точки зрения.

В разделе «О взаимном действии двух молекул» Максвелл рассматривает движение относительно центра тяжести двух взаимодействующих при столкновении («как простые центры сил») молекул с массами  $M_1$  и  $M_2$  и начальными декартовыми составляющими скоростей  $\xi_1, \eta_1, \zeta_1$  и  $\xi_2, \eta_2, \zeta_2$ . После столкновения молекул эти составляющие изменяются, но относительная скорость  $V$  остается неизменной по величине и лишь изменяет свое направление на угол  $2\theta$ . Величина этого угла ( $\theta$  может принимать значения от 0 до  $\pi/2$ ) зависит от расстояния  $b$ , на которое сблизилась бы молекулы при отсутствии взаимодействия между ними (от прицельного расстояния — по современной терминологии).

Несколько ниже Максвелл рассчитывает для случая силы отталкивания, обратно пропорциональной пятой степени расстояния, траекторию молекулы относительно центра силы при различных значениях  $b$ , приводит таблицу и соответствующий рисунок (рис. 2). «Прицельные расстояния» равны расстояниям между вертикальной прямой, проведенной через  $S$  и вертикальными асимптотами траекторий (последние, как хорошо известно, в случае силы отталкивания, обратно пропорциональной квадрату расстояния, представляют собой гиперболы) (<sup>2</sup>, р. 42).

Для характеристики столкновений Максвелл вводит наряду с  $b$  угол  $\phi$  между плоскостью, содержащей  $V$  и  $b$  (плоскость чертежа на рис. 2), и фиксированной плоскостью, проходящей через  $V$  и параллельной декартовой оси  $x$  (вертикальная плоскость, проходящая через  $S$  и составляющая угол  $\phi$  с плоскостью чертежа) (<sup>2</sup>, р. 38).



В разделе «О взаимном действии двух систем движущихся молекул» Максвелл разбирает взаимодействие молекул «первого рода» с массой  $M_1$  с молекулами «второго рода» с массой  $M_2$ . Он выбирает из  $N_1$  молекул первого рода в единице объема  $dN_1$  молекул с составляющими скорости от  $\xi_1$  до  $\xi_1 + d\xi_1$ , от  $\eta_1$  до  $\eta_1 + d\eta_1$ , от  $\zeta_1$  до  $\zeta_1 + d\zeta_1$  и из  $N_2$  молекул второго рода в единице объема  $dN_2$  молекул с составляющими скорости от  $\xi_2$  до  $\xi_2 + d\xi_2$ , от  $\eta_2$  до  $\eta_2 + d\eta_2$ , от  $\zeta_2$  до  $\zeta_2 + d\zeta_2$ . Максвелл рассматривает для молекулы  $M_1$  изменение  $\delta Q$  за время  $\delta t$  любого ее свойства  $Q$  (которым может быть составляющая скорости или функция от составляющих скорости; см. выше, с. 395) вследствие ее взаимодействия с молекулой  $M_2$ . Он доказывает, что общее изменение  $\delta Q dN_1$  величин  $Q$  за единицу времени для  $dN_1$  молекул первого рода равно  $(Q' - Q) V b db d\varphi dN_1 dN_2$ , где  $Q'$  — значение  $Q$  для молекулы первого рода после ее взаимодействия с молекулой второго рода,  $V$  — величина относительной скорости, одинаковая для всех взаимодействующих пар молекул  $M_1$  и  $M_2$ , значения  $b$  лежат от  $b$  до  $b + db$ , а значения  $\varphi$  — от  $\varphi$  до  $\varphi + d\varphi$ . Нахождение среднего изменения величины  $Q$  для всех молекул  $M_1$  сводится к интегрированиям, сначала по  $\varphi$  от 0 до  $2\pi$  и по  $b$  от 0 до  $\infty$ , а затем по  $dN_2 = f_2(\xi_2, \eta_2, \zeta_2) d\xi_2 d\eta_2 d\zeta_2$  и по  $dN_1 = f_1(\xi_1, \eta_1, \zeta_1) d\xi_1 d\eta_1 d\zeta_1$  ( $f_2$  и  $f_1$  — функции распределения молекул второго и первого рода по скоростям). Это может быть выполнено, если сила взаимодействия молекул является известной функцией расстояния  $r$  между ними. В предположении силы отталкивания, обратно пропорциональной  $r^n$ , при интегрировании по  $b$  выражения типа  $(Q' - \bar{Q}) V b db dN_1 dN_2$  появляется множитель  $V^{\frac{n-5}{n-1}}$ , который при  $n = 5$  (и только при этом) равен единице, и тогда зависимость от  $V$  исчезает. Это сильно упрощает все дальнейшим вычисления при рассмотрении процессов переноса: при последующем интегрировании по  $dN_2$  интеграл типа

$$\iiint Q V^{\frac{n-5}{n-1}} f_2(\xi_2, \eta_2, \zeta_2) d\xi_2 d\eta_2 d\zeta_2$$

сводится к интегралу

$$\iiint Q f_2(\xi_2, \eta_2, \zeta_2) d\xi_2 d\eta_2 d\zeta_2 = \bar{Q} N_2,$$

где  $\bar{Q}$  — результат усреднения величины  $Q$  по  $N_2$  молекулам второго рода. Аналогичный результат получается и при интегрировании по  $dN_1$ .

Следует подчеркнуть, что здесь впервые появляется интеграл по столкновениям, который в дальнейшем подробно рассматривался и был обобщен Больцманом.

Перед тем как переходить к дальнейшему рассмотрению изменений величины  $Q$ , Максвелл в специальном разделе «Об окончательном распределении скоростей между молекулами двух систем, действующими друг на друга согласно любому силовому закону», дает новый и очень важный вывод своего закона распределения по скоростям (1). Новое доказательство Максвелла мы рассмотрим в разделе «Развитие Максвеллом статистических методов» (см. с. 407), а здесь отметим, что Максвелл одновременно находит функции  $f_1$  и  $f_2$  для молекул с массами  $M_1$  и  $M_2$ , что сразу дает равенство средних кинетических энергий обоих видов молекул.

Возвращаясь в разделе «Изменение функций скорости вследствие столкновений между молекулами» к определению изменений  $\delta \bar{Q} / \delta t$  средних значений, Максвелл в последующем ограничивается случаем  $n = 5$ , «поскольку он не только свободен от математических трудностей, но и является единственным случаем, согласующимся с законами вязкостей

газов». Хотя, как выяснилось в дальнейшем, данное утверждение оказалось неверным и от предположения  $n = 5$  пришлось отказаться (законы взаимодействия молекул более сложны и не являются универсальными), общий подход Максвелла оказался весьма плодотворным и представляет большой интерес. Рассматривая для величин  $Q$  изменения средних значений, обусловленные молекулами первого и второго рода ( $\delta_1 Q/\delta t$  и  $\delta_2 Q/\delta t$ ) и внешней силой ( $\delta_3 Q/\delta t$ ), Максвелл разбирает отдельно примеры изменений величин типа  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\gamma$ . Для процессов переноса необходимо рассмотрение общего движения всех молекул, и в разделе «Теория среды, составленной из движущихся молекул», Максвелл представляет составляющие скоростей каждой молекулы в виде (меняя обозначения)

$$u + \xi, \quad v + \eta, \quad w + \zeta,$$

где  $u, v, w$  — составляющие средней скорости всех молекул в заданном элементе объема в заданный момент времени, а  $\xi, \eta, \zeta$  — составляющие относительной скорости этой молекулы.

Затем Максвелл рассматривает перенос величин  $Q$  через плоскость, сперва в общем виде, а затем отдельно для переноса вещества, импульса и энергии (случаи  $\alpha, \beta, \gamma$ ). В получающихся уравнениях усредняются составляющие скорости  $\xi, \eta, \zeta$  и функции от них, что дает макроскопические уравнения (в частности, уравнение непрерывности), которые сравниваются с обычными уравнениями гидродинамики.

Для случая вязкости Максвелл получает гидродинамическое уравнение Навье — Стокса

$$\rho \frac{du}{dt} + \frac{dp}{dt} - \mu \left( \frac{d^2 u}{dx^2} + \frac{d^2 u}{dy^2} + \frac{d^2 u}{dz^2} \right) - \frac{1}{3} \mu \frac{d}{dx} \left( \frac{du}{dx} + \frac{du}{dy} + \frac{du}{dz} \right) = \bar{X} \rho, \quad (6)$$

где  $\rho$  — плотность,  $p$  — давление,  $u$  и  $\bar{X}$  — составляющие средней скорости и внешней силы по оси  $x$ . При этом Максвелл указывает, что «отношение третьего и четвертого членов согласуется с тем, что дает профессор Стокс», ссылаясь на работу последнего <sup>61</sup>. Максвелл рассматривает процессы релаксации, представляя коэффициент вязкости  $\mu$  в виде  $pT$  (см. выше, с. 395).

Разбирая процессы переноса, Максвелл уделяет большое внимание диффузии газов, доводя вычисления до конкретных результатов, и определяет, на основе экспериментальных данных Грэма, значения коэффициентов диффузии различных газов в воздух (<sup>2</sup>, р. 61).

В отношении экспериментальных данных по вязкости Максвелл ссылается на свою работу <sup>56</sup> и работу Мейера <sup>57</sup>, а также на работу Грэма <sup>62</sup>, как подтверждающие независимость  $\mu$  от плотности и пропорциональность абсолютной температуре (последнее не подтвердилось). Из данных своих опытов по вязкости воздуха при нормальном атмосферном давлении Максвелл находит значение времени релаксации  $T$ , равное  $1/5099100000$  секунды (т. е.  $\approx 2 \cdot 10^{-10}$  с), отмечая, что это время «исключительно мало» (<sup>2</sup>, р. 71).

В конце работы Максвелл рассматривает коэффициент теплопроводности  $C$  и находит его связь с коэффициентом вязкости  $\mu$ :

$$C = \frac{5}{3(\gamma - 1)} \frac{p_0}{\rho_0 \Theta_0} \frac{\mu}{s}, \quad (7)$$

где  $\gamma = c_p/c_v$ ,  $s$  — удельный вес исследуемого газа, а  $p_0, \rho_0$  и  $\Theta_0$  — давление, плотность и температура стандартного газа (<sup>2</sup>, р. 77). Эта формула при замене  $5/3$  на  $5/2$  (на необходимость которой впоследствии указал Больцман) дает хорошие результаты для одноатомных газов (см. <sup>25</sup>, в. III, р. 16, 114, 182).

В добавлении, датированном 17 декабря 1866 г., «Об окончательном температурном равновесии», Максвелл, исправляя ранее допущенную ошибку (в разделе «Теплопроводность в одной среде ( $\gamma$ )»), показывает, что вертикальный столб газа, «находящийся в тепловом равновесии, имеет везде одинаковую температуру». Максвелл подчеркивает, что наличие зависимости температуры от высоты противоречила бы второму началу термодинамики (<sup>2</sup>, р. 76).

Данный вопрос стал впоследствии предметом дискуссии между Максвеллом и Гутри (см. ниже, с. 400).

Допущенная Максвеллом ошибка состояла в том, что он не учел различия  $\bar{\xi}^4$  и  $\bar{\xi}^2 \bar{\xi}^2$ . Из закона распределения молекул по скоростям следует, что  $\bar{\xi}^4 = 3\bar{\xi}^2 \bar{\xi}^2$  и получается правильный результат — независимость температуры от высоты. По данному поводу Максвелл писал: «Мы поэтому можем рассматривать этот закон температуры, если он правилен, как подтверждение, в некоторой мере, закона распределения скоростей» (<sup>2</sup>, р. 76).

Рассмотренная нами работа Максвелла явилась важнейшим этапом в его исследованиях по кинетической теории газов. В дальнейшем он продолжал интересоваться этой теорией, ее экспериментальной проверкой и более широко — вопросами молекулярной физики и теории теплоты.

В сентябре 1870 г. на очередном съезде Британской ассоциации в Ливерпуле Максвелл выступает с речью о соотношении между физикой и математикой <sup>63</sup> (как председатель секции А — математики и физики — этой ассоциации). В этой речи он уделил большое внимание молекулярной физике и природе самих молекул. Он, в частности, подчеркивал: «Одним из самых замечательных успехов учения о молекулах является тот яркий свет, который наука пролила на природу необратимых процессов» (<sup>63</sup>, с. 15).

С 1871 г. Максвелл переезжает в Кембридж, куда он был приглашен как один из ведущих физиков Великобритании (его тогда считали вторым после У. Томсона), руководить экспериментальной физической лабораторией Кембриджского университета (Кавендишской лабораторией). Там Максвелл продолжал свои исследования, сочетая теоретическую работу с экспериментальной. Следует подчеркнуть, что Максвелл был тонким экспериментатором.

Максвелл также занимался и преподаванием, причем уделял большое внимание вопросам молекулярной физики и тепловым явлениям. В октябре 1871 г. Максвелл прочел вводную лекцию по экспериментальной физике <sup>64</sup>, в которой говорил, что предполагает в данном семестре читать о теплоте и собирается изложить «некоторые доказательства существования молекул как отдельных тел, обладающих определенными свойствами. Молекула, как она представляется научному воображению, есть тело, совсем не похожее на тела, известные нам до сих пор из опытов» (<sup>64</sup>, с. 34).

В 1871 г. выходит первое издание учебника Максвелла «Теория теплоты» <sup>7</sup>, где было изложено учение о тепловых явлениях. Книга начинается с термометрии и калориметрии, и большая ее часть посвящена феноменологической теории, включая термодинамику. В заключительной главе была рассмотрена «молекулярная теория строения тел» и содержался раздел, в котором появился «демон Максвелла» (см. подробнее ниже, с. 000). Максвелл обобщил очень большой материал, стараясь сжато изложить его в элементарной форме, без применения высшей математики.

После смерти Максвелла в статье <sup>65</sup>, посвященной его научной деятельности, Тэт \*) писал о «Теории теплоты»:

\*) Питер Тэт — британский физик, друг Максвелла, автор популярного в то время учебника по термодинамике.

«Одной из немногих известных вещей, которая была неизвестна Клерку Максвеллу, было различие, которое большинство людей видят между тем, что является легким, и тем, что является трудным. То, что он называл трудным, другие были бы склонны назвать совершенно непонятным. В небольшой книге, которую мы обсуждаем, имеется достаточно материала, чтобы заполнить два или три больших тома без излишнего разбавления (возможно, мы должны скорее сказать с *необходимым* разбавлением) его разнообразного содержания» (<sup>65</sup>, р. 318).

