

Г. А. Лоренц

СТАТИСТИЧЕСКИЕ ТЕОРИИ В ТЕРМОДИНАМИКЕ

R&C
Dynamics

R&C
Dynamics

LES THEORIES STATISTIQUES EN THERMODYNAMIQUE

Conférences faites au Collège de France en novembre 1912
par H. A. LORENTZ

rédigées en 1913
par L. DUNOYER

**LEIPZIG et BERLIN
1916**

Г. А. ЛОРЕНЦ

СТАТИСТИЧЕСКИЕ
ТЕОРИИ
В ТЕРМОДИНАМИКЕ

Научно-издательский центр
«Регулярная и хаотическая динамика»

2001

УДК 536
Л 781

Интернет-магазин



<http://rcd.ru/shop>

Интересующие Вас книги, выпускаемые нашим издательством, дешевле и быстрее всего приобрести через наш интернет-магазин. Регистрация в магазине позволит Вам

- приобретать книги по наиболее низким ценам;
 - подписаться на регулярную рассылку сообщений о книгах;
 - самое быстрое приобретение новых книг до поступления их в магазины.
-

Лоренц Г. А.

Статистические теории в термодинамике. — Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», 2001, 192 стр.

Книга представляет собой лекции, прочитанные Г. А. Лоренцом в 1912 г. в Collège de France. Она может рассматриваться как доступное и глубокое введение в статистическую механику. Разбираются также вопросы обоснования термодинамики, теория броуновского движения и канонических ансамблей.

Полезна для студентов и аспирантов физических специальностей, инженеров, специалистов.

ISBN 5-93972-042-0

Л 781

© НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», 2001

<http://rcd.ru>

Содержание

<i>А. Эйнштейн. Рецензия на книгу Г. А. Лоренца «Статистические теории в термодинамике»</i>	8
<i>А. Эйнштейн. Г. А. Лоренц как творец и человек</i>	10
Предисловие редактора	13
Предисловие автора	16
ЛЕКЦИЯ ПЕРВАЯ	17
1. Классическая термодинамика. Молекулярные теории	17
2. Понятие вероятности	18
3. Формула Б ольцмана	21
4. Определение вероятности	22
5. Пример одноатомного идеального газа	24
6. Замечания о «нечувствительности» формулы Б ольцмана	27
7, 8. Применение формулы к произвольному телу	27
ЛЕКЦИЯ ВТОРАЯ	31
9. Энтропия газа из молекул конечных размеров	31
10, 11, 12. Новые замечания о нечувствительности формулы Б ольцмана	33
13. Замечания об определении вероятности и энтропии	35
14. Сравнение системы в двух состояниях с неравной энергией	37
15. Замечания о гипотезе равномерной вероятности	38
16. Идеальный газ в движении	39
17. Продолжение замечаний о равномерной вероятности	41
18. Второе определение вероятности	41
19. Об эволюции системы	42
20, 21, 22. Сравнение двух определений вероятности	43

ЛЕКЦИЯ ТРЕТЬЯ	47
23, 24, 25. Сравнение методов канонического собрания с методом микроканонического	47
26, 27. Флуктуации в статистических явлениях	53
28. Флуктуации в испускании α -частиц	57
29. О флуктуациях энергии	59
30, 31. Рассеяние света	61
ЛЕКЦИЯ ЧЕТВЕРТАЯ	66
32, 33. Движение взвешенной частицы	66
34. Пропорциональность сопротивления и среднего квадрата импульса. Обобщенное броуновское движение	69
35. Броуновское движение в сильно разреженном газе	71
36. Приложение статистического метода к явлениям излучения	75
37. Флуктуации в черном излучении	77
ЛЕКЦИЯ ПЯТАЯ	79
38. Формула Планка для черного излучения	79
39. Энергия вибратора в поле черного излучения	80
40. Обобщение предыдущего результата	85
41. Замечания о теории теплоемкостей	87
42. Теория флуктуаций и кванты энергии	90
43. Флуктуации в переносе энергии	92
44. О квантах энергии в материи и в эфире	96
45. Замечание о сравнительном значении статистической механики и термодинамики	98
Примечания автора	100
I. Объем шара в пространстве n измерений	100
II. О газе в движении	102
III. О формуле $\nu^2 = \frac{n_1 n_2}{n}$	103
IV. Электромагнитное поле, вызванное в однородном изотропном диэлектрике данными электродвижущими силами	104
V. Теория флуктуаций	108
VI. О броуновском движении	122
VII. Об энергии системы в поле черного излучения	126
VIII. О теории теплоемкостей	141
IX. Вычисление флуктуаций черного излучения, зависящих от интерференций	143

Содержание

7

Дополнения редактора	152
1. О «нечувствительности» формулы Б ольцмана	152
2. О каноническом собрании Г иббса	157
3. О системах с переменным числом частиц	165
4. О флюктуациях числа частиц	168
5. К примечанию V. К п.7	171
6. О броуновском движении	173

Рецензия на книгу Г. А. Лоренца «Статистические теории в термодинамике»¹

А. Эйнштейн

Каждому, кто хоть когда-нибудь изучал математические теории, знакомо то неприятное чувство, которой охватывает, когда шаг за шагом прослеживаешь все доказательство и после всех тяжких трудов вдруг осознаешь, что ровным счетом ничего не понял, упустил главную идею, которую автор не подчеркнул либо вследствие неумения ясно выразить свои мысли, либо (что особенно часто встречалось раньше) из-за какого-то непонятного, почти комического кокетства. Помочь этой беде может лишь безгранична честность автора, который не должен бояться давать в руки своих читателей руководящие идеи даже в том случае, если эти идеи несовершенны. В теоретической физике вряд ли существует область, в которой этой заповеди было бы труднее следовать, чем в статистической механике. Всякий, кто знаком с этой областью физики, согласится со мной, что Гиббс в своем основополагающем труде по статистической механике грешит против этой заповеди: многие прочли его книгу, проверили каждый шаг излагаемых в ней доказательств и *ничего не поняли*. Это печальное положение вещей исправлено Лоренцем в его первых трех лекциях, в которых он изложил основы теории в настолько простой математической форме, что все основные идеи выступили особенно отчетливо.

При этом на первый план Лоренц выдвигает принцип Больцмана и тщательно разбирает вопрос о том, как надлежит определять вероятность W в соотношении Больцмана

$$S = \varkappa \ln W.$$

Лоренц использует следующее определение:

W = Интеграл по фазовому пространству,

¹Naturwiss. 4. Jahrgang, N. 31, 4. August 1916, 480–481. (Пер. на русск. язык: А. Эйнштейн. Собрание научных трудов, т. 4. М.: Наука, 1967.)

и показывает, что это определение в сущности совпадает с другим определением, предложенным рецензентом, согласно которому

$$W = \text{Частота}.$$

В этой связи автор подробно останавливается на тех причинах, которые позволяют ему устраниТЬ трудности, возникающие, если принять второе, более наглядное определение. На это место я хотел бы особенно обратить внимание читателя.

В двух последних лекциях речь идет главным образом о броуновском движении и флюктуациях. В последней лекции мастерски излагаются применения теории флюктуаций к выводу формулы излучения Планка. При этом подробно разбираются известные статистические свойства излучения, которые нельзя получить, исходя из волновой теории. То, что именно эти вопросы вызвали интерес у Г. А. Лоренца, особенно приятно рецензенту. Каждый физик сможет многому научиться, прочитав эту блестящую написанную книжку.

Г. А. Лоренц как творец и человек¹

А. Эйнштейн

В начале нашего столетия физики-теоретики всего мира с полным правом смотрели на Г. А. Лоренца как на своего наставника. Физики младшего поколения в большинстве случаев не представляют себе полностью той огромной роли, которую сыграл Лоренц в становлении идей теоретической физики. Причина этого странного непонимания коренится в том, что фундаментальные идеи Лоренца настолько вошли в плоть и кровь, что молодые ученые вряд ли способны осознать их смелость и вызванное ими упрощение основ физики.

Когда Г. А. Лоренц начинал свою творческую деятельность, электромагнитная теория Максвелла уже добилась признания. Но основы этой теории были исключительно сложными, и это не позволяло выявлять ее основные черты с достаточной ясностью. Правда, понятие поля отвергало представления о дальнодействии, но электрическое и магнитное поля мыслились еще не как исходные сущности, а как состояния континуальной весомой материи. Вследствие этого электрическое полеказалось раздвоенным на поле вектора электрической напряженности и поле вектора диэлектрического смещения. В простейшем случае оба эти поля были связаны диэлектрической постоянной, но в принципе они считались независимыми и изучались как независимые реальности. Аналогично обстояло дело и с магнитным полем. В соответствии с этой основной концепцией пустое пространство рассматривалось как частный случай весомой материи, в котором отношение между напряженностью и смещением проявляется особенно просто. Из такого представления вытекало, в частности, что электрические и магнитные поля нужно было считать зависимыми от состояния движения материи, являющейся носителем этих полей.

¹ H. A. Lorentz als Schöpfer und als Persönlichkeit. «Mein Weltbild», 1953. Zürich, 35–38. (Пер. на русск. язык: А . Э й н ш т е й н. Собрание научных трудов. т. 4. М.: Наука, 1967.)

Четкие понятия об этой господствовавшей тогда трактовке электродинамики Максвелла можно получить, изучив работу Генриха Герца по электродинамике движущихся тел.

В такой обстановке началась плодотворная деятельность Г. А. Лоренца. Он с исключительной последовательностью ставил в основу своих исследований следующие гипотезы.

Носителем электромагнитного поля является пустое пространство. В нем существует лишь *один* вектор электрического поля и лишь *один* вектор магнитного поля. Это поле создается атомарными электрическими зарядами, которые, в свою очередь, испытывают пондеромоторное воздействие со стороны поля. Связь между электромагнитным полем и весомой материей существует лишь потому, что элементарные электрические заряды тесно связаны с атомными частицами, из которых состоит материя. Для последней справедливы законы Ньютона.

На упрощенном таким образом фундаменте Лоренц построил полную теорию всех известных тогда электромагнитных явлений, в том числе электродинамику движущихся тел. Его работа обладает последовательностью, ясностью и красотой, которые редко достигаются в экспериментальных науках. Единственное явление, которое не удалось объяснить этим путем полностью, т. е. без дополнительных допущений, был знаменитый опыт Майкельсона–Морли. Было бы бессмысленно считать, что этот опыт мог привести к специальной теории относительности без локализации электромагнитного поля в пустом пространстве. Существенным было то, что Лоренц пришел к уравнениям Максвелла в пустоте, или — как тогда говорили — в эфире.

Г. А. Лоренц нашел даже носящие его имя «преобразования Лоренца», не заметив, правда, что они обладают групповыми свойствами. Для него уравнения Максвелла в пустом пространстве были справедливы только в определенной системе координат, которая казалась преимущественной благодаря своей неподвижности относительно всех остальных систем координат. Это было поистине парадоксальное положение, потому что теория, казалось, ограничивает инерциальную систему сильнее, чем классическая механика. Это обстоятельство, которое с эмпирической точки зрения представлялось совершенно необоснованным, должно было привести к специальной теории относительности.

Так как благодаря предупредительности Лейденского университета я нередко подолгу бывал в этом городе, где жил у своего дорогого и незабвенного друга Пауля Эренфеста, мне часто представлялась воз-

можность посещать лекции, которые Лоренц регулярно читал для небольшого круга молодых коллег уже после того, как оставил преподавание. Все, что исходило от этого возвышенного ума, было ясно и изящно, как прекрасное произведение искусства; создавалось впечатление, что все вытекает просто и легко. Ни у кого другого мне не приходилось испытывать такого чувства.

Если бы мы, принадлежащие к более молодому поколению, знали бы Лоренца только как человека возвышенного ума, и то наше восхищение и уважение к нему были бы единодушными. Но этим далеко не исчерпывается то, что я чувствую, когда думаю о нем. Для меня лично он значил больше, чем все остальные люди, которых я встречал на своем жизненном пути.

Он легко и со спокойной уверенностью владел собой так же, как владел физикой и математическим аппаратом. Необычное отсутствие у него человеческих слабостей не действовало унижающее на близких. Каждый чувствовал его превосходство, но оно никого не подавляло, потому что он всегда проявлял доброжелательность ко всем, хотя хорошо знал людей и человеческие отношения. Он был исключительно добросовестным, но не придавал какому-либо делу преувеличенного значения. От этого Лоренца предохранял тонкий юмор, который отражался и в его глазах, и в его улыбке. Этому соответствовало и то, что несмотря на всю преданность научному познанию, его все-таки пронизывало сознание невозможности до конца проникнуть в сущность вещей. Только в более зрелые годы я смог полностью оценить эту полускептическую, полу покорную точку зрения.

У меня не хватает слов, чтобы исчерпать тему этой небольшой статьи. Поэтому я хотел бы привести еще два кратких высказывания Лоренца, особенно сильно подействовавших на меня.

«Я счастлив, что принадлежу к нации¹, слишком маленькой для того, чтобы совершать большие глупости».

Человеку, который в беседе, происходившей во время первой мировой войны, пытался его убедить, что только жестокость и насилие вершат судьбы, он ответил: «Возможно, что Вы и правы, но в таком мире я не хотел бы жить».

Статья написана к 100-летию со дня рождения Лоренца. Русский перевод ее опубликован в сб. «Физика и реальность», английский перевод — в «Ideas and Opinions».

¹Лоренц был голландцем. — Прим. ред.

Предисловие редактора

Я думаю, что нет надобности оправдывать появление книги Лоренца на русском языке. Все, что принадлежит перу этого быть может наиболее значительного «классического» физика конца прошлого и начала этого века, достойно перевода. Однако лекции, составляющие эту книгу, читаны в 1912 г., обработаны Дюнайе в 1913 г., затем снабжены добавлениями самим Лоренцем и появились на французском языке в лейпцигском издании Тейбнера в 1916 г.

Прошло, таким образом, 18 лет со времени их появления.

Поэтому мы обязаны указать, что из материала этих лекций и сейчас остается в полной силе, что получило дальнейшее развитие и что, наконец, имеет, как принято выражаться, «только исторический интерес».

Просмотрим с этой целью оглавление, отсутствующее в подлиннике, но которое мы сочли своей обязанностью составить.

Содержание лекций *первой* и *второй* мы должны отнести к первому разряду: все здесь изложенное остается в полной силе. Я думаю, что эти две лекции могут служить введением в статистическую физику и в ее теперешнем виде. Действительно, что тут изменилось?

Если оставаться в пределах классической статистической механики, то можно указать на следующие пункты:

1) мы привыкли теперь с несколько большей тщательностью относиться к основным понятиям теории. Поэтому мы склонны подвергать критике обычные обоснования формулы Больцмана (сам Большой, кстати сказать, этими в худом смысле популярными «выводами» не пользовался).

Лучше всего, как нам кажется, все сюда относящееся изложено в главе VI книги Фулера¹, которую вообще следует рекомендовать вниманию всякого, интересующегося статистической механикой;

2) о «нечувствительности» формулы Большого сказано в нашем добавлении;

3) для неидеальных газов, теория которых только затронута у Лоренца, следует обратиться к главам VIII и IX книги Фулера;

¹R. H. Fowler, Statistical Mechanics.

4) для «гипотезы равномерной вероятности», обычно именуемой (квази-) *эргодической гипотезой*, мы имеем значительное продвижение в работах фон Неймана, Биркгофа, Хопфа, А. Я. Хинчина. Мы не можем останавливаться здесь на изложении их содержания; заметим только, что можно заниматься статистической механикой и не входя в эти весьма трудные рассуждения.

Квантовая механика, конечно, как и всюду, внесла в самые основы статистической механики существенные изменения. Так, например, эргодическая гипотеза здесь становится теоремой, изменяется, в силу закона сохранения состояний, принадлежащих к определенной группе симметрии, сама схема вычисления вероятности состояния. Но и здесь все, что касается обоснования термодинамики, остается почти что по-старому, вследствие чего лекции Лоренца продолжают служить великолепным введением и для этих более возвышенных областей. Здесь следует указать снова на книгу Фоулера (последняя глава), книгу Бриллюэна¹, небольшую книжку Йордана² и, наконец, на статьи Неймана³.

Начало третьей лекции получает в нашем добавлении о каноническом собрании некоторое завершение. Изложенные в ней далее соображения о флуктуациях в общем остаются в силе — с одной оговоркой, о которой нам придется упомянуть в связи с лекциями четвертой и пятой. Обширное примечание V является наилучшим изложением полутермодинамической теории флуктуаций. В связи с этим укажем на работы М. А. Леоновича, углубляющие эту теорию⁴.

Лекция четвертая в первых своих четырех параграфах занимается теорией броуновского движения. Все здесь изложенное остается в силе, но мы в этой области имеем и значительный прогресс. Работы целого ряда физиков сильно расширили ту область, в которой приходится считаться с броуновским движением, о чем уже дает понятие лоренцово примечание VI; работы математиков — в первую голову С. Н. Бернштейна, А. Н. Колмогорова — поставили все это на твердое основание. Расширился и круг задач, которые мы умеем сейчас решать⁵.

¹ Л. Бриллюэн, Квантовая статистика, Гос. Н.-Т. Изд. Украины, 1934.

² V. Jordan, Statistische Mechanik auf quantentheoretischer Grundlage, 1993.

³ J. von Neumann, Gött. Nachr. 1927, стр. 245, 273 и книга: Mathematische Grundlagen der Quantenmechanik, 1932.

⁴ М. Леонович, Журнал экспер. и теорет. физики, т. 2, вып. 5–6.

⁵ См. R. Bowling Barnes и S. Silverman, Reviews of Modern Physics, July 1934;

Два последних параграфа *четвертой лекции* и семь параграфов *пятой лекции* посвящены теории излучения. О них мы можем сказать, что они имеют сейчас «только исторический интерес». И все же, изучение их и примечаний VII, VIII, IX весьма полезно, так как сразу вводит нас в круг тех трудностей, совершенно непреодолимых, в которые тут попадает классическая физика. Как раз флуктуации излучения требуют чрезвычайно тщательного к себе отношения¹.

В связи с заключительным параграфом следует указать на статью Дебая². Добавления редактора — извлечения из его работ. Возможность поместить их в конце книги Лоренца сознанием, что они действительно дополняют ее разумным образом, мы считаем для себя большой честью.

Мы предполагаем, что читатель перейдет к ним после прочтения или просмотра лекций и примечаний Лоренца. Это не относится к добавлению к § 7 примечания V, в котором просто дается разъяснение несколько трудного места книги.

Добавления озаглавлены так: «О нечувствительности формулы Больцмана»; это добавление естественно относится к §§ 6, 10–12, имеющим то же название, но имеет значение для лекций первой, второй и начала третьей в целом; «О каноническом собрании Гиббса» всецело покоится на предыдущем и относится к началу лекции третьей; «О системах с переменным числом частиц» — дополнение по вопросу, не затронутому в книге о системах, в которых происходят химические превращения; дается обоснование метода «больших собраний» Гиббса; «О флуктуациях числа частиц» относится к §§ 26, 27 и примечанию III; «К примечанию V» содержит просто разъяснение; «Об рупновском движении» относится к §§ 32–35.

Почти весь перевод лекций и примечаний выполнен С. П. Кублицкой.

12 марта 1935 г.

Ю. Крутков

B. Hostinsky, Ann. l’Institut H. Poincaré, t. III, fasc. 1. Статьи редактора: Изв. Акад. Наук СССР 1934, Phys. Z. S. d. Sowjetunion 1934, Доклады Акад. Наук. СССР 1934 и 1935.

¹ См. *W. Heisenberg*, Ber. d. Sächs. Akad. 1931 и последующие статьи Z. S. f. Phys.

² *P. Debye*, Mitteilungen d. Phys. Ges. Zürich № 18, 1916.

Предисловие автора

В этих лекциях, которые я имел честь прочесть в Collège de France, я поставил себе целью дать очерк главнейших применений, которые статистическая механика и теория вероятностей вообще нашли в молекулярной физике и в теории теплового излучения. Я пытался подчеркнуть те идеи, которые служат основой этих приложений и, в особенности, выявить большое значение знаменитой теоремы Б ольцмана, приводящей в тесную связь вероятность и энтропию.

Благодаря счастливому сотрудничеству многих физиков различных стран, теории, которые я излагаю, быстро приобрели большое развитие и распространение. Поэтому мне невозможно было изложить их хотя бы до некоторой степени подробно и я должен был ограничиться выбором нескольких вопросов, углубляя немного один из них и только слегка касаясь других. В одном случае, когда дело шло о работах Планка, я даже для упрощения представил теорию в такой форме, которая самим автором ныне заменена другой.

Л . Д ю н у а й е взял на себя труд редактирования этих лекций. Я приношу ему здесь глубокую благодарность за его помощь, которая мне была очень полезна и которую я ценю тем выше, что работа эта должна была отвлечь его от важных экспериментальных исследований, которыми он занимался.

В примечаниях в конце книги я привожу некоторые соображения и выкладки, включение которых в текст лекций было бы затруднительно. Из-за этих замечаний, которые я прибавил к рукописи Д ю н у а й е, полученной мною уже два года тому назад, я так долго откладывал опубликование этих лекций.

Гаарлем, сентябрь 1915 г.

Г. А. Лоренц

ЛЕКЦИЯ ПЕРВАЯ

1. Классическая термодинамика. Молекулярные теории.

Предмет этих лекций — не столько изложение новых фактов или новых теорий, как сообщение некоторых соображений о том виде, в котором представляются нам различные теоретические отделы термодинамики.

Известно основное значение, которым обладает не только в этом отделе науки, но и среди наших общих знаний о вселенной, второе начало термодинамики или начало Карно-Клаузуса. Во всяком случае можно сказать, что оно царствует более чем над половиной физики. Исходя из этого начала, перед нами открывается путь исследования, путь верный, проложенный знаменитыми трудами Клаузуса, лорда Кельвина, Дюгема. Здесь нет никакого вопроса ни об атомах, ни о молекулах, ни об ионах, ни об электронах. Говорится только о непосредственно измеряемых величинах: о давлениях, температурах, объемах, количествах теплоты, электродвижущих силах и т. д. Эта термодинамика образует ныне замечательную научную систему, детали которой ни по красоте, ни по блестящей законченности не уступают всей системе в целом; она заслуживает имя термодинамики классической.

Но как бы ни была красива эта система, мы не можем ею удовлетвориться. У нас возникает желание более ознакомиться с деталями, войти более в механизм явлений. И это стремление некоторых умов, менее склонных ограничить науку общим характером явлений, так сказать внешним, непосредственно применимым, а более заботящихся о выделении при помощи глубокого анализа общих черт явлениям, по-видимому, несходным — это стремление породило молекулярные теории. Конечно, путь, который ими открывается, менее надежен, но все-таки они дают результаты, которыми мы можем гордиться. Простейшая из этих теорий, пришедшая к нам первой, — кинетическая теория газов; среди наиболее замечательных результатов, которые она позволила предсказать, укажем на независимость коэффициента вязкости газа от его плотности, а также закон, связывающий теплопроводность газа

с его коэффициентом вязкости. Теория электролитических ионов, развитая Нернстом и Планком, есть также теория молекулярная. В ее пользу говорит теоретическое определение электродвигущих сил, действующих при соприкосновении двух электролитов или внутри раствора с разностью концентрации. Что касается элементов, из которых построены эти теории, то теперь нельзя сомневаться в их существовании, после того как «реальность молекул» стала фактом, почти что наблюдаемым непосредственно; молекулы существуют для нас совершенно так же, как и многие другие предметы, непосредственно нам невидимые, но в существовании которых наш ум вовсе не сомневается. Исследования Переяна (совместно со многими другими) над эмульсиями и броуновским движением очень способствовали возникновению такой уверенности.