Взгляды Максвелла на молекулярное строение тел и роль статистических методов, на атомы и молекулы получили развитие в его докладах «Молекулы» <sup>39</sup> и «О динамическом доказательстве молекулярного строения тел» <sup>66</sup>, в статьях в Британской энциклопедии «Атом» <sup>67</sup> и «Строение тел» <sup>68</sup>, в рецензиях <sup>69</sup>, <sup>70</sup> на книги Уотсона <sup>71</sup> и Тэта <sup>72</sup>.

В 1875 г. Максвелл опубликовал работу <sup>4</sup> в связи с опытами Лoshмидта <sup>73</sup> по определению коэффициентов взаимной диффузии для десяти пар газов. Эти опыты Максвелл оценивает как «самые ценные и точные». Максвелл применил теорию, основанную на модели столкновения упругих шаров, «с использованием, однако, методов моей работы по динамической теории газов» («Phil. Trans.», 1866), скорее, чем методов моей первой работы в «Phil. Mag.», 1860, которые более трудны для применения» (<sup>4</sup>, р. 345). Исходя из опытных данных Лoshмидта, Максвелл определил средние длины свободного пробега  $l$  для ряда газов при нормальных условиях. Он получил для  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $CO_2$ ,  $CO$  значения  $l = 9,65$ ;  $5,60$ ;  $4,82$ ;  $4,30$  (в  $10^{-6}$  см). Затем Максвелл сделал «несколько шагов на более опасной почве» и нашел, следуя известной работе Лoshмидта «О размере молекулы воздуха» <sup>74</sup>, диаметры молекул этих газов, равные  $5,8$ ;  $7,6$ ;  $8,3$ ;  $9,3$  (в  $10^{-8}$  см.). Масса молекулы водорода получилась равной  $4,6 \cdot 10^{-24}$  г (вместо  $3,3 \cdot 10^{-24}$  г), а число молекул в  $cm^3$  (число Лoshмидта) получилось равным  $1,9 \cdot 10^{19}$  (вместо  $2,9 \cdot 10^{19}$ ), что было в то время хорошим результатом.

В 70-х годах Максвелл опубликовал и ряд других статей, посвященных различным конкретным вопросам молекулярной физики.

По вопросу о температуре вертикального столба газа, находящегося в равновесии, который Максвелл разбирал в работе <sup>2</sup> (см. выше, с. 399), возникла дискуссия между Максвеллом и Гутри <sup>75-77</sup>. Последний не соглашался с выводом Максвелла в работе <sup>2</sup> (повторенном в «Теории теплоты», см. <sup>7</sup>, р. 330 \*) о том, что температура столба не должна изменяться с высотой. Данная дискуссия побудила Максвелла дать новое и простое доказательство общего закона распределения Максвелла — Больцмана (в статье <sup>3</sup>), в результате которого тепловое равновесие вертикального столба газа вытекало как частный случай. Отметим, что у Максвелла была дискуссия с Гутри и по вопросу о прямых и обратных столкновениях при равновесии газа <sup>78</sup>, <sup>79</sup> (см. подробнее в <sup>24</sup>, Book 2, р. 346).

Максвелла очень интересовали вопросы диффузии. В 1876 г. он опубликовал небольшую заметку «Диффузия газов через адсорбирующие вещества» <sup>80</sup>, а в 1877 г. поместил в Британской Энциклопедии большую статью «Диффузия» <sup>81</sup>, в которой подробно рассмотрел, на основе молекулярных представлений, диффузию как в газах, так и в жидкостях.

Максвелл весьма живо откликался на новые идеи и, в частности, опубликовал в «Nature» большую рецензию <sup>82</sup> на диссертацию Ван-дер-Ваальса <sup>83</sup> о непрерывности газообразного и жидкого состояний. Максвелл очень высоко оценил это исследование и писал о молодом ученом, что «нет сомнения, что его имя скоро будет среди самых первых в мировой науке» (<sup>82</sup>, р. 52). Это не помешало Максвеллу, однако, подвергнуть критике способ применения Ван-дер-Ваальсом «весьма замечательной теоремы

\*) Ссылки даны на страницы издания 1891 г. и последующих перепечаток.

Клаузиуса» — теоремы вириала<sup>84</sup>. Отметим, что Максвелл упоминает о Ван-дер-Ваальсе и в докладе<sup>66</sup>. В этом же докладе он впервые доказывает, что на кривой  $pV$  для перехода между газообразным и жидким состоянием горизонтальная прямая, соответствующая переходной области, отсекает равные площади сверху и снизу (это правило иногда называют правилом Максвелла).

Максвелл приводит график (рис. 3) и доказывает, исходя из того, что при постоянной температуре теплота не может превращаться в работу, что площади  $FDE$  и  $BCD$  должны быть равными<sup>86</sup>, с. 105—106).

Особо большой интерес Максвелл проявил к работам Гиббса по термодинамике. После ознакомления в 1873 г. (о чем он писал Тэту; см.<sup>21</sup>) с работами Гиббса<sup>86,87</sup> по применению в термодинамике геометрических методов, Максвелл существенно переделал в «Теории теплоты» раздел по термодинамике. В новом (4-м) издании этой книги, вышедшем в 1875 г.<sup>7</sup>, он писал: «Профессор Дж. Уиллард Гиббс из Йельского колледжа США, которому мы обязаны тщательным рассмотрением различных методов представления термодинамических соотношений при помощи плоских диаграмм, ввел исключительно ценный метод изучения свойств вещества с помощью поверхностей»<sup>7</sup>, р. 195). (Следует подчеркнуть, что геометрические методы были особенно близки Максвеллу, и он широко их использовал в «Теории теплоты».) Опираясь на работы Гиббса, Максвелл дал правильное истолкование энтропии.

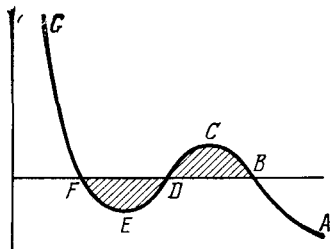


Рис. 3.

В примечании к разделу «Свободная (available) энергия» Максвелл пишет: «В предыдущих изданиях этой книги смысл термина «энтропия», введенного Клаузиусом, был ошибочно истолкован как означающий ту часть энергии, которая не может быть превращена в работу. В книге затем данный термин использовался как эквивалентный свободной энергии; это вносило большую путаницу в язык термодинамики. В данном издании я стремился использовать слово «энтропия» в согласии с его первоначальным определением Клаузиусом»<sup>7</sup>, р. 189).

Применяя геометрический метод в главе «О соотношениях между физическими свойствами вещества»<sup>7</sup>, р. 165), Максвелл рассмотрел пересечение двух изотерм с двумя адиабатами и вывел четыре термодинамические соотношения, которые получили имя Максвелла. Эти соотношения он формулирует в основном тексте, а в примечании записывает их «на языке дифференциального исчисления» (которым он в «Теории теплоты» не пользуется) в следующем виде:

$$\left. \begin{aligned} \frac{dv}{d\Theta} (p - \text{const}) &= - \frac{d\Phi}{dp} (\Theta - \text{const}), \\ \frac{dv}{d\Phi} (p - \text{const}) &= \frac{d\Theta}{dp} (\Phi - \text{const}), \\ \frac{dp}{d\Theta} (v - \text{const}) &= \frac{d\Theta}{dv} (\Theta - \text{const}), \\ \frac{dp}{d\Phi} (v - \text{const}) &= - \frac{d\Phi}{dv} (\Phi - \text{const}), \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

где  $\Theta$  — температура, а  $\Phi$  — энтропия. Как известно, четыре соотношения (8) соответствуют равенству перекрестных производных для приращений четырех термодинамических функций (термодинамического потенциала, энтальпии, свободной энергии, внутренней энергии).

Уже после выхода 4-го издания «Теории теплоты» Максвелл познакомился со следующей работой Гиббса по термодинамике — знаменитой

статьей «О равновесии гетерогенных веществ» <sup>77</sup> (первая ее часть была опубликована в 1875 г.). Максвелл сделал об этой статье специальный доклад <sup>88</sup>, в котором писал, что «методы, принятые профессором Дж. Уиллардом Гиббсом, ... представляются мне по-новому освещающими термодинамику». Максвелл приводит гиббсовское условие устойчивого равновесия в двух его формах (для вариации энтропии и для вариации энергии, см. <sup>87</sup>, с. 96). В дальнейшем Максвелл выступил и со вторым докладом <sup>89</sup> о работе Гиббса <sup>87</sup>, в котором подробнее остановился на гиббсовском понятии потенциалов (которые мы теперь называем химическими потенциалами), как производных энергии по массам компонент.

Следует специально подчеркнуть, что именно в работе Гиббса <sup>87</sup> был рассмотрен важный вопрос о поведении энтропии при смешении двух тождественных газов и двух разных газов (<sup>87</sup>, с. 227). При смешении посредством диффузии двух разных газов энтропия должна возрасти, а одинаковых — оставаться постоянной. Однако Гиббс, исходя из закона Авогадро, делает вывод, что возрастание энтропии всецело определяется числом молекул смешиваемых газов «независимо от их динамического состояния и от степени различия между ними». Этот результат, поразивший физиков, получил название *парадокса Гиббса*. Он является предметом исследований вплоть до настоящего времени (см. книгу <sup>90</sup>). Весьма интересно, что Максвелл в конце статьи о диффузии <sup>81</sup> анализирует вопрос о поведении энтропии при взаимной диффузии двух одинаковых газов и двух разных, в связи с вопросом об обратимости. Хотя и нет ссылки на Гиббса, но несомненно, что именно чтение этой работы привлекло внимание Максвелла к данному вопросу. Максвелл разбирает также случай двух газов, «до сих пор предполагавшихся одинаковыми», но «затем оказавшимися различными», и пишет, что в этом случае «процесс взаимной диффузии, о котором мы предполагали, что он не является примером диссипации энергии, теперь будет признан примером такого процесса» (<sup>81</sup>, р. 645—646). Таким образом, Максвелл рассматривает энтропию (растущую при диссипации энергии) как свойство системы, зависящее от наших знаний об этой системе. Здесь Максвелл предвосхищает современную интерпретацию энтропии в теории информации (см. подробнее в <sup>24</sup>, Book 2, р. 592).

Высоко оценивая работы Гиббса, Максвелл их активно пропагандировал (см. <sup>21</sup>). Отметим, что в 1878 г. Максвелл в статье «Диаграммы» <sup>91</sup> в Британской Энциклопедии упомянул и о столь близких ему геометрических методах Гиббса. Максвелл изготовил модели термодинамических поверхностей и одну из них послал Гиббсу. Мнение Максвелла о работах Гиббса было весьма важным и для самого Гиббса (см. <sup>92</sup>).

Делая обзор выполненных в 70-е годы работ Максвелла по вопросам, связанным с молекулярной физикой, следует отметить его большую статью по капиллярности <sup>93</sup> в Британской Энциклопедии, а также небольшую экспериментальную работу по двойному лучепреломлению в потоке вязкой жидкости <sup>94</sup>.

Совокупность докладов и статей Максвелла по молекулярной физике и смежным вопросам, опубликованных с 1870 г., содержала большой и существенный материал. Однако наиболее важными работами Максвелла, выполненными в конце 70-х годов, в последние два года его жизни (1878 и 1879), являются фундаментальные статьи <sup>5,6</sup>.

Первая из этих работ была посвящена теории процессов переноса в разреженных газах и положила начало теории неоднородных разреженных газов.

Достаточно подробный анализ работы <sup>5</sup> с ее сложным математическим аппаратом и применениями к эффектам взаимодействия разреженного газа с поверхностью потребовал бы отдельной статьи, и мы ограничиваемся лишь общей характеристикой данной очень интересной работы.

В начале работы <sup>5</sup>, опубликованной в 1879 г. (ее краткое изложение появилось ранее, в 1878 г. <sup>95</sup>), Максвелл пишет: «В этой статье я следовал методу, данному в моей работе «О динамической теории газов» (Phil. Trans., 1867, р. 49). Я показал, что при наличии в газе неравенств температуры, давление в заданной точке неодинаково во всех направлениях,

и что разность между максимальным и минимальным давлением может быть значительной величиной, когда плотность газа достаточно мала и когда неравенство температуры обуславливается малыми (\*) твердыми телами более высокой или более низкой температуры, чем сосуд, содержащий газ». Очень важно отмеченное звездочкой (\*) примечание, в котором указывается, что «размеры тела должны быть того же порядка, что и некоторая длина  $\lambda$ , которая может быть определена как расстояние, проходимое молекулой с ее средней скоростью за время релаксации среды». «Время релаксации, — пишет далее Максвелл, — есть время, за которое неравенства давления исчезли бы, если быстрота их изменения продолжала бы быть постоянной» (ср. выше, с. 394), и он приводит формулу  $\lambda = 2\mu (2/\pi\rho r)^{1/2}$ . «При гипотезе, что столкновения между молекулами схожи со столкновениями между «твердыми упругими» шарами», Максвелл получает формулу  $l = (3\pi/8) \lambda = 1,178\lambda$  для средней длины свободного пробега и делает вывод, что  $l$  может быть взято как характеристика понятия «малый». В конце примечания Максвелл подчеркивает: «если сила между молекулами предполагается непрерывной функцией расстояния, то средний путь молекулы уже не имеет определенного смысла и мы должны вернуться к величине  $\lambda$ , определенной выше».

В основной части статьи<sup>5</sup> Максвелл рассматривает по методу, разработанному в статье<sup>2</sup> (см. с. 396), обусловленные столкновениями изменения со временем средних значений функций от составляющих скоростей молекул. Эти средние значения он определяет с помощью функции распределения, учитывающей отступления от сферической симметрии (см. ниже, с. 413). Далее Максвелл учитывает внешние силы, вводит, как в статье<sup>2</sup>, составляющие скорости макроскопического движения и получает уравнения для такого движения. Он находит уравнение для превышений давления газа по осям  $x, y, z$  над «средним гидростатическим давлением»  $p$ . Эти превышения зависят от коэффициента вязкости  $\mu$  и содержат члены со вторыми производными температуры  $\Theta$  по координатам, определяющие «часть напряжений, возникающую от неравенства температур, что является специальным предметом данной статьи»<sup>6</sup>, (р. 700). Нормальное напряжение по оси  $x$  имеет вид

$$p\alpha^2 = -2\mu \frac{du}{dx} + \frac{2}{3}\mu \left( \frac{du}{dx} + \frac{dv}{dy} + \frac{dw}{dz} \right) + \\ + 3 \frac{\mu^2}{\rho\Theta} \frac{d^2\Theta}{dx^2} + \frac{3}{2} \frac{\mu^2}{\rho\Theta} \left( \frac{d^2\Theta}{dx^2} + \frac{d^2\Theta}{dy^2} + \frac{d^2\Theta}{dz^2} \right), \quad (9a)$$

а касательное напряжение в плоскости  $x, y$  равно

$$p\alpha\beta = -\mu \left( \frac{du}{dy} + \frac{dv}{dx} \right) + 3 \frac{\mu^2}{\rho\Theta} \frac{d^2\Theta}{dx dy} \quad (9b)$$

(здесь  $\alpha$  и  $\beta$  — коэффициенты, характеризующие несимметричность функции распределения; см. ниже, с. 413, формула (17)).