Основываясь на этих блестящих результатах, можно поставить вопрос: нельзя ли найти закон Карно-Клаузиса при помощи молекулярных теорий, понимая, конечно, последние в очень широком смысле, так как общности результата должна каким-либо образом соответствовать общность предпосылок? Австрийскому физику Болцману принадлежит честь первого успешного подхода к этой задаче и установления связи между понятием вероятности, определенным образом понимаемой, и термодинамическими функциями, в частности энтропией. Рядом с ним нужно считать одним из основателей этой новой ветви теоретической физики — статистической термодинамики — Уилларда Гиббса. Далее следует упомянуть работы Пуанкаре, Планка и Эйнштейна. Общий результат, который можно считать окончательно установленным, это существование связи между энтропией некоторого состояния и вероятностью этого состояния.

2. Понятие вероятности. Представим себе некоторое ограниченное пространство и положим, что воображаемой перегородкой оно разделено на две равные части. Введем в этот объем большое число газовых молекул, средняя кинетическая энергия теплового движения которых характеризует температуру нашей полости; предоставим эти молекулы самим себе, т. е. предоставим им двигаться беспорядочно. Каково будет по истечении некоторого времени распределение газа между двумя половинами объема?

Чтобы ответить на этот вопрос, замечаем, что каждая молекула, взятая в отдельности, имеет столько же шансов находиться в одной из частей объема, отделенной воображаемой перегородкой, как и в дру-

гой. Отсюда следует, что мы вправе организовать следующую лотерею: представим себе, что мы берем сосуд, содержащий в равном числе белые и черные шары, причем общее число шаров весьма велико, даже по сравнению с числом газовых молекул; вынем из этого сосуда столько шаров, сколько молекул у нашего газа; направо поместим все белые шары, налево — черные. Результату этой лотереи сопоставим распределение молекул между двумя частями объема: в правой части пусть будет столько молекул, сколько вынуто белых шаров, в левой части — столько, сколько вынуто черных. Задачу о распределении белых и черных шаров, а следовательно, и молекул между двумя частями объема, можно теперь решить при помощи исчисления вероятностей. Согласно теории вероятностей, наиболее вероятному случаю соответствует равенство между числами белых и черных шаров, если число испытаний весьма велико и если пренебречь отклонениями, относительная величина которых весьма мала. Этому результату соответствует такое распределение молекул между двумя равными частями объема, что в каждой половине находится приблизительно равное число частиц. В действительности мы считаем возможным утверждать, что это состояние осуществляется посредством игры молекулярных движений. Действительное состояние газа, таким образом, то, которому соответствует максимальная вероятность. С другой стороны, термодинамика нас учит, что действительное состояние газа, его равновесное состояние — то, которое обладает максимальной энтропией. Наибольшая вероятность с одной стороны, максимум энтропии с другой — такова связь, которую мы здесь имеем.

Аналогичные соображения можно провести в случае других простых примеров. Так, например, при рассмотрении смеси двух газов однородное состояние — одновременно и наиболее вероятно и соответствует максимуму энтропии.

Понятие вероятности данного состояния, как только оно выставлено, заставляет нас сделать следующее замечание. Никогда нельзя говорить о вероятности определенного состояния, если мы не вообразим себе возможности более или менее большого числа других состояний, отличных от первого. С этой точки зрения мы имеем существенное различие между современными воззрениями и классической термодинамикой. Для классической термодинамики газ *должен* распределиться равномерно между двумя половинами объема, и нет надобности предполагать, что *могут* осуществиться другие распределения. Современные

термодинамические воззрения, наоборот, вводят как нечто существенное *отклонения от наиболее вероятной конфигурации*. Действительно, весьма мало вероятно, что при вынимании из сосуда миллиона шаров — без какого-либо преимущества для белых или черных — получится точно пятьсот тысяч белых и пятьсот тысяч черных; следует ожидать, что каждого сорта появится или немного больше, или немного меньше, чем пятьсот тысяч. Заметим по этому поводу, что если бы нам удалось опытным путем доказать существование таких отклонений, то это давало бы твердое основание и веское подтверждение молекулярным теориям. Некоторые явления, о которых нам будет случай упомянуть, делают такие уклонения очевидными. Они дают, таким образом, новые доказательства реальности молекул. Их изучение может даже дать нам абсолютное число молекул, содержащихся в определенном количестве материи. Это легко понять, если вспомнить, что в задачах теории вероятностей (вынимание шаров и т. д.) относительное значение отклонений зависит от числа элементов, с которыми мы имеем дело.

Если, например, для газа, ранее нами рассмотренного, общее число молекул равно n , то разность между числами молекул n_1 и n_2 , находящихся в двух половинах сосуда, будет по абсолютной величине порядка \sqrt{n} , и можно даже сказать, что при производстве подсчета большое число раз средняя квадратичная¹ разности $n_1 - n_2$ будет точно равна \sqrt{n} . Отсюда следует, что можно определить число n , измеряя большое число раз веса q_1 и q_2 двух частей газа. Действительно, так как веса пропорциональны числу молекул, то мы будем иметь, если q — общий вес:

$$\frac{q_1 - q_2}{q} = \frac{n_1 - n_2}{n} = \frac{1}{\sqrt{n}}.$$

Совершенно очевидно, что подобные взвешивания, приводящие к определению постоянной А в о г а д р о², невозможны. Если мы будем иметь $n = 10^{12}$, что очень мало, ибо соответствует для кубического

¹ Средняя квадратичная величин a получается извлечением корня квадратного из среднего квадрата значений, принимаемых этой величиной. Мы будем ее обозначать в этом параграфе символом величины a с горизонтальной чертой сверху. Таким образом, имеем

$$a = \sqrt{\frac{a_1^2 + a_2^2 + \dots + a_p^2}{p}}.$$

² Постоянная Авогадро есть число молекул, содержащихся в грамм-молекуле.

сантиметра давлению в 25 миллионных миллиметра ртути, то приведенное отношение будет равно всего одной миллионной.

3. Формула Больцмана. Б о л ь ц м а н пошел значительно дальше того, что получается из этих общих рассуждений. Он дал формулу, устанавливающую численное соотношение между вероятностью данного состояния и его энтропией; формула эта следующая: если Π представляет вероятность этого состояния, а S — его энтропию, то имеем

$$S = k \log \Pi. \quad (1)$$

В этой формуле k — универсальная постоянная, определяющая среднюю кинетическую энергию молекулы при абсолютной температуре T , энергию, равную $\frac{3}{2}kT$.

Из уравнения состояния идеального газа и из формулы, связывающей давление со средней кинетической энергией молекулы, сразу получаем:

$$k = \frac{R}{N},$$

где R — газовая постоянная для грамм-молекулы и N — постоянная А в о г а д р о.

Формула Б о л ь ц м а н а будет играть в этих лекциях значительную роль. Ее открытие нужно рассматривать как весьма крупный успех. В первый раз еюдается на языке молекулярной теории точное толкование понятия, остававшегося несколько таинственным, — энтропии. Она нам позволяет вычислить энтропию, если мы умеем определить вероятность, и обратно, — можно получить из нее вероятность более или менее больших отклонений, а следовательно, среднее значение этих отклонений, основываясь на значении энтропии, соответствующему им; это значение можно часто получить из формул термодинамики.

Прежде чем идти далее в доказательстве и в обсуждении этой формулы, можно заметить, что присутствие в ней логарифма понять не трудно. Действительно: вероятности данных состояний двух тел комбинируются умножением, а энтропии складываются.

Оставаясь в том же круге идей, нужно заметить, что нельзя говорить в абсолютном смысле о вероятности данного единственного состояния, как нельзя говорить об энтропии такого состояния. Вероятность определяется вплоть до множителя. Логарифм этого множителя пропорциональности, входящего в выражение вероятности, есть аддитивная постоянная энтропии.

Что же касается постоянной k , то она зависит, очевидно, от принятых единиц. Выбираем ее так, чтобы значение энтропии было тождественно с тем, которое дается классической термодинамикой.

4. Определение вероятности. Хотя понятие вероятности есть понятие весьма изящное и плодотворное, но оно имеет тот недостаток, что может иной раз вести к рассуждениям, несколько туманным. Необходимо сделать его точным. Определение вероятности, которое мы дадим, позволит нам указать несколько простых применений формулы Больцмана и на них убедиться до некоторой степени в значении этой формулы.

Когда мы хотим представить себе все возможные состояния, принимаемые данной системой, мы можем поступать различным образом. Можно, например, представить себе большое число, *ансамбль* систем, которые суть, так сказать, копии системы, с которой мы имеем дело; они представляют в один и тот же момент времени все состояния этой системы, которые мы должны и желаем принимать во внимание. Эти состояния могут обладать наибольшей общностью, иметь, например, всевозможные значения энергии, как это имеет место в канонических собраниях Гиббса, или быть менее общими, как микроканонические собрания Гиббса, эквивалентные эргодическим собраниям Больцмана. В этих последних о всех системах предполагается, что они обладают одной и той же энергией, значение которой задано. Можно также обратить внимание на ансамбль, образованный последовательностью во времени состояний, принимаемых системой. Этим, среди других, занимался Эйнштейн. Тут мы будем пользоваться методом, связанным с микроканоническими собраниями, а в следующей лекции сообщим кое-какие соображения о других способах рассмотрения.

Для представления собрания состояний геометрия нескольких и даже очень многих измерений будет нам очень полезна. Мы рассматриваем тело как состоящее из огромного числа молекул. Чтобы определить состояние тела, нужно знать весьма большое число величин, например декартовых координат центров инерции молекул и составляющих скоростей этих точек, далее — относительные координаты и относительные скорости, определяющие движения молекул вокруг их центров инерции. Можно также, становясь на более общую точку зрения и воздерживаясь от каких-либо гипотез насчет строения молекул, ввести обобщенные координаты Лагранжа, определяющие положение всех

частей, составляющих систему; мы их обозначим через

$$q_1, q_2, \dots, q_s.$$

Соответствующие скорости будут

$$\dot{q}_1, \dot{q}_2, \dots, \dot{q}_s.$$

Но, как известно, эти скорости рассматривать неудобно. Лучше рассматривать количества движения, называемые также моментами, соответствующие выбранным координатам; мы их обозначим так:

$$p_1, p_2, \dots, p_s.$$

Данное состояние системы, очевидно, может быть изображено символически точкой в пространстве $2s$ измерений, в котором эта точка имеет «координатами» значение величин q и p . Так как координаты непрерывно меняются со временем, то точка эта описывает в этом пространстве некоторую траекторию. Пространство $2s$ измерений (q, p) мы будем называть *фазовой протяженностью* Σ .

Все состояния системы с данной энергией E будут иметь изображающие эти состояния точки на некоторой «поверхности», а состояния, энергия которых заключается между E и $E+dE$, будут иметь эти точки лежащими в бесконечно тонком слое между поверхностями, соответствующими значениям энергии E и $E+dE$. Все состояния, энергия которых меньше E , образуют (изображающими их точками) область, ограниченную поверхностью E . Заметим между прочим, что область может быть выделена весьма разнообразными способами.

Существенно уметь определить *величину* (объем) области. Предположим, что мы рассматриваем все состояния системы, координаты которых заключаются между

$$q_1 \text{ и } q_1 + dq_1, \quad q_2 \text{ и } q_2 + dq_2, \dots, p_s \text{ и } p_s + dp_s.$$

Условимся понимать под величиной, соответствующей элементарной области, произведение:

$$dq_1 \cdot dq_2 \dots dq_s \cdot dp_1 \cdot dp_2 \dots dp_s,$$

представляющее объем элементарного параллелепипеда $2s$ измерений. Определяем величину области, ограниченной произвольным образом,

подразделяя ее так, как это принято в геометрии, на бесконечно малые параллелепипеды.

Теперь мы можем определить вероятность состояния, как функцию некоторых параметров, за которые мы берем сперва энергию и объем. Последний рассматриваем как точно заданный; обозначим его через v . Но энергию не считаем вполне закрепленной; потребуем только, чтобы она заключалась между

$$E \quad \text{и} \quad E + dE.$$

Этим условиям, очевидно, соответствует некоторая вполне определенная фазовая напряженность, которую можно рассматривать как бесконечно тонкий слой, заключенный между поверхностями, соответствующими значениям E и $E + dE$ энергии. Ясно, что толщина этого слоя будет пропорциональна dE и это будет справедливо и для объема области, им занимаемой. Если мы представим эту величину как

$$\Pi dE,$$

то величина Π по определению будет вероятностью (плотностью вероятности) состояния системы, соответствующего выбранным значениям E и v . Эту величину Π можно вычислить, если известна природа системы и выбраны координаты. Ее мы и введем в формулу Б о л ь ц - м а н а, и нужно будет показать, что значение S , так полученное, обладает всеми свойствами энтропии.

5. Пример одноатомного идеального газа. Начнем со случая идеального одноатомного газа, объем молекул которого можно считать величиной исчезающей. Какова его энтропия? Вычислим ее сперва согласно классической термодинамике. Если p — давление газа, то количество теплоты, сообщаемое ему для увеличения его энергии на dE и его объема на dv , равно

$$dE + p dv.$$

Таким образом, имеем:

$$dS = \frac{dE + p dv}{T}.$$

Пусть n — число молекул, заключающихся в объеме v , R — газовая постоянная для грамм-молекулы и N — постоянная А в о г а д р о.

Имеем

$$p = \frac{n}{N} \cdot \frac{RT}{v}.$$

Но с другой стороны, так как вся энергия газа есть сумма кинетических энергий поступательных движений различных его молекул — газ одноатомен — имеем:

$$E = \frac{3}{2} nkT = \frac{3}{2} n \frac{R}{N} T.$$

Легко видеть, что $\frac{dE + p dv}{T}$ — полный дифференциал; выбирая должным образом постоянную интегрирования, получаем:

$$S = n \frac{R}{N} \log(v E^{\frac{3}{2}}). \quad (2)$$

Эту формулу нужно теперь получить, исходя из теоремы Б о л ь ц м а - н а.

Сперва сделаем следующее замечание. Вычисление области многомерного пространства может быть значительно упрощено в тех случаях, когда координаты делятся на две или несколько групп таких, что пределы интегрирования для одной из этих групп независимы от значений, приписываемых координатам остальных групп. В этом случае величина области представляется как произведение некоторого числа интегралов, из которых каждый имеет отношение только к одной группе координат. Многомерное пространство распадается, так сказать, на некоторое число многомерных пространств низшего порядка.

Так, например, во многих случаях можно рассматривать отдельно протяженность конфигураций, т. е. координат q , и протяженность моментов, т. е. координат p . Для рассматриваемого нами газа первая протяженность вполне определяется геометрическим параметром v и распадается еще на n протяженностей, из которых каждая относится к одной молекуле; в каждой нужно рассматривать область, равную v , так как вследствие предположения, что размеры молекул ничтожны, каждая из них может занимать любое положение в объеме v . Таким образом, протяженность конфигураций равна v^n .

Определим теперь объем протяженности моментов, соответствующий значению энергии, заключенному между E и $E + dE$. Если m —

масса молекулы, то

$$E = \frac{1}{2m}(p_1^2 + p_2^2 + \dots + p_{3n}^2),$$

так как

$$\frac{1}{2}m\dot{q}_i^2 = \frac{p_i^2}{2m}.$$

Итак, рассматриваемая область заключена между гиперсферой радиуса $\sqrt{2mE}$ и концентрической гиперсферой радиуса $\sqrt{2m(E+dE)}$. Чтобы вычислить эту величину, нужно вычислить объем гиперсферы радиуса

$$r = \sqrt{2mE}$$

и дифференцировать выражение для этого объема по E . Легко видеть¹, что в пространстве $3n$ измерений объем гиперсферы пропорционален r^{3n} . Таким образом, нужно дифференцировать выражение, содержащее множитель $(2mE)^{\frac{3n}{2}}$. Итак, величина фазовой протяженности, относящейся к моментам, будет пропорциональна $E^{\frac{3n}{2}-1}$ и можно написать, обозначая через C постоянную, не представляющую для нас интереса,

$$\Pi dE = Cv^n E^{\frac{3n}{2}-1} dE.$$

Отсюда, согласно формуле Б о л ь ц м а н а, отбрасывая постоянную, получаем:

$$S = n \frac{R}{N} \log\left(vE^{\frac{3}{2}-\frac{1}{n}}\right). \quad (3)$$

Так как n число чрезвычайно большое, то предыдущую формулу можно переписать и так:

$$S = n \frac{R}{N} \log\left(vE^{\frac{3}{2}}\right),$$

а это и есть выражение для энтропии термодинамической.

¹См. примечание I в конце книги.

6. Замечание о «нечувствительности» формулы Больцмана. Предыдущие рассуждения дают нам повод сделать замечание, к которому мы вернемся еще несколько раз в этих лекциях, а именно: формула Б о л ь ц м а н а обладает свойством, кажущимся на первый взгляд несколько странным, которое может быть названо *нечувствительностью* по отношению к определению и вычислению вероятности. Свойство это весьма драгоценно. Оно проистекает из того обстоятельства, что в выражение вероятности всегда входят степени, заключающие n , а n всегда очень велико. Если бы, например, мы имели:

$$\Pi = Cv^n E^{\frac{3n}{2}-1} \cdot n,$$

т. е. вышеприведенное выражение, умноженное на n , которое порядка многих миллиардов или даже больше, то результат бы не изменился, ибо для таких значений n величиной $\frac{\log n}{n}$ следует пренебрегать, а это и есть тот член, который прибавляется к логарифмическому множителю формулы (3) в наших предположениях. То же самое будет иметь место, если умножить выражение для вероятности на такие множители, как n^{100} или $a\sqrt{n}$; они не имеют заметного влияния на значение энтропии, даваемое формулой Б о л ь ц м а н а.

7. Применение формулы к произвольному телу. Мы проверили справедливость формулы Б о л ь ц м а н а для случая идеально-го одноатомного газа. Рассмотрим теперь случай произвольного тела.

Для этого нам нужна гипотеза, которую в дальнейшем нам придется обосновать и, быть может, даже изменить. Вот в чем она состоит.

Предположим, что энергия системы заключается между E и $E+dE$. Изображающая систему точка находится в соответствующем бесконечно тонком слое фазовой протяженности. Гипотеза состоит в допущении, что в этом слое все положения изображающей точки *одинаково вероятны* или, точнее, что при разделении слоя на малые элементы равного объема мы имеем равную вероятность для точки находиться в любом из этих элементов.

При помощи этой гипотезы можно сравнивать вероятности различных состояний системы при условии допущения некоторой «терпимости» при определении состояния так, чтобы каждому состоянию соответствовал малый объем в фазовой протяженности. Очевидно, если рассматривать в слое фазовой протяженности части s, s', s'', \dots , со-

ответствующие различным состояниям системы, то вероятности этих различных состояний будут пропорциональны s, s', s'', \dots Наивероятнейшее состояние соответствует наибольшей из этих составных частей фазовой протяженности.

Благодаря этой гипотезе нам удастся установить справедливость формулы Б о л ь ц м а н а для тела произвольной природы; при нашем рассуждении мы воспользуемся также результатом, полученным в случае газа.

Положим, что рассматриваемое тело C_2 находится в соприкосновении с газом C_1 , причем соприкосновение определяется тем, что они могут обмениваться энергиями и что одно из них может производить на другое давление, так что их соответственные объемы могут меняться. Мы предположим, что общий объем задан и неизменен:

$$v_1 + v_2 = v.$$

Зададим также полную энергию, но не совершенно точно: пусть она заключается между E и $E + dE$. Какова вероятность, что объемы имеют определенные значения v_1 и v_2 , причем энергия газа C_1 в то же время заключена между E_1 и $E_1 + dE_1$? Можно заметить, что энергия другого тела будет теперь заключаться между $E_2 = E - E_1$ и $E_2 + dE$, крайними значениями, совместными с заданным значением E_1 . Отсюда нетрудно видеть, что область фазовой протяженности для системы C_1, C_2 подразделяется на две области: одна из них относится к газу C_1 и пропорциональна dE_1 , а другая — к телу C_2 и пропорциональна dE . Согласно значению, данному нами символу Π , объемы этих областей можно представить так:

$$\Pi_1(v_1, E_1) dE_1 \quad \text{и} \quad \Pi_2(v_2, E_2) dE,$$

а это дает для объема совокупной области, измеряющей искомую вероятность

$$\Pi_1 \Pi_2 dE_1 dE.$$

Чтобы получить вероятнейшее состояние системы C_1, C_2 нужно искать максимум этого выражения или, что то же, произведения $\Pi_1 \Pi_2$,¹

¹Множитель dE — постоянный и заданный наперед — очевидно может быть отброшен. Остающееся выражение имеет вид: $\varphi(E_1) dE_1$. В тех случаях, которые мы имеем в наших задачах, максимумы чрезвычайно осты; если изобразить функ-

когда мы варьируем v_1, v_2, E_1, E_2 при условии, что как $v_1 + v_2$, так и $E_1 + E_2$ остаются постоянными. Вместо того чтобы искать максимум этого произведения, можно искать максимум его логарифма, или же его логарифма, умноженного на постоянную k . Если положить

$$S_1 = k \log \Pi_1, \quad S_2 = k \log \Pi_2,$$

то надо искать максимум

$$S_1 + S_2,$$

причем, кроме того, имеем:

$$\begin{aligned} v_1 + v_2 &= \text{const} = v, \\ E_1 + E_2 &= \text{const} = E. \end{aligned}$$

Существование этого максимума требует соотношений:

$$\frac{\partial S_1}{\partial v_1} = \frac{\partial S_2}{\partial v_2}, \quad \frac{\partial S_1}{\partial E_1} = \frac{\partial S_2}{\partial E_2}.$$

Этих соотношений достаточно, чтобы охарактеризовать функцию S_2 как термодинамическую энтропию тела C_2 . Действительно, как мы видели в § 5, функция S_1 для газа, вычисленная как логарифм вероятности, есть термодинамическая энтропия газа. Отсюда получаем известные соотношения, которые могут быть также получены непосредственно из того, что было сказано в § 5:

$$\frac{\partial S_1}{\partial E_1} = \frac{1}{T}, \quad \frac{\partial S_1}{\partial v_1} = \frac{p}{T}, \tag{4}$$

если через p и T обозначить давление и температуру газа. Имеем, следовательно, для тела C_2 :

$$\frac{\partial S_2}{\partial E_2} = \frac{1}{T}, \quad \frac{\partial S_2}{\partial v_2} = \frac{p}{T}. \tag{5}$$

Эти уравнения относятся к вероятнейшему состоянию системы, состоящей из тел C_1 и C_2 . Но так как мы отождествляем это состояние

цией $\varphi(E_1)$ кривой, беря E_1 за абсциссу, координаты будут иметь заметные значения только на весьма малых расстояниях от максимальной ординаты. Это значит, что в большинстве случаев из всех возможных переменная E_1 не отличается заметно от своего значения, соответствующего максимуму функции φ .

с состоянием равновесия, то мы можем сказать, что T — температура газа — есть также температура и тела C_2 и что p — давление газа — равно тому, которое царствует в теле C_2 . Таким образом, функция S_2 , определенная при помощи формулы Б ольцмана для тела C_2 , обладает свойствами термодинамической энтропии.