Необходимо отметить, что в добавлениях к основному тексту работы, сделанных позже, в мае 1879 г. (работа была доложена в Королевском обществе в апреле 1878 г.), Максвелл дал эффективный метод «применения сферических функций в теории газов». Этот метод в дальнейшем использовался Больцманом (см. <sup>60</sup>, с. 210).

Весьма важным было большое приложение к статье, также датированной маем 1879 г. Оно посвящено эффектам взаимодействия разреженного газа с поверхностью твердого тела, исследованным сперва Круксом, а затем Рейнольдсом (см. <sup>96</sup>; подробнее об этом см. в <sup>24</sup>, Book 1, p. 210, а также в <sup>97</sup>). Максвелл дал теорию этих эффектов, связанных со скольжением газа вдоль поверхности и поглощением на ней доли  $f$  молекул. Доля

1 —  $f$  молекул отражается, а поглощенная доля  $f$  затем испаряется, принямая температуру поверхности. В дальнейшем введенный Максвеллом коэффициент  $f$  получил название коэффициента аккомодации. Максвелл получил уравнения, описывающие взаимодействие разреженного газа с поверхностью, и произвел их анализ.

Вторая фундаментальная работа Максвелла <sup>6</sup>, выполненная Максвеллом незадолго до его смерти (Максвелл умер 5 ноября 1879 г.), была связана с работой Больцмана <sup>98</sup> «Исследования равновесия живой силы между движущимися материальными точками». Об этом говорит и название работы <sup>6</sup> — «О теореме Больцмана о среднем распределении энергии в системе материальных точек». Основная первая часть данной работы будет подробно рассмотрена ниже (см. с. 413). Отметим лишь, что в конце второй ее части (посвященной свойствам свободной системы с большим числом степеней свободы) для сосуда со смесью газов, вращающегося вокруг вертикальной оси, было рассмотрено изменение распределения этих газов под действием центробежных сил, т. е. была дана теория центрифугирования.

#### 4. РАЗВИТИЕ МАКСВЕЛЛОМ СТАТИСТИЧЕСКИХ МЕТОДОВ

Работы Максвелла по применению статистических методов в физике имели исключительно большое значение. Они положили начало развитию новой физической теории — статистической механики, способствовали формированию современных взглядов на характер причинности в микромире.

Истоки интереса Максвелла к статистическим методам особенно важны, так как помогают проследить направление развития статистических идей в работах Максвелла.

Мы уже отмечали, какое влияние оказала на Максвелла работа Клаузиуса <sup>44</sup>, которую он прочитал в 1859 г. Как было показано, в этой работе использовались вероятностные аргументы. Однако на Максвелла могли повлиять, по меньшей мере, еще два других фактора, непосредственно не связанных с теорией Клаузиуса.

Первый из этих факторов — знакомство Максвелла с теорией вероятностей и применением вероятностных методов в различных науках. В Эдинбурге Максвелл был близким другом Роберта Кемпбелла, младшего брата первого биографа Максвелла Льюиса Кемпбелла. По мнению Льюиса, именно Роберт первый обратил внимание Максвелла на теорию вероятностей (<sup>11</sup>, р. 127—128). В 1850 г. после опубликования в журнале «Edinburgh Review» рецензии Гершеля <sup>99</sup> на книгу А. Кетлэ <sup>47</sup>, Максвелл познакомился с применением этой теории в социологии. В письме к Льюису Кемпбеллу (<sup>11</sup>, р. 143) Максвелл отмечает использование вероятности в теории игр — данная тема как раз отмечалась в рецензии Гершеля, и описывает метод наименьших квадратов. В Эдинбурге учителем и другом Максвелла был Джеймс Форбс <sup>\*</sup>, научные труды которого молодой Максвелл тщательно изучал (<sup>14</sup>, с. 55). В работе <sup>100</sup> Форбс обосновывал реальность существования двойных звезд с помощью методов теории вероятности. По этому вопросу он делал доклад на собрании Британской ассоциации, на котором, по-видимому, присутствовал и Максвелл (<sup>23</sup>, р. 21). Книга Булля «Закон мысли» <sup>101</sup> также могла стать для Максвелла одним из источников знания теории вероятностей. В этой книге Булл защищал метод теории вероятностей как метод, основанный на твердых логических принципах. Кроме того, Максвелл мог обратить внимание и на обоснование логики теории вероятностей в книге Милля <sup>46</sup>, которую читал в 1854 г. (<sup>27</sup>, р. 191).

На второй фактор указал Гарнетт, высказав в биографии Максвелла предположение о том, что интерес Максвелла к теории вероятностей мог быть вызван также его работой по изучению колец Сатурна. В работе «Стабильность колец Сатурна» <sup>102</sup> Максвелл пишет: «Когда мы встречаемся со столкновением тел, число, размеры и форма которых неизвестны, мы уже больше не можем проследить математические законы их движения с какой-либо определенностью». В рукописи «Математическая теория колец Сатурна» (начало 1860 г.) Максвелл указывал: «В моей предшествующей работе я ограничивался случаями, в которых не происходит столкновений... [но частицы] влияют друг на друга гораздо больше при столкновениях, чем при гравитационном притяже-

<sup>\*</sup>) Джеймс Форбс был руководителем класса натуральной философии Эдинбургского университета.



нии... Принцип, на основе которого могут быть рассмотрены проблемы подобного рода, был рассмотрен профессором Клаузиусом [и] мной» (27, р. 92). В работе Клаузиуса была сделана попытка вероятностного рассмотрения таких столкновений, что, естественно, не могло не привлечь внимания Максвелла. Теперь для Максвелла стало ясно, что решение проблемы колец Сатурна могло быть проведено на основе разработки теории газов.

В мае 1859 г. Максвелл написал письмо Стоксу<sup>16</sup>, в котором описал теорию газов, развитую им в результате изучения работы Клаузиуса<sup>44</sup>. Он отмечал, что «разумеется, не все мои частицы имеют одинаковую скорость, но скорости распределены согласно той же формуле, как распределены ошибки в теории наименьших квадратов». Через четыре месяца Максвелл изложил свою теорию на собрании Британской ассоциации в докладе «Пояснения к динамической теории газов»<sup>1</sup>.

Работа<sup>1</sup> имела принципиальное значение для развития статистической физики. По сути дела, в ней описана первая в истории физики статистическая модель микропроцессов. Эту модель Максвелл строит исходя из следующих основных допущений: а) все направления движения в газе равновероятны; б) ни одно значение скорости не является привилегированным или запрещенным, т. е. значения скорости молекул располагаются в интервале от 0 до  $\infty$ ; в) каждый газ, предоставленный самому себе, приходит в конце концов в стационарное состояние, в котором устанавливается определенное распределение скоростей между молекулами, постоянное во времени. Очевидно, что эти допущения возможны лишь в случае, когда молекулы движутся хаотично.

В предложении IV Максвелл сформулировал задачу: «Определить среднее число частиц, скорости которых лежат между данными пределами, после большего числа столкновений между большим числом одинаковых частиц». Максвелл решает эту задачу: пусть  $N$  — общее число частиц,  $x, y, z$  — составляющие скорости каждой частицы по трем взаимно перпендикулярным направлениям, и пусть число частиц в единице объема пространства скоростей равно  $Nf(x)f(y)f(z)$ , где  $f(x)$ ,  $f(y)$  и  $f(z)$  — функции от  $x, y, z$ , определяющие распределения для соответствующих составляющих скорости ( $Nf(x)dx$  — число частиц с составляющей скорости от  $x$  до  $x+dx$  и аналогичные выражения берутся для двух других составляющих). Так как направления осей координат выбираются произвольно, «данное число должно зависеть только от расстояния от начала координат, т. е.

$$f(x)f(y)f(z) = \varphi(x^2 + y^2 + z^2).$$

Разрешив это функциональное уравнение, получаем

$$f(x) = Ce^{Ax^2}, \quad \varphi(r^2) = C^3 e^{Ar^2} \quad (1, \text{ с. 191}).$$

Если  $A$  положительно, то число частиц будет возрастать до бесконечности вместе со скоростью, поэтому Максвелл полагает коэффициент  $A$  отрицательным и равным  $-1/\alpha^2$ . Константа  $C$  находится из условия нормировки. В этом случае функция распределения имеет вид

$$f(x) = \frac{1}{\alpha \sqrt{\pi}} e^{-x^2/\alpha^2}.$$

При данном выводе закона распределения молекул по скоростям Максвелл пользуется предположением о статистической независимости компонент скорости отдельной молекулы: «существование скорости  $x$  никак не должно влиять на существование скорости  $y$  или  $z$ , так как все они находятся под прямыми углами друг к другу и не зависят друг от друга». Таким образом он допускает статистическую независимость функций распределения  $f(x)$ ,  $f(y)$  и  $f(z)$  друг от друга при большом числе молекул и при вычислении вероятности того, что скорости молекул заклю-

чены в пределах от  $x$  до  $x + dx$ , от  $y$  до  $y + dy$  и от  $z$  до  $z + dz$ , перемножает  $f(x)$ ,  $f(y)$  и  $f(z)$  и получает при этом правильное выражение для функции распределения.

По-видимому, Максвелл считал, что сделанный им в предложении I анализ движения шаров после удара — «...мы найдем, что скорости, параллельные линии центров, превращаются в прямо противоположные, а скорости, перпендикулярные к этой линии, остаются без изменения» — обеспечивает независимость распределения скоростей по взаимно перпендикулярным направлениям. Позже Максвелл понял неочевидность своего допущения и дал новое доказательство для функции распределения.

Максвелл отмечает, что «скорости распределяются между частицами по тому же закону, по которому распределяются ошибки между наблюдениями в теории «метода наименьших квадратов». Скорости лежат в пределах от 0 до  $\infty$ , однако число молекул, имеющих большие скорости, сравнительно невелико» (<sup>1</sup>, с. 192). Заключение Максвелла о сходстве функции распределения с законом распределения ошибок в методе наименьших квадратов безусловно не случайно: оно явилось результатом изучения им теории вероятности, которую он и применил при выводе закона распределения молекул по скоростям.

Позже Максвелл построил графическое изображение для иллюстрации распределения частиц по скоростям (<sup>68</sup>, с. 110), прообразом которого послужило распределение пуль по мишени. Суть такого построения в следующем: чтобы получить представление о том, как в газе распределены скорости молекул, можно на вспомогательном чертеже — диаграмме скоростей — отложить от одной точки векторы, каждый из которых по направлению и величине представляет скорость молекулы. Конец вектора можно назвать точкой скорости соответствующей молекулы. Распределению скоростей молекул соответствует распределение точек скорости на диаграмме. Последнее можно установить через плотность, т. е. количество точек скорости на единицу объема. Плотность меняется от точки к точке, таким образом, она является функцией координат на диаграмме скоростей, или, что сводится к тому же, составляющих скорости молекулы. Если теперь выразить плотность через них, то вся статистика молекулярного движения оказывается сведенной в одну формулу. В случае стационарного состояния любой элемент диаграммы скоростей будет терять в результате столкновений столько точек скорости, сколько он получит новых.

Максвелл использует полученную функцию распределения для нахождения статистических характеристик двух систем движущихся частиц. Он определяет число пар (по одной из каждой системы), относительная скорость которых лежит в заданных пределах (предложение V), число пар, сближающихся в течение единицы времени на определенное расстояние (предложение IX). В предложении VI с помощью геометрического построения, иллюстрирующего столкновение частиц двух систем, находящихся в одном сосуде, Максвелл доказывает равенство средней живой силы для всех частиц.

В предложении X поставлена задача «Определить вероятность того, что частица пройдет заданное расстояние до того, как она столкнется с другой частицей». Как и Клаузиус в работе <sup>44</sup>, Максвелл считает эту вероятность равной  $e^{-\alpha x}$ , если  $\alpha dx$  — вероятность частице быть заторженной при прохождении пути  $dx$ . «Среднее расстояние, проходимое каждой частицей до столкновения, равно  $1/\alpha$ ». Для  $\alpha$  Максвелл получает выражение  $\sqrt{2\pi s^2 N}$ , где  $N$  — число частиц в единице объема, а  $s$  — расстояние между центрами частиц в момент столкновения, откуда длина свободного пробега  $l = 1/\alpha = 1/\sqrt{2\pi s^2 N}$  (см. выше, с. 389)

Данная формула несколько отличается значением численного коэффициента от формулы Клаузиуса в силу того, что при выводе Максвелл использовал функцию распределения, тогда как Клаузиус полагал скорости всех молекул одинаковыми.

Хотя основной целью работы <sup>1</sup> не было установление статистических законов, разработка статистических методов кажется Максвеллу также необходимой, так как «этим будет создана важная физическая аналогия, которая может привести к более правильному познанию свойств материи». В октябре 1859 г. Максвелл писал Стоксу, что он намеревался «ввести положение о столкновении упругих шаров независимо от гипотетических предположений относительно газов» (<sup>16</sup>, р. 39).

Несмотря на то, что функция распределения давала возможность принципиально нового подхода к объяснению явлений в газах, первоначально она вызвала малый интерес. Возможно, такая реакция была связана с тем, что распределение скоростей не могло быть экспериментально проверено \*). Статистическое описание, введенное Максвеллом, либо игнорировалось, либо отвергалось как неправильное.

Основная критика применения закона распределения скоростей исходила от Клаузиуса <sup>59</sup>, который считал, что применение сферически-симметричной функции распределения к явлениям переноса неверно. Клаузиус развил собственную теорию, учитывающую дополнительную кинетическую энергию, связанную с движением частиц в направлении градиента температуры, что не было учтено Максвеллом \*\*). Максвелл признал критику Клаузиуса справедливой и хотел изменить функцию распределения, учтя наличие градиента температуры, но сделать это не смог. В архивах Максвелла в Кембридже сохранился черновик этой работы, в которой он пытался учесть направленный характер процессов переноса (подробнее см. статью <sup>22</sup>).

К вопросу о виде функции распределения по скоростям Максвелл возвращается в 1866 г. в работе <sup>2</sup>.