8. Ранее мы предположили, что состояние тела C_2 задано нам его объемом и промежутком энергии $E_2, E_2 + dE_2$. Но можно также предполагать, что его состояние задано этим промежутком и любым геометрическим или механическим параметром. Можно, например, взять за тело C_2 закрученный металлический стержень, кручение которого действовало бы на поршень, регулирующий объем газа. Угол кручения α играет здесь роль объема v_2 предыдущего примера, и можно показать, что термодинамическая энтропия стержня, выраженная как функция α и E , дается формулой Б ольцмана, если в фазовой протяженности для этого тела область, соответствующая определенному значению α и интервалу $E, E + dE$, имеет величину ΠdE .

ЛЕКЦИЯ ВТОРАЯ

Прежде чем проследить развитие идей, общее выражение для которых было дано в первой лекции, мы покажем, что формула Б о л ь ц - м а н а позволяет не только снова находить классические результаты, даваемые термодинамикой для энтропии, но позволяет также продвинуться далее и получить новые результаты.

9. Вычисление энтропии газа, состоящего из молекул конечных размеров. Мы рассмотрим почти идеальный газ, т. е. отличающийся от идеального только размером своих молекул, которые конечны. Это, например, небольшие шары определенного диаметра. При беспрепятственном сжатии объем нашего газа не будет убывать беспредельно.

Мы уже заметили, что во многих случаях область фазовой протяженности может быть разложена на две других области, произведением которых она является: одной области в протяженности конфигураций и другой — в протяженности моментов. Это имеет место и в рассматриваемом случае и, так как первый множитель не зависит от энергии, а второй от объема, то можно ограничиться рассмотрением только первого, если мы хотим знать только соотношение между энтропией и объемом.

Положим, что газ состоит из n молекул-шаров, заключенных в объеме v . В случае идеального газа величина области конфигураций была равна v^n , но в данном случае величина этой протяженности будет меньше. Действительно, если мы поместим в объем v некоторое число молекул, то нельзя будет помешать центры дальнейших в произвольной части этого объема, так как первые уже занимают некоторое место. Вычисление величины области, как видим, есть вопрос чисто геометрический — геометрии $3n$ измерений. Задача эта представляет трудности и пока еще не разрешена. Во всяком случае можно показать, что объем области представится выражением вида

$$(\omega v)^n,$$

где величина ω меньше единицы и зависит для данных молекул только от среднего их числа в единице объема:

$$\nu = \frac{n}{v}.$$

Таким образом, имеем:

$$\omega = f(\nu)$$

и геометрическая задача сводится к определению функции f .

Предположим, что она известна. Тогда имеем, согласно формуле Больцмана, отбрасывая член, зависящий от энергии, но независящий от объема:

$$S = \frac{R}{N} \log(\omega v)^n = n \frac{R}{N} \log(\omega v).$$

Если мы хотим знать давление газа, то мы должны воспользоваться общей формулой:

$$\frac{\partial S}{\partial v} = \frac{p}{T}.$$

Тогда получаем:

$$\frac{p}{T} = n \frac{R}{N} \left(\frac{1}{v} + \frac{d \log \omega}{dv} \right).$$

Но можно написать:

$$\frac{d \log \omega}{dv} = \frac{d \log \omega}{d\nu} \frac{d\nu}{dv} = - \frac{n}{v^2} \frac{d \log \omega}{d\nu};$$

таким образом,

$$p = n \frac{R}{N} \frac{T}{v} \left(1 - \nu \frac{d \log \omega}{d\nu} \right). \quad (6)$$

Итак, как только мы вычислим величину ω как функцию ν , мы будем иметь выражение для p в явном виде, т. е. уравнение состояния¹.

В том случае, когда молекулы занимают только малую долю ε общего объема, можно разложить функцию ω в ряд по восходящим степеням ε ; члены его могут быть вычислены последовательно один за

¹ Уравнение состояния в этой форме было найдено Л. С. Орнштейном в его диссертации «Применение статистической механики Гиббса к молекулярно-теоретическим вопросам». (L. S. Ornstein, «Toepassing der statistische mechanica van Gibbs op molekulair-theoretische vraagstukken», Leiden, 1908).

другим. Так находим, как первое приближение в согласии с теорией ван дер Ваальса:

$$p(v - b) = \frac{n}{N} RT,$$

где b равно учетверенному собственному объему молекулы. Можно, конечно, перейти к следующим приближениям, вводя члены, содержащие b^2, b^3 и т. д.

10. Новые замечания о нечувствительности формулы Больцмана. Мы указали уже в предыдущей лекции на весьма замечательную нечувствительность формулы Больцмана к точно-му определению вероятности. Возвратимся к этому еще раз и дадим несколько примеров.

Рассмотрим сосуд объема v , в который мы поместим n молекул, имеющих свое естественное тепловое движение; предположим, что со-суд воображаемой перегородкой разделен на две равные части; перегородка эта, конечно, не препятствует движению молекул. Какова вероятность, что n молекул, о которых мы предполагаем, не имеют конечных размеров, собрались все с одной стороны перегородки? Она, очевидно, равна $\frac{1}{2^n}$, ибо вероятность произвольно выбранной молекулы находить-ся в этой части сосуда равна $\frac{1}{2}$.

Эта вероятность $\frac{1}{2^n}$ весьма мала, в то время как вероятность на-хождения всех молекул во всем объеме v равна 1, так как мы уверены, что все молекулы действительно находятся в этом объеме.

Однако, согласно формуле Больцмана, значения энтропии, со-ответствующие этим двум случаям, вероятности которых так сильно разнятся друг от друга, разнятся только на

$$n \frac{R}{N} \log 2;$$

таково изменение термодинамической энтропии при увеличении объ-ема и два раза.

11. Вместо того чтобы рассматривать случай, когда все молеку-лы собрались с одной стороны перегородки, можно рассмотреть случай, когда n_1 находятся с одной стороны, а n_2 — с другой. Какова вероят-ность такого распределения? Вероятность, что n_1 вполне определенных

молекул, находящихся с одной стороны перегородки, а n_2 также вполне определенных с другой стороны равна $\frac{1}{2^{n_1}} \cdot \frac{1}{2^{n_2}}$ или $\frac{1}{2^n}$. Но искомая вероятность соответствует тому случаю, когда n_1 молекул, находящихся с одной стороны перегородки, и n_2 молекул, находящихся с другой, произвольны. Она получается умножением $\frac{1}{2^n}$ на число способов распределения n молекул на две группы по n_1 и n_2 молекул. Искомая вероятность, таким образом, равна

$$\frac{1}{2^n} \frac{n!}{n_1! n_2!}.$$

Наиболее вероятен, очевидно, тот случай, когда число молекул в обеих частях сосуда равно, т. е.

$$n_1 = n_2 = \frac{n}{2}.$$

Вероятность тогда равна

$$\Pi_m = \frac{1}{2^n} \frac{n!}{\left(\frac{n}{2}\right)!^2}.$$

Чтобы оценить ее численное значение, воспользуемся приближенной формулой Стирлинга

$$n! = n^n e^{-n} \sqrt{2\pi n} (1 + \varepsilon_n), \quad (7)$$

где величиной ε_n можно пренебречь, когда n становится большим. Эта формула дает нам

$$\Pi_m = \sqrt{\frac{2}{\pi n}},$$

что значительно меньше единицы. Но, как мы уже видели, формула Болцмана совершенно нечувствительна к такому множителю. Отсюда видим, что для вычисления энтропии газа можно произвольно вводить в формулу Болцмана вероятность наивероятнейшего распределения или вероятность (единицу), охватывающую все возможные распределения.

12. Подобный же вопрос возникает при рассмотрении распределения энергии между двумя соприкасающимися телами. Пусть E_1 энергия первого, E_2 — энергия второго, причем полная энергия $E_1 + E_2 = E$ нам задана. E_1 может принимать всевозможные значения, меньшие E . Если мы ищем энтропию этой системы, то мы можем вводить в формулу Болцмана или вероятность распределения быть наивероятнейшим, или же вероятность для совокупности всех возможных распределений, взятых совместно.

13. Замечания об определении вероятности и энтропии. Нечувствительность формулы Болцмана позволяет устраниТЬ однО возражение, которое может быть сделано на способ, каким мы определили состояние системы. Мы предположили, что ее объем v нам точно задан, а энергия оставлена неопределенной и заключается в некотором промежутке $E, E+dE$. Не лучше ли поставить задачу так, что и объем v остается произвольным в некотором промежутке $v, v+dv$? Действительно, в задаче о распределении энергии между двумя телами (лекция первая п. 7) мы рассматривали вероятность, относящуюся к промежутку dE_1 , и благодаря этому мы могли получить полную вероятность для всех возможных распределений простым интегрированием по переменной E_1 . Для того чтобы сделать то же для объема, нужно, очевидно, ввести дифференциал dv_1 .

Для этой цели можно поступить следующим образом. Рассматриваем снова систему, состоящую из произвольного тела C_2 и из газа C_1 , и предположим для определенности, что поверхность раздела — плоскость P , налево от которой находится газ C_1 . Мы можем теперь изменять объем газа от 0 до v , заставляя плоскость P перемещаться параллельно самой себе слева направо. Пусть P и P' — два последовательных положения плоскости и dv_1 — объем, заключенный между ними. Вычислим объем фазовой протяженности, относящейся к системе (C_1, C_2), соответствующей всем случаям, в которых наиболее удаленная направо молекула газа заключена между P и P' . Мы получим, очевидно, все эти случаи, если возьмем сперва те, в которых все молекулы газа находятся слева от P' , и вычтем те, когда все молекулы газа находятся слева от P . Объем области фазовой протяженности, соответствующий собранию первых случаев, равен

$$\Pi_1(v_1 + dv_1) dE_1$$

(так как энергия газа заключена между E_1 и $E_1 + dE_1$) и объем области фазовой протяженности для всех вторых случаев равен

$$\Pi_1(v_1) dE_1.$$

В фазовой протяженности Σ_1 нам следует, таким образом, рассматривать объем области

$$\Pi_1(v_1 + dv_1) dE_1 - \Pi_1(v_1) dE_1 = \frac{\partial \Pi_1}{\partial v_1} dv_1 dE_1.$$

С другой стороны, в каждом из рассматриваемых случаев тело C_2 может занимать определенный объем, величина которого заключена между $v - (v_1 + dv_1)$ и $v - v_1 = v_2$; можем принять его равным v_2 . Таким образом, будем иметь в фазовой протяженности Σ_2 область, величина которой равна

$$\Pi_2(v_2) dE,$$

так что объем всей области фазовой протяженности для системы (C_1 , C_2) равен

$$\frac{\partial \Pi_1}{\partial v_1} \Pi_2 dv_1 dE_1 dE.$$

Чтобы получить наиболее вероятное состояние, следует искать максимум произведения

$$\frac{\partial \Pi_1}{\partial v_1} \Pi_2$$

или его логарифма. Если положить

$$S'_1 = \frac{R}{N} \log \frac{\partial \Pi_1}{\partial v_1},$$

$$S_2 = \frac{R}{N} \log \Pi_2,$$

то для максимума имеем соотношения:

$$\frac{\partial S'_1}{\partial v_1} = \frac{\partial S_2}{\partial v_2}, \quad \frac{\partial S'_1}{\partial E_1} = \frac{\partial S_2}{\partial E_2}.$$

Остается показать, что эти соотношения сводятся к тем, которые мы вывели в п. 7 первой лекции. Для этого достаточно показать, что величина S'_1 практически не отличается от энтропии $S_1 = \frac{R}{N} \log \Pi_1$ газа.

Действительно,

$$\Pi_1 = Cv_1^n E_1^{\frac{3n}{2}-1}$$

и

$$\frac{\partial \Pi_1}{\partial v_1} = Cnv_1^{n-1}E_1^{\frac{3n}{2}-1},$$

отсюда

$$S'_1 - S_1 = \frac{R}{N} \log \frac{n}{v_1}$$

или

$$S'_1 = n \frac{R}{N} \log \left(v_1 E_1^{\frac{3}{2}} \right) + \frac{R}{N} \log \frac{n}{v_1}.$$

Вторым членом следует пренебречь (для больших значений n) по сравнению с первым, пропорциональным n . Величина S'_1 может считаться энтропией газа с тем же правом, что и величина S_1 .