Он пишет: «Единственный случай, в котором я определил вид данной функции,— это тот, когда, благодаря непрерывным столкновениям молекул одного или нескольких родов получается такое распределение скоростей, что число молекул, скорость которых лежит в заданных пределах, остается постоянным. В «Philosophical Magazine» за январь 1860 г. я исследовал этот случай, исходя из предположения, что вероятность молекулы обладать составляющей скорости по оси  $x$ , лежащей в заданных пределах, совершенно не зависит от знания того, что молекула обладает заданной компонентой скорости по оси  $y$ . Поскольку это предположение может казаться не обоснованным, я теперь определяю вид функции иным способом» (<sup>3</sup>, р. 43).

Основу нового доказательства составляет условие равенства числа прямых и обратных процессов для каждого рода столкновений, получившее впоследствии название принципа детального равновесия. Максвелл рассматривает столкновения определенного рода, для которых составляющие скорости двух сталкивающихся молекул и параметры столкновений лежат в определенных пределах. Число таких столкновений в единицу времени Максвелл записывает в виде

$$n_1 n_2 F \, de = f_1(a) f_2(b) (dV)^2 F \, de,$$

где  $n_1 = f_1(a) \, dV$ ,  $n_2 = f_2(b) \, dV$  — числа молекул с массами  $M_1$  и  $M_2$ , для которых составляющие скорости  $a$  и  $b$  (до столкновения) лежат в пределах, соответствующих элементу объема  $dV$  пространства скоростей (после столкновения молекулы имеют скорости  $a'$ ,  $b'$  соответственно),  $de$  зависит от пределов изменения параметров, характеризующих данный род столкновений,  $F$  — функция относительной скорости и угла, характеризующе-

\*) Экспериментальное подтверждение закона распределения Максвелла было получено лишь в 20-х годах нашего века на основе развития вакуумной техники. Об экспериментальных исследованиях распределения скоростей см. <sup>103</sup>.

\*\*) Клаузиус всегда колебался в применении функции распределения. Распределение Максвелла по скоростям он использовал только один раз в 1875 г. в работе <sup>104</sup>.

го изменение направления этой скорости в результате столкновения. Аналогично число столкновений молекул, имеющих скорости до столкновения  $a'$  и  $b'$ , а после столкновения — скорости  $a$ ,  $b$  (т. е. число обратных столкновений по современной терминологии), равно

$$f_1(a') f_2(b') (dV)^2 F' de.$$

$F$  и  $F'$  одинаковым образом зависят только от величины и изменения направления относительной скорости сталкивающихся молекул, поэтому Максвелл полагает, что  $F = F'$ . Он формулирует следующим образом условие стационарности процесса: «Когда число пар молекул, которые изменяют свои скорости  $OA, OB$  на  $OA', OB'$  \*), равно числу пар, которые изменяют скорости  $OA', OB'$  на  $OA, OB$ , тогда будет достигаться окончательное распределение скоростей, которое не будет изменяться последующими столкновениями. Это будет в случае, когда  $f_1(a)f_2(b) = f_1(a')f_2(b')$ » (2, р. 45). Скорости  $a, b$  и  $a', b'$  связаны между собой соотношением

$$M_1 a^2 + M_2 b^2 = M_2 a'^2 + M_2 b'^2.$$

Решая эти уравнения, Максвелл получает:

$$f_1(a) = C_1 e^{-a^2/\beta^2}, \quad f_2(b) = C_2 e^{-b^2/\beta^2}, \quad (10)$$

где  $M_1 \alpha^2 = M_2 \beta^2$ . Константы  $C_1$  и  $C_2$  определяются из условия нормировки

$$\iiint C_1 e^{-\frac{\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2}{\alpha^2}} d\xi d\eta d\zeta = N_1$$

и аналогичного условия для  $C_2$ .

Далее Максвелл пишет: «Поэтому, если распределение скоростей среди  $N_1$  молекул таково, что число молекул, составляющие скоростей которых лежат между  $\xi$  и  $\xi + d\xi$ ,  $\eta$  и  $\eta + d\eta$  и  $\zeta$  и  $\zeta + d\zeta$ , равно

$$dN_1 = \frac{N_1}{\alpha^3 \pi^{3/2}} e^{-\frac{\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2}{\alpha^2}} d\xi d\eta d\zeta,$$

то это распределение скоростей не будет изменяться при последующих обменах скоростями между молекулами при их взаимодействии. Это возможная форма окончательного распределения скоростей. Это также единственная форма, так как если существовали бы другие формы, то обмен скоростями  $OA$  и  $OA'$  не был бы эквивалентным» (2, р. 45). Максвелл подчеркивает, что «это окончательное распределение скоростей достигается только тогда, когда молекулы испытали большое число столкновений» (2, р. 46).

Максвелл отвечает на замечания Клаузиуса относительно возможности применения функции распределения к процессам переноса. «Когда малые элементы объема газа меняют свою форму, будучи сжатыми или растянутыми вдоль некоторых осей, значения среднего квадрата скорости будут различны в различных направлениях. Вероятно, вид функции в этом случае будет

$$f_1(\xi, \eta, \zeta) = \frac{N_1}{\alpha\beta\gamma\pi^{3/2}} e^{-\left(\frac{\xi^2}{\alpha^2} + \frac{\eta^2}{\beta^2} + \frac{\zeta^2}{\gamma^2}\right)},$$

где  $\alpha, \beta, \gamma$  слегка различны. Я, однако, не пытался исследовать точное распределение скоростей в этом случае, поскольку для теории движения газов это не важно.

Когда один газ диффундирует сквозь другой или через газ проводится тепло, распределение скоростей будет различным в положительном и отрицательном направлениях, а не симметричным, как в случае, который мы рассмотрели. Однако в большинстве действительных случаев можно считать отступления от симметрии очень малыми» (2, р. 46).

\*) Максвелл иллюстрирует свои рассуждения чертежом, на котором  $OA = a$ ,  $OB = b$ ,  $OA' = a'$ ,  $OB' = b'$ .

Вычислив средние значения различных величин («основные выводы, которые можно сделать из данного исследования»), Максвелл находит, что среднее значение кинетической энергии молекулы «будет одно и то же в каждой системе. Это очень важный результат в теории газов, и он не зависит от природы взаимодействия молекул как и все другие результаты, относящиеся к окончательному распределению скоростей. Мы покажем, что он приводит к закону газов, известному как закон эквивалентных объемов».

Максвелл хорошо представлял значение полученных им результатов. В упомянутом письме Томсону <sup>49</sup> (см. выше, с. 387) Максвелл пишет: «Когда имеются два или более родов молекул, действующих друг на друга при столкновениях, то средняя кинетическая энергия молекул та же самая, независимо от их массы. Отсюда следует динамическая интерпретация:

1. Закона Гей-Люссака для эквивалентных объемов.

2. Закона Дюлонга — Пти для удельных теплоемкостей. Я претендую на первый номер, но готов делиться в отношении второго номера» (<sup>49</sup>, р. 215).

В 1873 г. Максвелл опубликовал работу «Об окончательном состоянии системы молекул, движущихся под действием сил любого рода» <sup>3</sup>, в которой обобщил результаты своих исследований в работах <sup>1,2</sup> относительно вида функции распределения.

Если идеальный газ находится в замкнутом сосуде, и на него не действуют какие-либо внешние силы, то распределение молекул по скоростям подчиняется найденной Максвеллом функции распределения, а распределение по координатам будет равномерным и постоянным, т. е. среднее число частиц в любом объеме  $\Delta V$  внутри сосуда будет одним и тем же. Но в поле внешних сил, например, в гравитационном поле Земли, среднее число молекул идеального газа в разных частях сосуда уже не будет одинаковым. В этом случае «число молекул данного рода, которые в среднем имеют координаты между  $x$  и  $x + dx$ ,  $y$  и  $y + dy$  и  $z$  и  $z + dz$  и, кроме того, составляющие скоростей между  $\xi$  и  $\xi + d\xi$ ,  $\eta$  и  $\eta + d\eta$  и  $\zeta$  и  $\zeta + d\zeta$ » будут описываться функцией распределения, зависящей от координат и составляющих скорости. При выводе этой функции Максвелл считает, что в результате большого числа столкновений устанавливается стационарное состояние, когда «столько же пар молекул меняют скорости  $v_1$  и  $v_2$  на  $v'_1$  и  $v'_2$  так же, как и  $v'_1$ ,  $v'_2$  на  $v_1$ ,  $v_2$ » (<sup>3</sup>, р. 352). Он также допускает, что одновременно сталкиваются не более двух молекул, столкновение между молекулами происходит мгновенно и скорости сталкивающихся молекул независимы.

Записав число молекул в виде

$$dN = f(x, y, z, \xi, \eta, \zeta) dx dy dz d\xi d\eta d\zeta,$$

Максвелл исследует характер зависимости этого выражения сначала от составляющих скорости, а затем от координат.

Рассматривая распределение молекул данного рода по скоростям, Максвелл, используя примененный в работе <sup>2</sup> способ рассуждения, получает, что

$$f_1(\xi_1, \eta_1, \zeta_1) = C_1 e^{AM_1 v_1^2}, \quad f_2(\xi_2, \eta_2, \zeta_2) = C_2 e^{AM_2 v_2^2}. \quad (11)$$

В этом случае выражения для числа частиц можно записать в виде  $dN = C e^{AM(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)} d\xi d\eta d\zeta dx dy dz$ , где « $C$  — функция  $x, y, z$ , которая может различаться для различных родов молекул, в то время как  $A$  одно и то же для всех родов молекул, хотя оно и может изменяться при переходе от одной точки к другой». Максвелл отмечает, что «результат, касающийся распределения скоростей молекул в данном месте, не зависит от действия конечных сил на молекулы во время их столкновения, так как

эти силы не оказывают действия на скорости в течении бесконечно короткого времени столкновения» (3, р. 353).

Далее Максвелл рассматривает, как изменится число частиц в элементе объема  $dx dy dz$  под действием силы с потенциалом  $\psi$ . В этом случае «изменения  $x, y, z$ , возникающие вследствие движения молекул за время  $\delta t$ , будут  $\delta x = \xi \delta t, \delta y = \eta \delta t, \delta z = \zeta \delta t$ , а изменения  $\xi, \eta, \zeta$  за то же время, зависящие от действия силы, будут

$$\delta \xi = -\frac{\partial \psi}{\partial x} \delta t, \quad \delta \eta = -\frac{\partial \psi}{\partial y} \delta t, \quad \delta \zeta = -\frac{\partial \psi}{\partial z} \delta t.$$

Если положить  $c = \log C$ , то изменение величины  $\log (dN/d\xi d\eta d\zeta dx dy dz) = c + AM (\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)$ , обусловленное изменениями  $\delta x_1, \delta y_1, \delta z_1, \delta \xi_1, \delta \eta_1, \delta \zeta_1$ , равно

$$\begin{aligned} & \left( \xi \frac{dc}{dx} + \eta \frac{dc}{dy} + \zeta \frac{dc}{dz} \right) \delta t - 2AM \left( \xi \frac{d\psi}{dx} + \eta \frac{d\psi}{dy} + \zeta \frac{d\psi}{dz} \right) \delta t + \\ & + M (\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2) \left( \xi \frac{dA}{dx} + \eta \frac{dA}{dy} + \zeta \frac{dA}{dz} \right) \delta t, \end{aligned} \quad (12)$$

и обращается в нуль независимо от значений  $\xi, \eta, \zeta$  «так как число молекул неизменно при их движении». Отсюда

$$\frac{dA}{dx} = 0, \quad \frac{dA}{dy} = 0, \quad \frac{dA}{dz} = 0, \quad \text{т.е.}$$

« $A$  постоянно во всей области, пересекаемой молекулами». Затем, сравнивая первый и второй члены в (12), Максвелл находит

$$c = AM (2\psi + B)$$

и для числа частиц первого рода получает окончательно

$$dN_1 = e^{AM(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2 + 2\psi_1 + B_1)} dx dy dz d\xi d\eta d\zeta, \quad (13)$$

где « $A$  — абсолютная константа, одна и та же для всех родов молекул в сосуде, а  $B_1$  относится только к первому роду молекул». Эти константы могут быть определены через полное число молекул данного рода и полную энергию всех частиц путем интегрирования по шести переменным.

По поводу константы  $A$  Максвелл замечает: «Величина  $A$  существенно отрицательная. Ее значение определяет среднюю кинетическую энергию всех молекул в данном месте, которая равна  $(-3/2)(1/A)$ , и, таким образом, по кинетической теории, определяет также температуру среды в этом месте. Следовательно, поскольку  $A$  в стационарном состоянии системы одно и то же для любой части системы, то отсюда следует, что температура везде одна и та же, какие бы силы ни действовали на молекулы» (3, р. 354).

Максвелл делает вывод, что «распределение каждого различного рода молекул в сосуде определяется силами, которые действуют на них таким же образом, как если бы не было других молекул. Это согласуется с законом Дальтона для смешанных газов» (3, р. 354).

Закон (13) был впервые получен Больцманом. В 1868—1871 гг. Больцман в двух фундаментальных работах «Исследования о равновесии живой силы между движущимися материальными точками»<sup>98</sup> и «О тепловом равновесии между многоатомными молекулами»<sup>105</sup> детально рассмотрел закон распределения Максвелла и обобщил его на более сложные случаи — газ в силовом поле, многоатомный газ. В первой из этих работ Больцман показал, что многоатомный газ, молекулы которого можно рассматривать как системы связанных между собой материальных точек, в равновесном состоянии будет также подчиняться закону распределения Максвелла. Во второй работе Больцман рассмотрел равновесие газа в потенциальном силовом поле и получил в ре-

зультате весьма обстоятельного вывода закон распределения в виде

$$f(v_x, v_y, v_z, x, y, z) dx dy dz dv_x dv_y dv_z = \\ = \alpha e^{-\beta \left[ m \frac{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}{2} + U(x, y, z) \right]} dx dy dz dv_x dv_y dv_z, \quad (14)$$

где  $U(x, y, z)$  — потенциальная энергия молекулы газа в данном силовом поле,  $m$  — ее масса, а  $\beta$  — постоянная. Следует отметить, что рассмотренный выше вывод Максвелла (формулы (13) и (14) отличаются лишь обозначениями) является более простым и ясным.

В 1872 г. Больцман опубликовал работу «Дальнейшее исследование теплового равновесия между молекулами газа»<sup>106</sup>, в которой показал, что в газе, предоставленном самому себе, молекулярные столкновения приводят к максвелловскому распределению скоростей, независимо от начального распределения. Это намного усилило доводы в пользу максвелловского распределения скоростей. В этой же работе Больцман дал первый вариант знаменитой  $H$ -теоремы, ставшей одной из основных теорем статистической механики.

Отметим, однако, что эти работы Больцмана по кинетической теории не оказали на Максвелла сильного влияния, и он продолжал идти своим путем. Можно назвать две причины такого положения. Первая из них, возможно, связана с тем, что Больцман в 1866 г. пытался дать механическое обоснование второго начала термодинамики, в то время как Максвелл с самого начала считал второе начало законом статистическим и относился резко критически к любым попыткам вывести его из каких-либо принципов механики. Вторая причина заключается в различии стилей мышления Максвелла и Больцмана. Максвелл писал Тэту в 1873 г.: «При изучении Больцмана я не был способен его понять. Он не мог понять меня из-за моей краткости, а его длинноты были и есть столь же существенное препятствие для меня»<sup>(17, р. 114)</sup>. Может быть поэтому  $H$ -теорема не разу не упоминается в статьях Максвелла.

В то же время необходимо подчеркнуть, что Максвелл высоко ценил работы Больцмана по кинетической теории газов и относился к Больцману с большим уважением. В 1875 г. в работе «О динамическом доказательстве молекулярного строения тела»<sup>66</sup> Максвелл отмечает большое значение работ Больцмана для дальнейшего развития естествознания: «Теорема Больцмана применима не только для определения скоростей молекул, но и для определения распределения самих молекул в той области пространства, где на них действуют внешние силы. Она говорит нам, что плотность распределения молекул в точке, где потенциальная энергия молекулы есть  $\psi$ , пропорциональна  $e^{-\psi/k\theta}$ , где  $\theta$  — абсолютная температура, а  $k$  — постоянная величина для всех газов. Из этого следует, что если на несколько газов, находящихся в одном сосуде, действует внешняя сила, подобная силе тяготения, то распределение каждого газа такое же, как если бы в сосуде не было никакого другого газа. Этот результат согласуется с законом, принятым Дальтоном, согласно которому атмосферу можно рассматривать как бы состоящей из двух независимых атмосфер — атмосферы кислородной и атмосферы азотной... Другим следствием теории Больцмана является стремление к уравниванию температуры в вертикальном столбе находящегося в покое газа... Но помимо этих выводов, которые были мною получены при помощи менее элегантного метода и опубликованы в 1866 г., теорема Больцмана открывает, по-видимому, путь и в чисто химическую область исследований... Легко увидеть, что этот результат следовало бы применить к теории о соединениях, встречающихся в смеси различных веществ. Но так как я лишь на этой неделе попытался это сделать, то не стану задерживать ваше внимание грубыми вычислениями»<sup>(66, с. 115—116)</sup>.

Весьма существенно, что Максвелл был первым, кто понял статистическую природу второго начала термодинамики. Задолго до появления известной  $H$ -теоремы Больцмана, Максвелл в письме к Тэту в декабре 1867 г. применил своего «демона» для иллюстрации статистической природы второго начала термодинамики<sup>(17, р. 213)</sup>. Максвелл отмечал, что второе начало термодинамики применимо только к системе, состоящей из большого числа молекул, и может нарушаться отдельными молекулами».

В первом издании «Теории теплоты»<sup>7</sup> в 1871 г., говоря о границах действия второго начала термодинамики, Максвелл писал о нем: «... Оно, несомненно, верно, пока мы имеем дело с телами большой массы и не имеем возможности ни различать отдельных молекул в этих массах, ни работать с ними. Но если представить себе существо со столь изощренными способностями, что оно было бы в состоянии следить за каждой отдельной молекулой во всех ее движениях, то подобное существо, если бы его способности при этом были все такими же конечными, как наши, — было бы способно

сделать то, что для нас в настоящее время невозможно. В самом деле, мы видели, что молекулы, находящиеся в сосуде с воздухом при равной всюду температуре, отнюдь не движутся с равными скоростями, хотя средняя скорость для всякой большой, произвольно выбранной, группы молекул почти точно одинакова. Представим себе теперь, что какой-нибудь сосуд разделен на две части *A* и *B* перегородкой с маленьким отверстием в ней. Пусть существо, способное различать отдельные молекулы, попеременно то открывает, то закрывает отверстие таким образом, что только быстрее движущиеся молекулы могут переходить из *A* в *B* и только медленнее движущиеся молекулы, наоборот, из *B* в *A*. Следовательно, такое существо без затраты работы повысит температуру в *B* и понизит ее в *A* вопреки второму началу термодинамики» (7, р. 338).

«Демон» Максвелла явился, по существу, первой важной иллюстрацией различия микро- и макропроцессов. Отметим, что термин «демон», предложенный Томсоном, Максвеллу не понравился — он не хотел пользоваться физическими спекуляциями относительно способа действия этого «демона». Максвелл предлагал использовать термин «valve» (клапан) (27, р. 204). Как подчеркивал Максвелл в письме к Тэту, его целью было «показать, что второе начало термодинамики обладает лишь статистической достоверностью» (17, р. 215).

Все работы Максвелла органически связаны между собой. Дополняя друг друга, они отражают глубину проникновения Максвелла в сущность исследуемых явлений. Так, «демон», с одной стороны, для своих действий нуждается в наличии распределения скоростей молекул, с другой, он делает очевидным наличие функции распределения; далее, рассмотрение явлений переноса также невозможно без функции распределения.

Раньше других распознав качественную специфику микропроцессов, Максвелл занимается активной пропагандой статистического метода. В ряде популярных статей он четко формулирует особенности различных методов исследования состояния сложных систем, отдавая предпочтение статистическому методу, если речь идет об атомах и молекулах.

В рецензии<sup>69</sup> на небольшую книгу Уотсона «Трактат о кинетической теории газов»<sup>71</sup> Максвелл замечает, что имеются два весьма различных метода определения состояния сложных материальных систем. Согласно «строгому динамическому методу» мы можем проследить за каждой частицей на всем протяжении ее пути и применить законы механики во всей их строгости. Однако «применение этого метода к системам, состоящим из большего числа тел, исключено. Поэтому мы используем другой метод, который можно назвать статистическим на основе его аналогии с методами, применяемыми при рассмотрении флуктуаций народонаселения» (69, р. 242). Максвелл следующим образом описывает особенности этого метода: «Мы разделяем нашу систему тел на группы согласно их местоположению, скорости или другому их свойству. Мы обращаем наше внимание не на сами тела, а на число тел, относящихся в любой момент к определенной группе. Это число, разумеется, подвергается изменениям вследствие того, что тела входят в группу или покидают ее. Мы должны исследовать условия, при которых это происходит, и при этом следить за телами согласно динамическому методу. Но как только процесс закончился, т. е. когда тело вошло в группу или оставило ее, мы перестаем следить за телом. Если оно опять появится перед нами, мы будем рассматривать его как новое тело, подобно тому как вертушка на выставке считает входящих посетителей независимо от того, что они делали или будут делать, или от того, проходили ли они через вертушку ранее.

Тела можно группировать по области пространства, по скоростям или другим способом, например, рассматривать пары тел, расстояния между которыми лежат в определенных пределах.

Предметом исследования статистическим методом является вероятное число тел в каждой группе» (69, р. 242).



В работе <sup>5</sup> Максвелл пользуется статистическими методами при рассмотрении вопроса о напряжениях в разреженных газа, возникающих из-за неравенств температур. Он пишет, что рассматриваемая проблема «может быть сформулирована так: определить распределение молекул любого элемента среды, при условии, что скорость движения и температура среды задаются как функции координат и времени. Единственный случай, в котором данная проблема была практически решена, — это случай, когда началось состояние среды, в котором температура везде одинакова и нет токов» (<sup>5</sup>, р. 689), т. е. отсутствует макроскопическое движение среды.

Из решения уравнения Больцмана для такого состояния среды получается сферически-симметричная функция

$$f_1 = A_1 e^{-h(2\psi_1 + \xi_1^2 + \eta_1^2 + \zeta_1^2)}, \quad (15)$$

где  $\psi_1$  — потенциал силы с составляющими  $x, y, z$ ,  $A_1$  — константа, различная для каждого рода молекул, и  $h$  — константа, одинаковая для всех молекул, определяемая из соотношения  $1/2h = R\Theta$  ( $R$  — газовая постоянная,  $\Theta$  — температура).

Максвелл отмечает, что «это полное решение данной проблемы. Оно не зависит от какой-либо гипотезы о способе взаимодействия молекул во время столкновения» (<sup>5</sup>, р. 690).

Для более общего случая, когда в среде имеется неравенство температур, Максвелл для молекул определенного рода полагает

$$dN = N \{1 + F(\xi, \eta, \zeta)\} f_0(\xi, \eta, \zeta) d\xi d\eta d\zeta, \quad (16)$$

где « $F$  рациональная функция от  $\xi, \eta, \zeta$ , о которой мы предполагаем, что она не содержит членов выше кубических, а  $f_0$  — та же функция, что и в уравнении (15)» (<sup>5</sup>, р. 691), т. е. для однородной среды. Соответственно Максвелл выбирает следующую функцию  $F$ :

$$\begin{aligned} F(\xi, \eta, \zeta) = (2h)^{1/2} (\alpha\xi + \beta\eta + \gamma\zeta) + 2h \left( \frac{1}{2} \alpha^2 \xi^2 + \frac{1}{2} \beta^2 \eta^2 + \frac{1}{2} \gamma^2 \zeta^2 + \beta\gamma\eta\zeta + \right. \\ \left. + \gamma\alpha\zeta\xi + \alpha\beta\xi\eta \right) + (2h)^{3/2} \left( \frac{1}{6} \alpha^3 \xi^3 + \frac{1}{6} \beta^3 \eta^3 + \frac{1}{6} \gamma^3 \zeta^3 + \frac{1}{2} \alpha^2 \beta \xi^2 \eta + \frac{1}{2} \alpha^2 \gamma \xi^2 \zeta + \right. \\ \left. + \frac{1}{2} \beta^2 \gamma \eta^2 \zeta + \frac{1}{2} \beta^2 \alpha \eta^2 \xi + \frac{1}{2} \gamma^2 \alpha \zeta^2 \xi + \frac{1}{2} \gamma^2 \beta \zeta^2 \eta + \alpha\beta\gamma\xi\eta\zeta \right), \quad (17) \end{aligned}$$

«где каждая комбинация символов  $\alpha\beta\gamma$  должна рассматриваться как единый независимый символ, а не как произведение отдельных символов» (<sup>5</sup>, р. 693).

При рассмотрении влияния столкновений усреднения производятся с помощью функции типа  $\{1 + F\} f_0$ , где  $F$  считается малой по сравнению с единицей.

Работа <sup>5</sup> еще раз показала эффективность статистического метода при решении различных задач кинетической теории газов. Более общее рассмотрение систем сильно взаимодействующих частиц содержала работа Максвелла «О теореме Больцмана о среднем распределении энергии в системе материальных точек» <sup>6</sup>.

Работа начинается со ссылки на третий раздел статьи Больцмана <sup>98</sup> 1868 г., который «доктор Людвиг Больцман... посвятил общему решению проблемы равновесия кинетической энергии для конечного числа материальных точек». Отмечая, что метод Больцмана «искусен и, насколько я могу судить, удовлетворителен», Максвелл считает, что «задача такой первостепенной важности в науке о молекулах должна быть тщательно исследована и проверена со всех сторон таким образом, чтобы как можно

больше людей были в состоянии проследить за доказательством и знать, на каких предположениях оно базируется» (<sup>6</sup>, р. 713). При этом Максвелл стремится дать наиболее общее решение этой задачи, которое применимо к системе любого рода, лишь бы она удовлетворяла уравнениям динамики: «Я начну со случая, в котором предполагается, что система содержится внутри неподвижного сосуда, а потом рассмотрю случай свободной системы...» (<sup>6</sup>, р. 715).

Максвелл отмечает, что предыдущие исследования в данной области основывались на двух предположениях: что «время, в течение которого частица сталкивается с другими частицами, очень мало по сравнению со временем, в течение которого нет ощутимого взаимодействия между этой частицей и другими частицами» и что «временем, в течение которого частица одновременно находится на расстоянии молекулярного взаимодействия более, чем с одной частицей, можно пренебречь». Эти ограничения «неприменимы в теории равновесия температуры в жидкостях и твердых телах, так как в этих телах частицы никогда не свободны от действия соседних частиц». И хотя в исследованиях Больцмана и Уотсона «трудно, если не невозможно, проследить», где используются эти условия, их присутствие при постановке задачи «не может не оставить в сознании читателя впечатления соответствующего ограничения общности решения» (<sup>6</sup>, р. 713—714).

По мнению Максвелла, «единственным предположением, которое необходимо для прямого доказательства, является допущение того, что система, если она предоставлена самой себе в ее действительном состоянии движения, рано или поздно пройдет через каждую фазу, которая согласуется с уравнением энергии». Эта идея Максвелла имеет прямое отношение к «эргодической гипотезе». Фактически Максвелл предложил «эргодическую гипотезу» для механических систем, имеющих постоянную энергию, но способных взаимодействовать со своим окружением, в частности, со стенками сосуда. Однако он не требовал, чтобы это взаимодействие на микроскопическом уровне было случайной природы.

Для изложения своего доказательства теоремы Максвелл вводит новые понятия: «фаза системы» — как совокупность координат и импульсов системы материальных точек, «степени свободы молекул» (вместо «переменные» у Больцмана). Эти термины используются в современной физике.

Максвелл следующим образом излагает свой метод: «Я обнаружил, что удобно вместо одной системы материальных частиц рассматривать большое число систем, подобных одна другой во всех отношениях за исключением начальных условий движения, которые, по предположению, меняются от системы к системе. Полная энергия одна и та же во всех системах. При статистическом исследовании движения мы ограничим наше внимание *числом* систем, которые в данное время находятся в такой фазе, что определяющие ее переменные лежат в заданных пределах.

Если число систем, находящихся в данной фазе (определенной относительно конфигурации \*) и скорости), не меняется со временем, то говорят, что распределение систем *стационарно*.

Показывается, что если распределение стационарно, то некоторая функция переменных должна быть постоянной для всех фаз, принадлежащих одной и той же траектории. Если траектория проходит через все фазы, согласующиеся с уравнением энергии, эта функция должна быть постоянной для всех этих фаз. Однако если имеются фазы, согласующиеся с уравнением энергии, но не принадлежащие одной и той же траектории, то для таких фаз значения функции могут быть различными.