14. Сравнение одной и той же системы в двух состояниях с неравной энергией. Вот еще одно следствие из нечувствительности формулы Болцмана по отношению к точному определению вероятности. Предположим, что дело идет о сравнении энтропий одной и той же системы в двух состояниях, в которых она обладает различными энергиями E и E' . Для этого следует сравнить объемы двух областей протяженности моментов, задаваемые двумя слоями dE и dE' . Если положить $dE = dE'$, то наше определение сводит вычисление разности энтропий S и S' к сравнению объемов двух слоев. Часто можно заменить это сравнением площадей Ω и Ω' поверхностей E и E' , составляющих многообразия низшего порядка; отношение площадей будет равно отношению вероятностей. Действительно, пусть ε и η — минимальное и максимальное значения толщины слоя dE , ε' и η' — соответственные величины для слоя dE' . Отношение объемов слоев будет всегда заключаться между

$$\frac{\Omega_\varepsilon}{\Omega'_{\eta'}} \quad \text{и} \quad \frac{\Omega_\eta}{\Omega'_{\varepsilon'}}.$$

Если толщины ε , η , ε' , η' не разнятся друг от друга чрезвычайно сильно, то множители $\frac{\varepsilon}{\eta'}$ и $\frac{\eta}{\varepsilon'}$, входящие в выражение для энтропии под знаком логарифма, не будут иметь заметного влияния.

15. Замечания о гипотезе равномерной вероятности. Случай идеального газа в покое. Обсудим более подробно основную гипотезу, сделанную нами в начале предыдущей лекции. Она состоит в допущении, что в бесконечно тонком слое dE все положения изображающей систему точки одинаково вероятны, т. е. если разделить слой на малые элементы равных объемов, то вероятность для точки находиться в одном из них однаакова для всех.

Оказывается, как это нетрудно видеть, что невозможно оправдать эту гипотезу во всей ее общности. Легко найти такие элементарные случаи, где она несправедлива, т. е. в которых невозможно, чтобы изображающая систему точка попадала в определенные части слоя dE . Рассмотрим, например, газ, заключенный в неподвижную оболочку; мы можем тогда рассматривать центр инерции массы газа как находящийся в покое. Алгебраическая сумма проекций количеств движения всех молекул на каждую из осей координат должна равняться нулю; это дает уравнения:

$$\sum_{i=1}^n p_{ix} = 0, \quad \sum_{i=1}^n p_{iy} = 0, \quad \sum_{i=1}^n p_{iz} = 0. \quad (8)$$

Каждое из них изображает плоскость, проходящую через начало координат в протяженности моментов $3n$ измерений. Таким образом, эта протяженность сводится к многообразию $3n - 3$ измерений. Физически это соответствует тому, что энергия может заключаться между E и $E + dE$, причем центр инерции газовой массы, взятой в целом, может иметь еще весьма различное движение. Если принудить центр инерции совершать данное движение, в частности, находиться в покое, то некоторые области слоя dE станут недоступными для нашей изображающей точки.

Естественно изменить в этом случае наше определение величины Π , входящей в формулу Больцмана, и понимать под ΠdE не объем dE в фазовой протяженности Σ , но в приведенной фазовой протяженности, которую назовем Σ' . Покажем, ограничиваясь рассмотрением протяженности моментов, ибо ничего не изменилось в протяженности конфигураций, что и в случае идеального одноатомного газа, находящегося в покое, это изменение нисколько не повлияет на результат.

Действительно, поверхность E в нашем случае в протяженности моментов $3n$ измерений есть гиперсфера с центром в начале координат

и с радиусом $\sqrt{2mE}$. Она пересекается плоскостью, проходящей через начало по гиперсфере того же радиуса с числом измерений $3n - 1$, подобно тому, как обычный шар в пересечении с диаметральной плоскостью дает круг того же радиуса. В случае, когда уравнения (8) удовлетворены одновременно, область протяженности моментов есть слой dE вокруг гиперсферы радиуса $\sqrt{2mE}$ в пространстве $3n - 3$ измерений. Повторяя те же выкладки, что и в п. 5 предыдущей лекции, получаем для энтропии:

$$S = (n - 1) \frac{R}{N} \log\left(vE^{\frac{3}{2} - \frac{1}{n-1}}\right).$$

В силу того, что n велико, это выражение может заменить полученное раньше, ибо отличается от него только тем, что содержит $n-1$ вместо n . Правда, коэффициент C , входящий в выражение вероятности, различен в этих двух случаях, но нам нет надобности заниматься этими коэффициентами, благодаря которым в выражение энтропии входит только постоянный член, независящий от объема и энергии.

16. Случай идеального газа в движении. Итак, когда мы принимаем явным образом во внимание, что газ находится в покое, то в результате, уже полученном для его энтропии, ничего не меняется. Если газ имеет данное поступательное движение, то можно ожидать, что получится прежний результат, но с тем отличием, что в выражение энтропии войдет не полная энергия газа, но только его внутренняя энергия. Применяя предыдущие замечания, легко в этом убедиться.

Предположим, что центр инерции газа имеет некоторую скорость, так что газ обладает количеством движения с составляющими a, b, c , и что полная энергия заключается между E и $E + dE$. Область протяженности моментов есть слой dE вокруг гиперсферы, получающейся от пересечения в пространстве $3n$ измерений гиперсферы радиуса $\sqrt{2mE}$ с плоскостью

$$p_{1x} + p_{2x} + \dots + p_{nx} = a,$$

затем от пересечения этой гиперсферы $3n - 1$ измерения с плоскостью

$$p_{1y} + p_{2y} + \dots + p_{ny} = b,$$

и, наконец, от пересечения гиперсферы $3n - 2$ измерений, сейчас нами полученной, с плоскостью

$$p_{1z} + p_{2z} + \dots + p_{nz} = c.$$

В результате получается снова гиперсфера $3n - 3$ измерений, радиус которой нам нужно определить. Умножая ее поверхность на толщину, соответствующую dE , мы получим объем области протяженности моментов. Таким образом, нам сперва следует определить радиус гиперсферы, получающейся от пересечения гиперсферы в пространстве $3n$ измерений радиуса $\sqrt{2mE}$ с плоскостью $\sum_{i=1}^n p_{ix} = a$. По аналогии с элементарным построением в пространстве трех измерений, квадрат этого радиуса получится, если вычесть из квадрата радиуса данной гиперсферы квадрат расстояния от ее центра до секущей плоскости. Это расстояние равно

$$\frac{a}{\sqrt{n}},$$

если обобщить очевидным образом формулу для расстояния начала координат от плоскости, заданной ее уравнением. Таким образом, радиус гиперсферы, получающейся от пересечения данной гиперсферы с плоскостью $\sum_{i=1}^n p_{ix} = a$ равен

$$\sqrt{2mE - \frac{a^2}{n}}.$$

Если пересечь затем эту гиперсферу $3n - 1$ измерения плоскостью

$$\sum_{i=1}^n p_{iy} = b,$$

то радиус получающейся гиперсферы будет:

$$\sqrt{2mE - \frac{a^2 + b^2}{n}}.$$

Наконец, радиус гиперсферы в приведенной протяженности моментов $3n - 3$ измерений, который нам действительно нужен, дается формулой

$$\sqrt{2mE - \frac{a^2 + b^2 + c^2}{n}};$$

легко видеть¹, что мы снова получим формулу (3) для энтропии газа, если просто заменим в ней E величиной

$$E' = E - \frac{a^2 + b^2 + c^2}{2mn}.$$

¹См. примечание II в конце книги.

Здесь последний член, очевидно, представляет кинетическую энергию поступательного движения, соответствующую количеству движения с составляющими $a, b, c; E'$, очевидно, внутренняя энергия. Как и следовало ожидать, энтропия зависит только от этой последней.

17. Продолжение замечаний о равномерной вероятности.

На ряде примеров мы видели, каким образом добавочные условия делают невозможным целый ряд положений изображающей точки в фазовой протяженности Σ и как можно в этих случаях поступать, вводя пригодную приведенную протяженность. При таких предосторожностях не нужно бояться возражений против гипотезы, нами рассматриваемой. Можно считать осуществляющимися все состояния слоя dE приведенной протяженности Σ' . Правда, некоторые точки этого слоя могут изображать столь особенные состояния (например, такое состояние, когда одна молекула захватила себе всю энергию), что мы склонны рассматривать их скорее как невозможные, чем как маловероятные.

Но нет надобности много заниматься таким различием. Дело обстоит тут так же, как с крайними возрастами таблицы смертностей. Положим, что при помощи такой таблицы, т. е. по непосредственным данным опыта, можно изобразить движение населения посредством выражения вида $f(x)$, т. е. что, например, на миллион жителей число тех, возраст которых — с точностью до одного года — есть x лет, равен численному значению этого выражения. Приняв эту формулу, получим, быть может, значение, отличное от нуля для числа жителей в возрасте 150 лет или даже 200 лет. Нужно ли заключить, что формула никуда не годится? Конечно, нет. Достаточно, чтобы во всех практических вопросах, к которым формула применяется, значения функции для больших значений x не имели бы заметного влияния.

18. Второе определение вероятности.

Мы сможем лучше судить о гипотезе равномерной вероятности, если скажем несколько слов о новом определении вероятности, которое главным образом развито Эйнштейном.

С этой новой точки зрения система рассматривается в продолжении весьма длинного времени и обращается внимание на последовательность ее состояний. Изобразим их так:

$$S_1, S_2, S_3, \dots$$

Каждое из них не считается определенным вполне точно, а для каждого

допускается некоторый простор. Пусть

$$\tau_1, \tau_2, \tau_3, \dots$$

— продолжительность последовательных состояний, понимая под этим, что τ_i , например, есть полная длительность, в продолжение которой, быть может, не один, а несколько раз состояние S_i осуществлялось. По определению вероятностью состояния S_i назовем отношение

$$\frac{\tau_i}{\tau},$$

где τ — полная длительность, в продолжение которой рассматривается система.

Сумма вероятностей различных состояний равна единице, как это и должно быть. Наивероятнейшее состояние есть то, которое осуществляется чаще всего или в продолжении наиболее длинного промежутка времени. Видим, таким образом, что определение очень естественно.

Действительно, если вероятность — максимум для одного из состояний, то этот максимум будет настолько острым или вероятность этого состояния будет настолько больше всех других, что это состояние будет существовать почти во все времена τ . Оно-то и проявится в опыте. Можно полагать относительно остальных, что они или существуют так недолго каждый раз, когда они осуществляются, что их не успевают наблюдать, или что всегда ожидают чересчур короткое время, чтобы наблюдать их осуществление.

19. Замечание об эволюции системы. Второе определение вероятности позволяет нам сделать замечание о значении утверждения: эволюция системы имеет тенденцию происходить в определенном направлении — к состоянию наиболее вероятному.

Для простоты предположим, что система может принимать только два состояния S_1 и S_2 весьма различной вероятности, например, состояние S_1 значительно более вероятно, чем другое. Изобразим время равномерным движением (например, слева направо) точки по прямой, взятой за ось времен. Обозначим через S_1 длину отрезков, пробегаемых точкой тогда, когда имеет место состояние S_1 , и через S_2 длину отрезков, соответствующих состоянию S_2 . Отдельные отрезки могут иметь весьма разнообразные длины, но сумма всех S_1 значительно превосходит таковую для S_2 . Ясно, что при отметке наудачу точки на прямой значительно больше шансов попасть на отрезок S_1 , чем на отрезок S_2 .

Но можно ли сказать, что система, предоставленная самой себе, преимущественно будет переходить из состояния S_2 — менее вероятного — в состояние S_1 — более вероятное? На первый взгляд кажется, что нет, так как при рассмотрении системы за данный промежуток времени, изменения будут происходить так же часто в одном направлении, как и в другом. Но можно взглянуть на вопрос и несколько иначе. Вместо того, чтобы рассматривать одну систему S и следить за ее эволюцией, рассмотрим большое число *тождественных* систем, т. е. могущих существовать в состояниях S_1 и S_2 в продолжении тех же промежутков времени, что и S . Изобразим эти системы равноотстоящими точками на прямой, о которой сейчас говорили; все эти точки перемещаются слева направо с одинаковой скоростью. В каждый данный момент существует меньшее число систем в состоянии S_2 , чем в состоянии S_1 , но столько же состояний S_1 превращаются в S_2 , как состояний S_2 в S_1 ; пусть 2ν — число их, преобразующихся за данное время; это число точек на нашей прямой, проходящих через границы двух отрезков. Число ν может быть весьма малой долей от общего числа систем, находившихся первоначально в состоянии S_1 , и наоборот, значительной долей от числа тех, которые находились в состоянии S_2 . Становясь на эту *относительную* точку зрения, можно сказать, что больше шансов превращения для системы, произвольно выбранной во второй группе (S_2), чем для системы, принадлежащей к первой группе (S_1), и что отсюда следует тенденция для систем переходить в состояние наиболее вероятное. Но следует заметить, что слово тенденция имеет здесь вполне определенное значение.

20. Сравнение двух определений вероятности. В предыдущем мы рассмотрели два различных способа измерения вероятности данного состояния системы; ее можно считать пропорциональной объему области в фазовой протяженности, соответствующей этому состоянию или же времени, в продолжение которого оно существует. Чтобы сравнить друг с другом эти два определения, нужно сперва подчеркнуть нечто существенное для первого определения.

Рассмотрим в данный момент все изображающие точки системы, находящиеся в некотором элементе $d\Sigma$ фазовой протяженности, и будем следить за этими точками и продолжение некоторого времени их движения. В конце этого промежутка времени они будут находиться в новом элементе $d\Sigma'$. Так как обобщенные координаты удовлетворяют общим уравнениям механики и форме Гамильтона, то новое

значение элемента объема равно старому:

$$d\Sigma' = d\Sigma.$$

Это теорема Лиувилля; она показывает, что в первое определение вероятности не входит время. Она приводит также к следующему важному заключению: если — в некоторый момент времени — точки, изображающие системы сокращения, распределены равномерно в слое dE фазовой протяженности, то плотность останется постоянной навсегда. Это равномерное распределение нужно себе представлять, когда говорят о сокращениях микроканонических или эргодических.

21. Мы можем теперь заняться вопросом об эквивалентности двух определений. Рассматриваем снова слой dE и траекторию, в нем находящуюся. Отметим на этой траектории точки P_1, P_2, P_3 и т. д., пробегаемые изображающей точкой в моменты времени, отстоящие друг от друга на весьма малые равные промежутки τ . Производим эту операцию весьма долгое время, так что получаем бесчисленное множество точек P . Легко видеть, что два определения вероятности состояния сводятся к одному и тому же, если эти точки равномерно распределены во всем слое, т. е. если при разделении слоя на равные элементы — каждый элемент имеет толщину, равную толщине слоя, — мы в каждом элементе находим равное число точек. Действительно, согласно второму определению вероятности, что состояние системы заключается между границами, соответствующими двум элементам $d\Sigma_1$ и $d\Sigma_2$, пропорциональны временем, в продолжение которых изображающая точка находится в этих элементах. А эти времена, очевидно, пропорциональны числу точек P , содержащихся в $d\Sigma_1$ и в $d\Sigma_2$.

Теорема Лиувилля позволяет нам определить условия, при которых это равномерное распределение точек P будет иметь место. Рассмотрим бесконечно тонкую трубку T , занимающую всю толщину слоя dE , ограниченную сбоку поверхностью, имеющей образующими траектории изображающих точек, и такую, что ее ось — траектория L , на которой мы отметили точки P . Чтобы эти точки были равномерно распределены в слое достаточно, чтобы эта трубка, проходя по слою, заполнила бы его весь, не оставляя пустот и без частичного перекрытия одной части трубки другой. Рассмотрим, действительно, прямые сечения, проходящие через середины длин P'_1, P'_2 и т. д. промежутков P_1P_2, P_2P_3 и т. д. на центральной траектории. Эти сечения разделяют труб-

ку, а следовательно, и слой dE на элементы $d\Sigma_1$, $d\Sigma_2$ и т. д. Ясно, что все изображающие точки, которые находятся в некоторый момент времени в $d\Sigma_1$, будут находиться по истечении времени τ в $d\Sigma_2$, в $d\Sigma_3$ через время 2τ и т. д. Согласно теореме Ли у вилля эти элементы имеют одинаковый размер, и, так как каждый из них содержит одну из точек P_1 , P_2 и т. д., то ясно, что рассматриваемое равномерное распределение имеет место.

К сожалению, не удается доказать, что трубка T действительно заполняет весь слой dE , и поэтому невозможно оправдать в общем виде гипотезу, сделанную нами в п. 7 первой лекции.

Хотя мы должны были указать на эту трудность, на вид весьма серьезную, но нужно заметить, что она появляется как результат, быть может, чересчур больших требований, а именно, чтобы все точки P , о которых шла речь, были бы распределены в слое dE совершенно равномерным образом. В действительности цель, для которой наша гипотеза была введена, была только определением наивероятнейшего значения параметра, характеризующего систему, например энергии E_1 , обладаемой частью C_1 системы (C_1 , C_2). Максимумы же вероятности, входящие в теории, которыми мы занимаемся, всегда чрезвычайно остры. Это значит, что почти во всем протяжении слоя dE значение E_1 не отличается заметным образом от значения E_{1m} , соответствующего максимуму вероятности. Очевидно, может иметь место следующее: хотя распределение точек P отклоняется заметно от равномерности, но, может быть, область фазовой протяженности, занимающая почти весь слой dE , в то же самое время содержит почти все точки P . Если это так, то мы можем быть уверены, что состояние, определенное так, как мы это сделали в первой лекции, т. е. соответствующее максимуму величины Π , действительно имеет место в системе в продолжении большей части времени и поэтому с полным правом может быть названо состоянием наиболее вероятным.

22. В то время, как первое определение вероятности — то, которым мы пользовались в первой лекции, приводит к значительным затруднениям, на которые мы указали, нет возражений против второго определения, о котором шла речь в предыдущих параграфах. При таком положении дела, почему не сохранить только это второе определение? Потому что, вообще говоря, нельзя ничего извлечь из этого определения без добавочной гипотезы, благодаря которой оно теряет свое кажущееся преимущество большего согласия с действительностью.

Чтобы показать это, вернемся к вопросу, рассмотренному в конце первой лекции (п. 7). Рассматриваем два соприкасающихся тела C_1 и C_2 , могущих обмениваться энергией. Для упрощения будем говорить о распределении, проистекающем от этих обменов, выражаясь так, как будто дело идет об определенных значениях энергии, а не о значениях, заключенных в определенном промежутке.

Пусть E — значение заданной полной энергии, и пусть D и D' — два возможных распределения, причем энергии C_1 и C_2 равны E_1 и E_2 для распределения D , E'_1 и E'_2 при распределении D_1 . Если мы хотим пользоваться методом Эйнштейна, то следует себе представить (система предоставлена самой себе) осуществленными все возможные распределения. Если D существует в продолжении промежутка времени τ и D' в продолжение промежутка τ' , то отношение τ к τ' равно отношению вероятностей D и D' . Против этого нельзя ничего возразить; такой способ рассмотрения, как мы уже указали, представляется совершенно естественным. Появляется следующее затруднение: совсем не видно, почему вероятность данного распределения, например распределение D , можно рассматривать как произведение двух множителей Π_1 и Π_2 , из которых один относится к C_1 , а другой к C_2 . Для того чтобы формула Болцмана дала величину, тождественную с термодинамической энтропией, нужно, чтобы τ было пропорционально произведению $\Pi_1 \Pi_2$, τ_1 — произведению $\Pi'_1 \Pi'_2$, причем величины Π_1 и Π'_1 зависят исключительно от состояния C_1 , Π_2 и Π'_2 — от состояния C_2 .

Заметим еще, что определение Эйнштейна может служить только для сравнения, если имеем дело с одним телом, вероятностей различных состояний, при которых тело обладает той же энергией. Таким образом, нельзя непосредственно вывести из него отношения вероятностей, обозначенных нами через Π_1 и Π'_1 . Наоборот, при первом определении разложение вероятности на два множителя появляется само собой, благодаря самому способу постановки вопроса и определению вероятности.

Нужно таким образом признать, что наше обсуждение заводит, по-видимому, в тупик: из двух определений вероятности то, которое на первый взгляд кажется наиболее естественным, наиболее адекватным самому ходу эволюции, позволяет нам сделать шаг — совершенно необходимый — только ценой добавочной гипотезы, эквивалентной той, которую требует первое определение.

ЛЕКЦИЯ ТРЕТЬЯ

Мы имели уже случай указать на различные формы, под которыми статистические методы могут иметь применение к термодинамике. Остановимся теперь несколько подробнее на канонических собраниях Гибса.

23. Сравнение метода канонических собраний с методом микроканонических. Канонический ансамбль состоит из большого числа N систем одной и той же природы, которые можно рассматривать как копии одной из них, находящихся в различных состояниях. Но эти собрания отличаются от тех, которые мы уже рассматривали, значительно большей общностью предположений о состояниях, в которых могут находиться системы, составляющие одно из собраний. Действительно, мы не введем ограничения, что системы обладают определенной энергией. Изображающие точки вместо того, чтобы находиться в тонком слое около поверхности данной энергии в многомерном пространстве, распределены по всей фазовой протяженности Σ . Это распределение будет обладать определенной плотностью ρ , выбранной таким образом, что состояние собрания всех систем стационарно, т. е. что несмотря на непрерывное движение изображающих точек, плотность остается все время той же в определенной точке пространства Σ . Величина ρ должна, таким образом, быть функцией всех q и p , в которую время явным образом не входит. Основываясь на теореме Лиувилля, легко видеть, какова должна быть природа этой функции q и p .

Рассмотрим для этого элемент $d\Sigma$ фазовой протяженности и будем следить за ним в его движении вместе с изображающими точками, которые он содержит. Мы знаем, что величина элемента не изменяется; это должно быть справедливо и относительно плотности ρ , в нем заключающейся, ибо элемент все время содержит те же изображающие точки. Отсюда следует, что движение систем попросту перемещает значение ρ вдоль траектории. Состояние собрания будет стационарным, если в данный момент времени плотность ρ имеет постоянное значение вдоль всей траектории, иначе говоря, если ρ представляется функ-

цией q и p , неменяющейся при движении системы. Можно, например, взять для ρ функцию от энергии E системы.

Это и делает Гиббс. Он определяет каноническое собрание формулой

$$\rho = Ne^{\frac{\Psi - E}{\Theta}}, \quad (9)$$

согласно которой число систем, изображающие точки которых находятся в элементе $d\Sigma$, дается выражением

$$Ne^{\frac{\Psi - E}{\Theta}} d\Sigma. \quad (10)$$

В формуле (9) N обозначает полное число систем; оно может быть выбрано по произволу, только должно быть очень большим; выбор его не влияет на природу собрания. Знаменатель Θ показателя — постоянная, она характеризует собрание и играет роль температуры. Действительно, можно написать:

$$\Theta = kT. \quad (11)$$

Таким образом, с одной материальной системой можно построить сколько угодно канонических собраний, в каждом из них Θ имеет свое значение. Когда дело идет об изучении свойств тела при данной температуре, нужно пользоваться собранием с соответствующим значением Θ , пропорциональным этой температуре согласно формуле (11).