В состоянии мы или нет доказать, что постоянство данной функции есть необходимое условие стационарного распределения, очевидно, что если эта функция первоначально постоянна для всех фаз, согласующихся с уравнением энергии, то она будет оставаться таковой и во время движения. Следовательно, это одно, если не единственное, из решений задачи стационарного распределения...

Из теоремы следует, что в окончательном состоянии системы средние кинетические энергии двух заданных частей этой системы должны быть пропорциональны числу

\*) Под конфигурацией Максвелл имеет в виду следующее: «Когда материальная система рассматривается с точки зрения относительного положения ее частей, то совокупность относительных положений называется конфигурацией системы. Знание конфигурации в данный момент включает в себя знание положения каждой точки системы относительно каждой другой точки в этот момент» (<sup>6</sup>, с. 2).

степеней свободы этих частей. Это, следовательно, должно быть условием равенства температуры двух частей системы.

Таким образом, при данной температуре полная кинетическая энергия материальной системы должна быть произведением числа степеней свободы этой системы на постоянную, которая одинакова для всех веществ при этой температуре, и фактически является температурой в термодинамической шкале, умноженной на абсолютную константу.

Поэтому если температура увеличивается на единицу, кинетическая энергия возрастает на произведение числа степеней свободы и абсолютной постоянной»<sup>6</sup>, p. 715—716).

Если Больцман определяет вероятность системы в фазе как отношение рассматриваемого отрезка времени ко всему времени движения, предполагая последнее очень большим, Максвелл считает, что «существует множество систем с подобными свойствами». Каждая из таких систем определяет совокупностью значений  $n$  координат и  $n - 1$  импульсов, причем величина общей энергии  $E$  одинакова во всех системах. Максвелл рассматривает «число систем, которые в данное мгновение находятся в фазе  $(a_1, b)$  \*). Движение каждой системы, разумеется, независимо от других». Пусть  $N$  — общее число систем и  $N(a_1, b, t)$  — число систем, находящихся в момент времени  $t$  в фазе  $(a_1, b)$ . «Цель статистического метода выразить  $N(a, b, t)$  как функцию от  $N$ , от координат и импульсов в их пределах, и от  $t$ ». Полагая  $N(a_1, b, t) = N f(a_2 \dots a_n, b_1 \dots b_n, t) da_2 \dots da_n db_1 \dots db_n$ , Максвелл рассматривает движение систем от некоторого начального момента  $t'$  до момента  $t$  и получает соотношения

$$f(a_2 \dots t) = C(b_1)^{-1}, N(a_1, b, t) = NC(b_1)^{-1} da_2 \dots db_n,$$

где  $C$  постоянно для всех фаз того же самого движения. «Если принять, что начальное распределение систем по различным фазам таково, что  $C$  постоянно для всех фаз, согласующихся с уравнением энергии, и равно нулю для всех фаз, которые согласно этому уравнению невозможны, то закон распределения не зависит от времени и  $C$  является абсолютной константой»<sup>6</sup>, p. 722).

Отметим, что статистические характеристики системы Максвелл находит с помощью ее динамических характеристик, полученных им из общих уравнений динамики и уравнения энергии. В данном случае для вывода вида функции распределения Максвелл использовал полученное из динамических соображений уравнение  $dq'_1 \dots dq'_n dp'_2 \dots dp'_n \frac{1}{q'_1} = dq_1 \dots dq_n dp_2 \dots dp_n \frac{1}{q_1}$ , справедливое для систем с постоянной энергией для моментов времени  $t'$  и  $t$ .

Для общего случая, когда « $N(b)$  обозначает число систем, для которых  $q_1$  заключается между  $b_1$  и  $b_1 + db_1$  и т. д., и  $q_n$  между  $b_n$  и  $b_n + db_n$ , а импульсы не ограничиваются ничем, кроме уравнения энергии», можно найти  $N(b)$  интегрированием  $N(a_1, b, t) = N(a_1, b)$  по  $a_2, \dots, a_n$ , что сводится к вычислению

$$\iiint \dots \int C(b_1)^{-1} da_2 \dots da_n.$$

Для упрощения интегрирования Максвелл предполагает, что переменные преобразованы так, что кинетическая энергия  $T$  выражается как сумма квадратов импульсов с коэффициентами, которые являются функциями только координат.

\*) Система будет в фазе  $(a_1, b_1)$  для любого значения координат  $q$  и импульсов  $p$ , если  $q_1$  лежит между  $b_1$  и  $b_1 + db_1$ ,  $q_2$  — между  $b_2$  и  $b_2 + db_2$  и т. д.,  $p_2$  — между  $a_2$  и  $a_2 + da_2$  и т. д. Пределы для  $p_1$  не определены, так как значение  $p_1$  зависит от других переменных.

Учитывая динамическое соотношение  $b_1 = dT/da_1$ , Максвелл находит, что «число систем данной конфигурации является функцией кинетической энергии, соответствующей этой конфигурации»<sup>(6, р. 724)</sup>. Для системы, состоящей из  $n'$  материальных точек с массами  $m_1 \dots m_{n'}$ , число степеней свободы системы  $n = 3n'$ , и Максвелл окончательно получает

$$N(b) = NC \cdot \frac{(\Gamma(1/2))^{3n'}}{\Gamma(3n'/2)} (m_1 \dots m_{n'})^{3/2} (2E - 2V)^{\frac{3n'-2}{2}} db_1 \dots db_{n'},$$

где  $V$  — потенциальная энергия и входят  $\Gamma$ -функции от  $1/2$  и  $3n'/2$ .

Для системы, состоящей из двух частей, Максвелл получает результат, что «когда две части системы имеют одинаковую температуру, средняя кинетическая энергия, соответствующая каждой из переменных, принадлежащих этим частям, должна быть одинаковой»<sup>(6, р. 727)</sup>.

Если применить данную теорию к газам, где «части системы в значительной степени независимы друг от друга» и средние значения потенциальной энергии этих частей «могут рассматриваться как постоянные», то «переменная часть экспоненциальной функции сведется к  $e^{-W/2K} \dots$ . Мы можем интерпретировать этот результат как утверждение, что плотность определенного рода газа в данной точке обратно пропорциональна экспоненциальной функции, показатель которой равен половине потенциальной энергии отдельной молекулы газа в этой точке  $[W]$ , разделенной на среднюю кинетическую энергию  $[K]$ , соответствующую одной степени свободы системы»<sup>(6, р. 729)</sup>.

Рассмотренная работа Максвелла явилась важным этапом на пути создания статистической механики в той обобщенной форме, которую ей впоследствии придал Гиббс.

### 5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Работы Максвелла, рассмотренные в предыдущих разделах, положили начало ряду направлений исследований. Многие идеи, высказанные в данных работах (прежде всего в четырех основных статьях<sup>1,2,5,6</sup>) получили широкое развитие; некоторые из них стали настолько привычными, что обычно забывают о Максвелле как об их родоначальнике. Это относится к способу рассмотрения бинарных столкновений частиц, к принципу детального равновесия, к понятию времени релаксации.

На статьи Максвелла 1859 г.<sup>1</sup> и особенно 1866 г.<sup>2</sup> непосредственно опирался Больцман в работах 1868—1872 гг.<sup>(98,105,106 и других)</sup>, когда он начинал свои исследования по статистической физике, в последующих статьях, в широко известных лекциях по теории газов<sup>60</sup>. В предисловии<sup>107</sup> к переводу этих лекций на английский язык Бруш совершенно правильно пишет: «Основы современной теории переноса были заложены Максвеллом в его замечательной статье 1866 г.; по существу, данный метод использовал Больцман, чтобы сделать свои открытия, и его он изложил в данной книге». Выведенное Больцманом в 1872 г. уравнение переноса для функции распределения по скоростям, приведшее его к формулировке  $H$ -теоремы, является частным случаем общих кинетических уравнений Максвелла для переноса величины  $Q$ , являющейся функцией составляющих скорости (см. с. 397). Вывод закона распределения по скоростям, основанный на рассмотрении прямых и обратных столкновений, Больцман в своих лекциях называет «Максвелловским доказательством закона распределения скоростей»<sup>(60, с. 38)</sup>. Больцман особенно восхищался тем, как Максвелл упростил решение задач переноса в статье<sup>2</sup>, положив  $n = 5$  для сил отталкивания, обратно пропорциональных  $r^n$  (см. с. 397). Широко известна восторженная оценка этого способа Больцманом, сделанная в 1887 г.

в речи, посвященной Кирхгофу (<sup>108</sup>, с. 50). Гл. III первой части лекций <sup>60</sup> носит название «Молекулы отталкиваются с силой, обратно пропорциональной пятой степени расстояния» (такие молекулы часто называют максвелловскими). Отметим, что в той же главе III Больцман применяет математический метод преобразования сферических функций, предложенный Максвеллом в 1879 г. в статье <sup>5</sup> (в добавлениях к основному тексту), и что в главе II второй части лекций («Физический смысл теории Ван-дер-Ваальса») Больцман рассматривает, следуя статье Максвелла 1875 г. <sup>66</sup>, изотерму Ван-дер-Ваальса (равенство площадей, отсекаемых горизонтальным отрезком, см. рис. 3, с. 401). В связи с разбором теоремы Ливуилля Больцман ссылается на статью Максвелла <sup>6</sup> (<sup>60</sup>, с. 340), которую он высоко оценивал. Еще в 1881 г. Больцман написал подробный реферат <sup>109</sup> об этой работе. Он опубликовал его на немецком языке и послал в «Philosophical Magazine» с сопроводительным письмом, в котором писал: «Насколько я знаю, эта прекрасная статья Максвелла не была перепечатана в вашем журнале, поэтому, возможно, для ваших читателей будет небезынтересным, чтобы появились какие-нибудь заметки о ней, хотя бы краткие...» (<sup>109</sup>, р. 299). Как известно, развитием идей Больцмана и идей Максвелла в статье <sup>6</sup> явилась статистическая механика Гиббса.

С разработкой Максвеллом статистических методов были связаны и его идеи о статистической природе второго начала термодинамики. Среди них была и идея «демона» (см. выше, с. 399 и 411), которую в дальнейшем, в XX веке, рассматривало не одно поколение физиков. Смолуховский <sup>110</sup> первый отметил возможное влияние броуновского движения на дверцу, которое привело бы к ее случайному открыванию и закрыванию и нарушило бы действие всей системы. Это имело бы решающее влияние на любое автоматическое устройство, вроде пружинного клапана, и полностью исключило бы возможность продолжительного действия такого устройства. Сцилард впервые показал в 1929 г. <sup>111</sup>, что демон воздействует на информацию о деталях движения газа и фактически превращает информацию в отрицательную энтропию (негэнтропию). Слэтер <sup>112</sup> поставил вопрос о том, какую роль в проблеме демона может играть принцип неопределенности. По существу, мы здесь имеем дело, как подчеркивает Бриллюэн в книге «Наука и теория информации» <sup>113</sup> (в главе «Демон Максвелла и негэнтропийный принцип информации»), с гораздо более фундаментальным вопросом: «Может ли демон действительно видеть отдельные молекулы?» (<sup>113</sup>, с. 215). Бриллюэн дает разъяснение получающегося парадокса с точки зрения теории информации. Действие демона он рассматривает как преобразование информации в негэнтропию.

Отметим, что «информационный» подход к вопросам статистической природы второго начала наметился уже у самого Максвелла. В связи с рассмотрением смешения двух одинаковых и двух разных газов (парадокс Гиббса; см. выше, с. 402) Максвелл писал в 1875 г. в самом конце статьи <sup>81</sup>: «Диссипированная энергия — это энергия, которую мы не можем захватить и направить по своему усмотрению; такова энергия беспорядочного движения, которое мы называем теплотой. А беспорядок... свойство материальных объектов не самих по себе, а только в связи с воспринимающим их разумом» (<sup>81</sup>, р. 646).

В 1877 г., рассматривая статистическую природу второго начала (в конце рецензии <sup>71</sup> на книгу Тэта «Термодинамика» <sup>72</sup>), Максвелл разбирает и вопросы о флуктуациях (по современной терминологии). Он пишет, что второе начало термодинамики является «статистической, а не математической истиной», так как эта истина «зависит от того факта, что тела, с которыми мы имеем дело, состоят из миллионов молекул и что мы никогда не можем захватить отдельную молекулу» (<sup>71</sup>, р. 670). Далее Максвелл ссылается на расчеты Томсона <sup>114</sup>, который «показал, как рассчитать вероятность того, что за заданное время произойдет заданное по величине отклонение от наиболее вероятного распределения конечного числа молекул двух родов в сосуде, и дал численный пример для частного случая диффузии газов». Максвелл подчеркивает, что для «конечного числа молекул, даже если система, к которой они принадлежат, содержит их бесконечное число, средние свойства этой группы, хотя и варьируются меньше, чем свойства отдельной молекулы, но все же то и дело очень сильно отклоняются от теоретического среднего для всей системы, так как образующие группу молекулы в их индивидуальном поведении не подчиняются законам, которые определяют поведение средней молекулы». Максвелл делает выводы, что «второе начало термодинамики непрерывно нарушается, и притом в значительной степени, для любой достаточно малой группы молекул, принадлежащих реальному телу», что с увеличением числа молекул в группе «отклонения от среднего в целом становятся все меньше и менее частыми»

и что для заметной части тела (т. е. части макроскопических размеров) «вероятность измеримого отклонения от среднего, случающегося за конечное число лет, становится столь малой, что может рассматриваться как практическая невозможность». Такой расчет, пишет Максвелл, «относится, разумеется, к молекулярной теории, а не к чистой термодинамике», и показывает, что «истинность второго начала» соответствует «высокой вероятности», а не «абсолютной достоверности». Наконец, Максвелл отмечает невозможность «вывести второе начало из числа динамических принципов, подобных принципу Гамильтона, и без введения какого-либо элемента вероятности».

Как известно, статистическая природа таких молекулярных явлений, как флуктуации, и границы применимости второго начала были впоследствии подробно рассмотрены теоретически, в частности, Смолуховским (см. <sup>115</sup>, <sup>116</sup>).

Весьма существенно, что работы Максвелла стали исходными для развития теории переноса в XX веке.

В 1905 г. Ланжевэн, применив метод, развитый в работе Максвелла 1866 г. <sup>2</sup>, в статье «Об одной фундаментальной формуле кинетической теории» <sup>117</sup> решил «задачу о диффузии одного газа в другой, при любом типе взаимодействия между этими газами» (<sup>117</sup>, с. 299). Полученный Ланжевэном результат в частном случае максвелловских молекул (силы отталкивания, обратно пропорциональные  $r^5$ ) совпадает с результатом Максвелла. Для коэффициента диффузии в «случае упругих столкновений» (для модели совершенно упругих шаров) Ланжевэн нашел формулу, о которой он пишет: «Совершенно аналогичную формулу можно вывести из результатов, полученных Максвеллом». Ланжевэн ссылается на статью 1859 г. <sup>1</sup>, в которой Максвелл «впервые, в виде дополнения к чисто статистическим рассуждениям метода свободных пробегов, вводит динамические условия столкновений между шарами» (<sup>117</sup>, с. 317).

Важные новые результаты по теории переноса в газах были получены, начиная с 1911 г., независимо работавшими Чепменом и Энскогом. Чепмен опубликовал свою первую работу в 1912 г. <sup>118</sup>. Он рассмотрел в ней первое приближение к полной теории переноса, основываясь на уравнениях переноса Максвелла.

Много лет спустя (в 1961 г.) Чепмен писал Брушу о начале своих работ: «Летом 1910 г., после сдачи моего последнего математического экзамена в Кембриджском университете, я попросил Лармора предложить мне для исследований тему по прикладной математике. Лармор привлек мое внимание к работам Кнудсена и Смолуховского, и я несколько развил их результаты. Но я нашел статьи Максвелла [<sup>2</sup>, <sup>5</sup> в «Phil. Mag.»] и не знал, как много математиков старались обобщить его результаты. И с юношеской смелостью незнания я сделал попытку решить задачу, которую Лармор, несомненно, нашел бы неподходящим предложить такому новичку. Представляется, что иногда полезно знать не слишком много» (см. <sup>24</sup>, Book 2, p. 455, note 12).

В 1911 г. Энског опубликовал работу <sup>119</sup>, в которой также рассмотрел первое приближение к полной теории переноса для одного газа, исходя из метода, предложенного Больцманом (развивавшем, как мы видели выше, метод, который Максвелл дал в работе <sup>2</sup>). Затем в 1912 г. Энског исследовал случай смеси двух газов <sup>120</sup> и установил, что в общем случае немаксвелловских молекул ( $n \neq 5$ ) в смеси газов должно наблюдаться явление термической диффузии (диффузии, обусловленной температурным градиентом). К тому же выводу впоследствии, в 1917 г., пришел и Чепмен. Необходимо подчеркнуть, что для максвелловских молекул ( $n = 5$ ) температурный градиент не приводит к диффузии (благодаря компенсации двух эффектов), и поэтому Максвелл не заметил возможности термической диффузии.

В дальнейшем теорию неоднородных газов продолжали развивать Чепмен и Энског. Следует отметить также работу Леннард-Джонса 1923 г. <sup>121</sup>. В 1939 г. Чепмен и Каулинг опубликовали фундаментальную монографию по теории неоднородных газов <sup>122</sup>, в которой была отражена совокупность исследований Чепмена и Энскога (причем была принята в основном трактовка Энскога). Отметим, что в монографии имеется исто-

рический обзор со списком литературы; в этом обзоре подчеркнута основополагающая роль работ Максвелла <sup>2,5</sup>.

В 1956 г. появилась статья (в двух частях) <sup>123,124</sup> Иккенберри и Трусделла, в которой они, основываясь на работе Максвелла <sup>5</sup>, развили эффективный метод (метод «дифференциальной итерации») для решения задач переноса. При помощи этого метода решение ряда задач производится проще, чем методами Чэпмена и Энскога.

Статья называется «О давлении и потоке энергии в газе согласно кинетической теории Максвелла», а в конце второй части после выражения благодарностей Трусделл пишет: «Является уместным, чтобы это выражение благодарностей закончилось отдачей должного великолепному гению Максвелла. Те идеи в данной статье, которые не являются совершенно новыми, идут от чтения и перечитывания двух больших аналитических исследований Максвелла (1867 г., 1879 г.) <sup>+</sup>». В самом деле, по духу эта статья оставляет без внимания все развитие кинетической теории с 1879 г. и обращается в прошлое, как к источнику, к тому, что нам оставил Максвелл, и черпает отсюда вдохновение» (<sup>124</sup>, р. 120). Мы видим пример того, как идеи Максвелла оплодотворяют исследования более чем через три четверти века после его смерти.

Важными проблемами, которые очень интересовали Максвелла, были проблемы природы молекул, межатомных и межмолекулярных сил. В своих статьях и речах Максвелл уделял этим вопросам большое внимание. Коулсон в обзоре 1962 г. «Межатомные силы — от Максвелла до Шрёдингера» <sup>125</sup> подчеркивает большую роль работ Максвелла на ранней стадии решения проблем этих сил и пишет: «В вопросе о межатомных силах Максвелл достиг почти пределов того, что он мог бы сделать. Для того чтобы дальнейший прогресс был возможен, понадобилась квантовая теория с ее многими следствиями». Коулсон перечисляет проблемы, выдвинутые Максвеллом: первую — что такое молекула и какого рода агрегат атомов она собой представляет; вторую — каково происхождение межатомных и межмолекулярных сил; третью — почему все атомы и молекулы данного рода тождественны; четвертую — как образуются молекулы.

Мы кратко рассмотрели ряд важных направлений исследований, восходящих к Максвеллу, и видим, как велик вклад, внесенный Максвеллом в развитие молекулярной физики и статистических методов. Этот вклад сравним с его вкладом в электродинамику. Уместно вспомнить оценку научных трудов Максвелла Рэлеем еще в 1890 г. Рэлей писал в статье <sup>58</sup> о работах Максвелла по электромагнетизму: «Можно не сомневаться, что последующие поколения будут рассматривать как высшее достижение в этой области его электромагнитную теорию света, благодаря которой оптика становится разделом электричества». А затем Рэлей говорит о работах Максвелла по кинетической теории газов: «лишь немного менее важным, если вообще менее важным, чем его труды по электричеству, было участие Максвелла в развитии динамической теории газов...». Сейчас, в конце XX века, нам еще лучше виден грандиозный вклад Максвелла в развитие физики (см., например, <sup>126</sup>).

Белорусский государственный университет  
им. В. И. Ленина  
Институт философии АН БССР

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Maxwell J. C. Illustrations of the Dynamical Theory of Gases.— Rept. Brit. Assoc. Adv. Sci., 1859, v. 29, p. 9; Phil. Mag., 1860, v. 19, p. 19; v. 20, p. 21, 33 (также <sup>9</sup>, v. 1, p. 377—409; пер. в кн. Основатели кинетической теории материи.— М.; Л.: ОНТИ, 1937.—С. 185—220).

\*) В примечании + говорится: «Я подозреваю, что если заметки и неопубликованные расчеты Максвелла сохранились, они могут содержать многое, представляющее ценность».

2. Maxwell J. C. On the Dynamical Theory of Gases.— Phil. Trans. Roy. Soc., 1867, v. 157, p. 49; Phil. Mag., 1866, v. 32, p. 390; 1868, v. 35, p. 129, 185 (также<sup>9</sup>, v. II, p. 26—78).
3. Maxwell J. C. On a Final State of a System of Molecules in Motion Subject to Forces of Any Kind.— Nature, 1873, v. 8, p. 537 (также<sup>9</sup>, v. II, p. 351—354).
4. Maxwell J. C. On Loschmidt's Experiments on Diffusion in Relation to the Kinetic Theory of Gases.— Nature, 1873, v. 8, p. 298 (также<sup>9</sup>, v. II, p. 343—350).
5. Maxwell J. C. On Stresses in Rarified Gases Arising from Inequalities of Temperature.— Phil. Trans. Roy. Soc., 1880, v. 170, p. 214 (также<sup>9</sup>, v. II, p. 681—712).
6. Maxwell J. C. On Boltzmann's Theorem on the Average Distribution of Energy in a System of Material Points.— Trans. Cambr. Phil. Soc., 1879, v. 12, p. 547 (также<sup>9</sup>, v. II, p. 713—741).
7. Maxwell J. C. Theory of Heat.— Lnd: Longmans, Green and Co., 1st ed., 1871; 2nd and 3rd ed., 1872; 4th ed., 1875; 5th ed., 1877; new edition with corrections and additions by Lord Rayleigh, 1891. (пер.: Максвелл К. Теория теплоты/Пер. с 7-го англ. издания.— Киев: изд. ред. «Вестника оп. физики и эл. матем.», 1888).
8. Maxwell J. C. Matter and Motion.— Lnd., 1873 (пер.: Максвелл К. Материя и движение.— М.: ГИЗ, 1924).
9. The Scientific Papers of James Clerk Maxwell. V. I, II. Cambridge: Cambr. Univ. Press, 1891 (перепечатка: Paris: Hermann, 1927; N. Y.: Dover, 1952, 1965).
10. Максвелл Дж. К. Статьи и речи.— М.: Наука, 1968.
11. Campbell L., Garnett W. The Life of James Clerk Maxwell.— Lnd., 1st. ed., 1882; 2nd ed., 1884.
12. Everitt C. W. F. Maxwell James Clerk.— Dictionary of Scientific Biography. V. IX.—N.Y.: Charles Scribner's Sons, 1974. —P. 198—230.
13. Джонс Р. В. Джеймс Клерк Максвелл.— Вопр. ист. естеств. и техн., 1980, т. 1. № 1, с. 83.
14. Карцев В. П. Максвелл.— 2-е изд., исправ.— М.: Молодая гвардия, 1976.
15. Карцев В. П. Максвелл и чувственный образ физического мира.— Вопросы ист. естеств. и техн., 1980, т. 1, № 1, с. 95.
16. Memoir and Scientific Correspondence of the Late Sir George Gabriel Stokes. V.II.— Cambridge: Cambr. Univ. Press, 1909.
17. Knott C. G. Life and Scientific Work of Peter Guthrie Tait.— Cambridge: Cambr. Univ. Press, 1911.
18. Brush S. G. The Development of the Kinetic Theory of Gases. IV: Maxwell.— Ann. Sci., 1958, v. 14, p. 243. (пер. в<sup>10</sup>, с 288: Бруш С. Дж. Развитие кинетической теории газов (Максвелл)).
19. Brush S. G., Everitt C. W. F. Maxwell, Osborne Reynolds and the Radiometer.— Hist. Stud. Phys., Sci., 1969, v. 1, p. 105.
20. Brush S. G. James Clerk Maxwell and the Kinetic Theory of Gases: A Review Based on Recent Historical Studies.— Am. J. Phys., 1971, v. 39, p. 631.
21. Garber E. W. James Clerk Maxwell and Thermodynamics.— Am. J. Phys., 1969, v. 37, p. 146.
22. Garber E. W. Clausius and Maxwell's Kinetic Theory of Gases.— Hist. Stud. Phys. Sci., 1970, v. 2, p. 299.
23. Garber E. W. Aspects of the Introduction of Probability into Physics.— Centaurus, 1972, v. 17, p. 11.
24. Brush S. G. The Kind of Motion we call Heat: A History of Kinetic Theory of Gases in the 19th Century. Book 1. Physics and the Atomists. Book 2. Statistical Physics and Irreversible Processes.— Amsterdam; New York; Oxford: North-Holland, 1976.
25. Brush S. G. Kinetic Theory. V. I—III.— Oxford: Pergamon Press, 1965—1972.
26. Klein M. J. Maxwell, His Demon, and the Second Law of Thermodynamics.— Am. Scientists, 1970, v. 58, p. 84.
27. Heimann P. M. Molecular Forces Statistical Representation and Maxwell's «Demon».— Stud. Hist. Phil. Sci., 1970, v. 1, p. 189.
28. Спасский Б. И. История физики. Ч. II.— 2-е изд., перераб. и доп.— М.: Высшая школа, 1977.
29. Кудрявцев П. С. История физики. Т. I, II.— М.: Учпедгиз, 1956.
30. Кудрявцев П. С. Курс истории физики.— М.: Просвещение, 1974.
31. Дорфман Я. Г. Всемирная история физики с начала XIX до середины XX века.— М.: Наука, 1979.
32. Розенбергер Ф. История физики. Ч. III, вып. 2.— М.; Л.: ОНТИ, 1936.
33. Лёоцци М. История физики.— М.: Мир, 1970.
34. Гельфер Я. М. История и методология термодинамики и статистической физики. Т. 1.— М.: Высшая школа, 1969.
35. Bernoulli D. Hydrodynamica, sive de viribus et motibus fluidorum commentarii.— Strasbourg: 1738 (Sectio decima. De affectionibus atque motibus fluidorum elasticorum, praesepue autem aeris; пер. в кн. Бернулли Даниил. Гидроди-



- намика или записки о силах и движении в жидкости.— Л.: Изд-во АН СССР, 1959.—С. 282—341.)
36. H e r a p a t h J. A Mathematical Inquiry into the Causes, Laws, and Principal Phenomena of Heat, Gases, Gravitation, etc.— Ann., Phil., 1921, v. 1, p. 273, 340, 401.
  37. H e r a p a t h J. Tables of Temperature, and a Mathematical Development of the Causes and Laws of Phenomena which have adduced in Support of Hypothesis of «Calorific Capacity», «Latent Heat», etc.— Ann. Phil., 1821, v. 2, p. 50, 84, 201, 257, 363, 435.
  38. H e r a p a t h J. Mathematical Physics, V. I, II.— Lnd.: Whittaker and Co., 1847.
  39. M a x w e l l J. C., Molecules.— Nature, 1873, v. 8, p. 437 (также <sup>9</sup>, v. II, p. 361—378; пер. в книге <sup>9</sup>, с. 71—90).
  40. J o u l e J. P. Some Remarks on Heat, and the Constitution of Elastic Fluids.— Mem. Manch. Liter. and Phil. Soc., 1851, v. 9, p. 107; Phil. Mag., 1857, v. 14, p. 211 (пер. в кн. Основатели кинетической теории материи.— М.; Л.: ОНТИ, 1937.— С. 31—38).
  41. K r ö n i g A. K. Grundzüge einer Theorie der Gase.— Ann. d. Phys., 1856, Bd. 99, S. 315.
  42. C l a u s i u s R. Ueber die Art der Bewegung, welche wir Wärme nennen.— Ann. d. Phys., 1857, Bd. 100, S. 353; Phil. Mag., 1857, v. 14, p. 108.
  43. B a y s-B a l l o t C. H. D. Ueber die Art von Bewegung, welche wir Wärme and Electricitat nennen.— Ann. d. Phys., 1858, Bd. 103, S. 240.
  44. C l a u s i u s R. Ueber die mittlere Länge der Wege, welche bei Molecularbewegung gasförmigen Körper von den einzelnen Molecülen zurückgelegt werden, nebst einigen anderen Bemerkungen über die mechanischen Wärmetheorie.— Ann. d. Phys., 1858, Bd. 105, S. 239; Phil. Mag., 1859, v. 17, p. 81.
  45. L a p l a c e P. S. de. Théorie analytique des Probabilités.— Paris: ed. 1, 1812, ed. 2, 1814, ed. 3, 1820.
  46. M i l l J. S. A System of Logic. V. 1, 2.—Lnd., 1843.
  47. Q u e t e l e t A. Letters Addressed to H. R. H. the Grand Duke of Saxe-Coburg and Gotha on the Theory of Probabilities as Applied to the Moral and Political Sciences.— Lnd., 1849.
  48. C l a u s i u s R. Ueber die Natur derjenigen Bestandtheile der Erdatmosphäre, durch welche Lichtreflexion an derselben bewirkt wird.— Ann. d. Phys., 1849, Bd. 76, S. 161.
  49. B e r n s t e i n H. T. J. Clerk Maxwell on the Kinetic Theory of Gases.— Isis, 1963, v. 54, p. 206.
  50. C l a u s i u s R. On the Dynamical Theory of Gases.— Phil. Mag., 1860, v. 19, p. 434.
  51. C l a u s i u s R. Sur les dimensions des molecules et leurs distances relatives.— Lumière Electrique, 1885, t. 17, p. 241.
  52. S t o k e s G. G. On the Effect of the Internal Friction of Fluids on the Motion of Pendulums.— Proc. Cambr. Phil. Soc., 1850, v. 9.
  53. G r a h a m T. On the Laws of the Diffusion of Gases.— Phil. Mag., 1833, v. 2, p. 175, 269, 351.
  54. M a x w e l l J. C. On the Results of Bernoulli's Theory of Gases as Applied to their Internal Friction, their Diffusion, and their Conductivity for Heat.— Rept. Brit. Assoc. Adv. Sci., 1861, v. 30, p. 15.
  55. James Clerk Maxwell's Inaugural Lecture at King's College, London 1860.— Am. J. Phys., 1979, v. 47, p. 928 (перевод в данном номере УФН, с. 371).
  56. M a x w e l l J. C. The Bakerian Lecture — On the Viscosity or Internal Friction of Air and other Gases.— Phil. Trans. Roy. Soc., 1865, v. 156, p. 249. (также <sup>9</sup>, v. II, p. 1—25).
  57. M e y e r O. E. Ueber die innere Reibung der Gase.— Ann. d. Phys., 1865, Bd. 125, S. 177, 401, 564.
  58. Lord R a y l e i g h. The Scientific Papers of James Clerk Maxwell. — Nature, 1890, v. 43, p. 26.
  59. C l a u s i u s R. Ueber Wärmeleitung gasförmiger Körper.— Ann. d. Phys., 1862, Bd. 115, S. 1; Phil. Mag., 1862, v. 23, p. 417, 512.
  60. B o l t z m a n n L., Vorlesungen über Gastheorie.— Leipzig: J. A. Barth, I Theil. 1896; II Theil, 1898 (пер.: Больцман Л. Лекции по теории газов/Пер. с нем. под ред. Б. И. Давыдова.— М.: ГИТТЛ, 1953).
  61. S t o k e s G. G. On the Friction of Fluids in Motion and the Equilibrium and Motion of Elastic Solids.— Phil. Trans. Cambr. Soc., 1849, v. 8, p. 297.
  62. G r a h a m T. On the Motion of Gases.— Phil. Trans. Roy. Soc., 1846, v. 136, p. 573; 1849, v. 139, p. 349.
  63. M a x w e l l J. C. Address to the Mathematical and Physical Sections of the British Association, 1870 (также <sup>9</sup>, v. II, p. 215—229; пер. в <sup>10</sup>, с. 3—19).

64. Maxwell J. C. *Introductory Lecture on Experimental Physics*, 1871.—(также <sup>9</sup>, v. II, p. 241—255; пер. в <sup>10</sup>, с. 20—36).
65. Tait P. G. *Clerk-Maxwell Scientific Work*.— *Nature*, 1880, v. 21, p. 317.
66. Maxwell J. C. *On the Dynamical Evidence of the Molecular Constitution of Bodies*.— *Nature*, 1875, v. 11, p. 357, 374 (также <sup>9</sup>, v. II, p. 418—438; пер. в <sup>10</sup>, с. 98—120).
67. Maxwell J. C. *Atom*.— *Encycl. Britt.*, v. 3, p. 36, 1875 (также <sup>9</sup>, v. II, p. 445—484; пер. в <sup>10</sup>, с. 121—165).
68. Maxwell J. C. *Constitution of Bodies*.— *Encycl. Britt.*, 1877, v. 5, p. 310 (также <sup>9</sup>, v. II, p. 616—624; пер. в <sup>10</sup>, с. 182—192).
69. Maxwell J. C. *The Kinetic Theory of Gases*.— *Nature*, 1877, v. 16, p. 242.
70. Maxwell J. C. *Tait's «Thermodynamics»*.— *Nature*, 1877, v. 17, p. 257, 278 (также <sup>9</sup>, v. II, p. 660—679).
71. Watson H. W. *A Treatise on the Kinetic Theory of Gases*.— Oxford: Clarendon Press, 1876.
72. Tait P. G. *Thermodynamics*.— Edinburgh: 2nd ed., 1877.
73. Loschmidt J. *Experimentale Untersuchungen über die Diffusion von Gasen ohne poröse Scheidewände*.— *Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien*, 1870, Bd. 61, S. 367.
74. Loschmidt J. *Zur Grösse der Luftmoleculé*.— *Ibid.*, 1865, Bd. 52, S. 395.
75. Gutrie F. *Kinetic Theory of Gases*.— *Nature*, 1873, v. 8, p. 67, 486.
76. Maxwell J. C. *Clerk-Maxwell's Kinetic Theory of Gases*.— *Nature*, 1873, v. 8, p. 84.
77. Maxwell J. C. *On the Equilibrium of Temperature of a Gaseous Column Subjected to Gravity*.— *Nature*, 1873, v. 8, p. 527.
78. Gutrie F. *Molecular Motion*.— *Nature*, 1874, v. 10, p. 123.
79. Maxwell J. C. *Molecular Motion*.— *Nature*, 1874, v. 10, p. 123.
80. Maxwell J. C. *Diffusion of Gases through Absorbing Substances*.— *Nature*, 1876, v. 14, p. 24 (также <sup>9</sup>, v. II, p. 501—504).
81. Maxwell J. C. *Diffusion*.— *Encycl. Brit.*, 1877, v. 7, p. 214 (также <sup>9</sup>, v. II, p. 625—646).
82. Maxwell J. C. *Van der Waals on the Continuity of the Gaseous and Liquid States*.— *Nature*, 1874, v. 10, p. 477 (также <sup>9</sup>, v. II, p. 407—415).
83. Van der Waals J. D. *Over de Continuïteit van den Gas en Vloeistoftoestand*. *Akademisch praefschrift*.— Leiden: A. W. Sijthoff, 1873.
84. Clausius R. *Ueber einen auf die Wärme amvendenbaren mechanischen Satz*.— *Ann. d. Phys.*, 1870, Bd. 141, S. 124; *Phil. Mag.*, 1870, v. 40, p. 122.
85. Gibbs J. W. *Graphical Methods in the Thermodynamics of Fluids*.— *Trans. Connecticut Acad. Sci.*, 1873, v. 2, p. 309 (пер. в кн. Гиббс Дж. В. *Термодинамические работы*.— М.; Л.: ГИТТЛ, 1950.— С. 29—67).
86. Gibbs J. W. *A Method of Geometrical Representation of the Thermodynamic Properties of Substances by Means of Surfaces*.— *Trans. Connecticut Acad. Sci.*, 1873, v. 2, p. 382 (перевод там же, с. 68—94).
87. Gibbs J. W. *On the Equilibrium of Heterogeneous Substances*.— *Trans. Connecticut Acad. Sci.*, 1875, v. 3, p. 103 (перевод там же, с. 95—247).
88. Maxwell J. C. *On the Equilibrium of Heterogeneous Substances*.— *Proc. Cambr. Phil. Soc.*, 1876, v. 2, p. 427 (также <sup>9</sup>, v. II, p. 498—500).
89. Maxwell J. C. *On the Equilibrium of Heterogeneous Substances*, 1876.— *Phil. Mag.*, 1908, v. 16, p. 818.
90. Гельффер Я. М., Любошиц В. Л., Подгорецкий М. И. *Парадокс Гиббса и тождественность частиц в квантовой механике*.— М.: Наука, 1975.
91. Maxwell J. C. *Diagrams*.— *Encycl. Brit.*, 1877, v. 7, p. 149 (также <sup>9</sup>, v. II, p. 647—659).
92. Франкфурт У. И. *Дж. Виллард Гиббс*.— М.: Наука, 1964.
93. Maxwell J. C. *Capillary Action*.— *Encycl. Brit.*, 1876, v. 5, p. 56 (также <sup>9</sup>, v. II, p. 541—591).
94. Maxwell J. C. *On Double Refraction in a Viscous Fluid in Motion*.— *Proc. Roy. Soc.*, 1873, v. 22, № 148 (также <sup>9</sup>, v. II, p. 379—380).
95. Maxwell J. C. *On Stresses in Rarefied Gases Arising from Inequalities of Temperature (Abstract)*.— *Phil. Mag.*, 1878, v. 27, p. 304; *Nature*, 1878, v. 18, p. 54.
96. Reynolds O. *On Certain Dimensional Properties of Matter in the Gaseous State*.— *Proc. Roy. Soc. London*, v. 28, p. 309; *Phil. Trans. Roy. Soc.*, 1880, v. 170, p. 727; *Nature*, 1879, v. 19, p. 435.
97. Brush S. G. *Development of the Kinetic Theory of Gases, VI. Viscosity*.— *Am. J. Phys.*, 1962, v. 30, p. 269.
98. Boltzmann L. *Studien über das Gleichgewicht der lebendigen Kraft zwischen bewegten materialen Punkten*.— *Sitzugsber. Akad. Wiss. Wien*, 1868, Bd. 58, S. 517.
99. Herschel J.— *Edinburgh Rev.*, 1850, v. 92, p. 1.

100. Forbes J. On the Alleged Evidence for a Physical Connection Between Stars Forming Binary or Multiple Groups.— *Phil. Mag.*, 1850, v. 37, p. 401.
101. Boole G. Law of Thought.— *Lnd.*, 1854.
102. Maxwell J. C. On the Stability of the Motion of Saturn's Rings, 1856 (также <sup>9</sup>, v. I, p. 288—376).
103. Разоренов Г. Экспериментальное исследование распределения скорости молекул.— *УФН*, 1928, т. 8, с. 253.
104. Clausius R. Ueber den Satz vom mittleren Ergal und seine Anwendung auf die Molecularbewegung der Gase.— *Ann. d. Phys.*, 1876, *Ergänzungsband* 7, S. 215; *Phil. Mag.*, 1875, v. 50, p. 26, 101, 191.
105. Boltzmann L. Über das Wärmegewicht zwischen mehratomigen Gasmolekülen.— *Sitzgsber. Akad. Wiss. Wien*, 1871, Bd. 63, s. 397.
106. Boltzmann L. Weitere Studien über das Wärmegewicht unter Gasmolekülen.— *Ibid.*, 1872, Bd. 66, S. 275.
107. Brush S. G. Translator's Introduction.— In: Ludwig Boltzmann Lectures on Gas Theory. Translated by Stephen G. Brush.— Berkeley and Los Angeles: University of California Press, 1964.
108. Больцман Л. Статьи и речи.— М.: Наука, 1960.— (Речь «Густав Роберт Кирхгоф», с. 50).
109. Boltzmann L. Referat über die Abhandlung von J. C. Maxwell über Boltzmann's Theorem betreffend die mittlere Verteilung der lebendigen Kraft in einem System Materieller Punkte.— *Beibl. Ann. d. Phys.*, 1881, Bd. 5, S. 403; *Phil. Mag.*, 1882, v. 14, p. 299.
110. Smoluchowski M. von — *Phys. Zs.*, 1912, Bd. 13, S. 1069.
111. Scilard L.— *Zs. Phys.*, 1929, Bd. 53, S. 840.
112. Slater J. C. Introduction to Chemical Physics.— N. Y.: McGraw-Hill, 1939.
113. Brillouin L. Science and Information Theory.— N. Y.: Academic Press, 1956 (пер.: Бриллюэн Л. Наука и теория информации.— М.: Физматгиз, 1960).
114. Thomson W. Kinetic Theory of the Dissipation of Energy.— *Nature*, 1874, v. 9, p. 441.
115. Эйнштейн А., Смолуховский М. Броуновское движение.— *Сб. статей*.— М.; Л.: ОНТИ, 1936.
116. Суворов С. Г. К 50-летию со дня смерти М. Смолуховского.— *УФН*, 1967, т. 93, с. 719.
117. Langevin P. Sur une formule fondamentale de la théorie cinétique.— *Ann. de chimie et physique.*, 1905, t. 5, p. 245 (перевод в кн.: Ланжевэн П. Избранные труды.— М.: Изд. АН СССР, 1960.— С. 296—337).
118. Chapman S.— *Phil. Trans. Roy. Soc.*, 1912, v. 211, p. 433.
119. Enskog D.— *Phys. Zs.*, 1911, Bd. 12, S. 56, 533.
120. Enskog D.— *Ann. d. Phys.*, 1912, Bd. 38, S. 371.
121. Lennard-Jones J. E. — *Phil. Trans. Roy. Soc.*, 1923, v. 223, p. 1.
122. Chapman S., Cowling T. G. Mathematical Theory of Non-Uniform Gases.— Cambridge: At the University Press, 1952 (пер.: Чепман С., Каулинг Т. Математическая теория неоднородных газов.— М.: ИЛ, 1960).
123. Ikkenberry E., Truesdell C. On the Pressures and the Flux of Energy in a Gas According to Maxwell's Kinetic Theory. I.— *J. Rat. Mech. and Anal.*, 1956, v. 5, p. 1.
124. Truesdell C. On the Pressures and the Flux of Energy in a Gas According to Maxwell's Kinetic Theory. II.— *J. Rat. Mech. and Anal.*, 1956, v. 5, p. 55.
125. Caulson C. A. Interatomic Forces: Maxwell to Schroedinger.— *Nature*, 1962, v. 195, p. 744. (пер.: Коулсон К. Межатомные силы. — от Максвелла до Шрёдингера.— *УФН*, 1967, т. 81, с. 545).
126. Tolstoi I. James Clerk Maxwell. A Biography. — Edinburg; Canongate, 1981.