Что касается величины Ψ , то она также постоянная, но не может быть выбрана произвольно. Действительно, взяв интеграл от выражения (10), распространенный на всю фазовую протяженность, получаем, очевидно, полное число систем:

$$N = \int Ne^{\frac{\Psi - E}{\Theta}} d\Sigma$$

или же

$$e^{-\frac{\Psi}{\Theta}} = \int e^{-\frac{E}{\Theta}} d\Sigma. \quad (12)$$

Величина Ψ играет роль свободной энергии, так что метод Гиббса дает нам второй способ вычисления одной из термодинамических функций для произвольной молекулярной системы. Мы видели в первой

лекции, как формула Б оль ц м а н а дает нам энтропию для данного значения энергии. Аналогичным образом уравнение (12) позволяет вычислить свободную энергию, соответствующую данной температуре.

Заметим по этому поводу, что оба метода могут служить для той же цели. Действительно, безразлично, знаем ли мы энтропию или же свободную энергию системы, так как эти две функции связаны известным соотношением:

$$\Psi = E - TS. \quad (13)$$

При вычислении Ψ , как и при вычислении S , нужно считаться с ограничительными условиями, которые могут быть наложены на значения некоторых параметров, таких как объем.

Возможность пользоваться каноническими собраниями проистекает из того обстоятельства, что ввиду огромности числа молекул наблюдаемые величины имеют приблизительно те же значения в подавляющем большинстве систем такого собрания. Если, например, мы желаем знать давление, производимое системой молекул, взаимодействующих согласно некоторому закону, то включаем эту систему в каноническое собрание и вычисляем или давление, наиболее часто встречающееся, или же среднее значение давления для всех систем собрания.

Не будем останавливаться на этих специальных приложениях и ограничимся кратким рассмотрением важного вопроса, а именно, вопроса об эквивалентности двух методов, основные положения которых нам теперь известны.

24. Каноническое собрание можно разложить на бесконечное число собраний микроканонических. Это сводится к разложению фазовой протяженности Σ на слои dE вокруг гиперповерхностей:

$$E = \text{const.}$$

Области фазовой протяженности этих микроканонических собраний охватывают друг друга, как бесконечное число коробок, вставленных одна в другую. Пусть $V dE$ — величина элементарного слоя;

здесь V — функция от E . Плотность $e^{\frac{\Psi-E}{\Theta}}$ постоянна во всем слое, ибо E в нем постоянно. Число изображающих точек, лежащих в слое, равно, таким образом,

$$Ne^{\frac{\Psi-E}{\Theta}} V dE.$$

Решающим обстоятельством для сравнения двух родов собраний, которые мы имеем в виду, является то, что множитель при dE в предыдущем выражении имеет ярко выраженный максимум для определенного значения E . Можно доказать это точно в частных случаях и, по-видимому, допустимо принять это и для случая общего. Характер максимума величины

$$e^{\frac{\Psi-E}{\Theta}} V$$

составляет чрезвычайно важное свойство канонических собраний. Как следствие получается, что почти все изображающие точки собраны в слое ΔE весьма малой толщины. Этот слой определяет микроканоническое собрание, которым можно заменить во всех приложениях каноническое собрание Гибса.

Приняв это, легко показать, что функция Ψ , определенная по методу Гибса, и функция S , вычисленная по формуле Больцмана, связаны друг с другом уравнением (13). Пусть E_0 — значение E , для которого произведение

$$e^{\frac{\Psi-E}{\Theta}} V \quad (14)$$

максимум. Для этого же значения E логарифм произведения также максимум; таким образом, имеем:

$$\frac{\partial}{\partial E} \left(\frac{\Psi-E}{\Theta} + \log V \right)_{E=E_0} = 0,$$

$$\frac{\partial^2}{\partial E^2} \left(\frac{\Psi-E}{\Theta} + \log V \right)_{E=E_0} = -h, \quad h > 0,$$

где значок при производных обозначает, что дело идет об их значениях при $E = E_0$. Так как максимум очень острый, то с большой точностью для всех значений E , для которых произведение (14) имеет заметное значение, имеем:

$$\frac{\Psi-E}{\Theta} + \log V = \frac{\Psi-E_0}{\Theta} + \log V_0 - \frac{1}{2}h\varepsilon^2, \quad (15)$$

где

$$\varepsilon = E - E_0;$$

таким образом,

$$e^{-\frac{E}{\Theta}} V = e^{-\frac{E_0}{\Theta} - \frac{1}{2} h \varepsilon^2} V_0. \quad (16)$$

С другой стороны, в уравнении (12) можно заменить $d\Sigma$ на $V dE$ или $V d\varepsilon$, что нам дает

$$e^{-\frac{\Psi}{\Theta}} = \int e^{-\frac{E}{\Theta}} V d\varepsilon$$

или же

$$e^{-\frac{\Psi}{\Theta}} = e^{-\frac{E_0}{\Theta}} V_0 \int e^{-\frac{1}{2} h \varepsilon^2} d\varepsilon.$$

Здесь можно интегрировать от $-\infty$ до $+\infty$, так как множитель при $d\varepsilon$ имеет заметное значение только для малых значений ε .

Итак, имеем:

$$e^{-\frac{\Psi}{\Theta}} = e^{-\frac{E_0}{\Theta}} V_0 \sqrt{\frac{2\pi}{h}}$$

или

$$\Psi = E_0 - \Theta \left(\log V_0 + \log \sqrt{\frac{2\pi}{h}} \right).$$

Применим теперь формулу Болльца к микроканоническому собранию, соответствующему значению E_0 энергии. Величина Π , введенная нами в первой лекции, есть не что иное, как V_0 .

Итак,

$$S = k \log V_0.$$

Как мы сейчас покажем на примере, член $\log \sqrt{\frac{2\pi}{h}}$ такого рода, что формула Болльца к нему нечувствительна. Можно, таким образом, пренебречь этим членом по сравнению с $\log V_0$ и написать

$$\Psi = E_0 - \Theta \log V_0$$

или, принимая во внимание связь между Θ и T :

$$\Psi = E_0 - TS,$$

что мы и хотели показать.

25. Применим наши рассуждения к примеру одноатомного газа, содержащего n молекул. Мы уже вычислили для этого газа величину Π , которую теперь мы обозначаем через V ; имеем:

$$V = CE^{\frac{3n}{2}-1},$$

где C — постоянная, не зависящая от E (см. п. 5). Условие для максимума произведения

$$e^{\frac{\Psi-E}{\Theta}} V$$

или его логарифма дает нам:

$$-\frac{1}{\Theta} + \left(\frac{3n}{2} - 1\right) \frac{1}{E_0} = 0,$$

или

$$\Theta = \frac{2E_0}{3n-2},$$

или, наконец, так как n весьма велико

$$\Theta = \frac{2}{3} \frac{E_0}{n}.$$

Но мы знаем, что

$$E_0 = \frac{3}{2} n k T.$$

Отсюда следует связь

$$\Theta = k T,$$

которую мы выставили уже выше.

Проверим теперь, что членом

$$\log \sqrt{\frac{2\pi}{h}}$$

можно пренебречь.

Имеем:

$$\frac{\partial^2}{\partial E^2} \left(\frac{\Psi-E}{\Theta} + \log V \right)_{E=E_0} = - \left(\frac{3n}{2} - 1 \right) \frac{1}{E_0^2},$$

так что можем написать:

$$h = \frac{3n}{2E_0^2}, \quad \log \sqrt{\frac{2\pi}{h}} = \log \sqrt{\frac{4\pi}{3}} - \frac{1}{2} \log n + \log E_0;$$

но $\log V_0$ содержит член

$$\frac{3}{2}n \log E_0.$$

Таким образом убеждаемся для этого случая, что отношение

$$\log V_0 : \log \sqrt{\frac{2\pi}{h}}$$

весьма велико, когда n велико, и что, следовательно, мы вправе пренебречь членом

$$\log \sqrt{\frac{2\pi}{h}}.$$

26. Флуктуации в статистических явлениях. Мы займемся теперь рассмотрением беспорядочных флуктуаций, о которых мы говорили уже несколько раз. Их теория основывается на вычислении

¹Заметим еще, что для газа можно написать:

$$\frac{\partial^3}{\partial E^3} \left(\frac{\Psi - E}{\Theta} + \log V \right)_{E=E_0} = \frac{3n}{E_0^3},$$

следовательно, первый член, которым мы пренебрегли в разложении (15), становится равным

$$\frac{n}{2E_0^3} \varepsilon^3.$$

Формула (16) показывает, что для значения ε , равного $\frac{s}{\sqrt{h}}$, где s — небольшое число, $e^{-\frac{E}{\Theta}} V$ имеет незначительную величину. Для этого значения ε и для всех меньших значений $\frac{n}{2E_0^3} \varepsilon^3$ чрезвычайно мало по сравнению с членом $-\frac{1}{2}h\varepsilon^2$, нами сохраненным. Действительно, имеем:

$$h = \frac{3n}{2E_0^2},$$

следовательно, для $\varepsilon = \frac{s}{\sqrt{h}}$

$$\frac{1}{2}h\varepsilon^2 = \frac{1}{2}s^2, \quad \frac{n}{2E_0^3} \varepsilon^3 = s^3 \sqrt{\frac{2}{27n}}.$$

вероятности данного отклонения от наивероятнейшего состояния системы. Изложим ее сперва на элементарном примере.

Займемся газом, состоящим из n тождественных молекул, заключенных в объеме v . Разделим мысленно объем на две равных или неравных части v_1 и v_2 и ищем вероятность, что n_1 молекул находятся в объеме v_1 , n_2 — в объеме v_2 . Очевидно, имеем:

$$\begin{aligned} n_1 + n_2 &= n, \\ v_1 + v_2 &= v. \end{aligned}$$

Вероятность определенной молекулы находиться в объеме v_1 равна

$$\frac{v_1}{v}$$

и вероятность такой молекулы находиться в объеме v_2 равна

$$\frac{v_2}{v}.$$

Вероятность содержать вполне определенных n_1 молекул в объеме v_1 , а прочим молекулам заключаться в объеме v_2 , таким образом, равна

$$\left(\frac{v_1}{v}\right)^{n_1} \left(\frac{v_2}{v}\right)^{n_2}.$$

Если мы не требуем, чтобы молекулы были вполне определенные, то вероятность n_1 молекул — каких угодно — быть в объеме v_1 , и n_2 молекул — в объеме v_2 получится умножением предыдущего выражения на число способов, которыми можно образовать две группы из n_1 и n_2 молекул. Искомая вероятность, таким образом, равна

$$\Pi = \frac{n!}{n_1! n_2!} \left(\frac{v_1}{v}\right)^{n_1} \left(\frac{v_2}{v}\right)^{n_2}. \quad (17)$$

Наивероятнейшее распределение соответствует максимуму Π , и этот максимум получается при

$$n_1 = \frac{v_1}{v} n, \quad n_2 = \frac{v_2}{v} n.$$

Чтобы доказать это и одновременно найти удобную формулу для вероятностей отклонений, можно рассуждать следующим образом.

Если в выражении Π заменить n_1 на $n_1 + 1$ и n_2 на $n_2 - 1$, то оно умножается на

$$\frac{n_2}{n_1 + 1} \cdot \frac{v_1}{v_2}, \quad (18)$$

что можно написать и так:

$$1 + \frac{v}{(n_1 + 1)v_2} \left\{ \frac{nv_1 - v_2}{v} - n_1 \right\};$$

выражение это больше или меньше единицы, смотря по тому, будет ли n_1 меньше или больше, чем

$$\frac{nv_1 - v_2}{v}. \quad (19)$$

Для упрощения предположим, что последнее выражение есть целое число; назовем его n_{10} .

Дадим теперь n_1 последовательно значения $0, 1, 2, 3, \dots, n$. Когда $n_1 < n_{10}$, множитель (18) превосходит единицу и Π растет. Затем, когда значение n_{10} достигнуто, Π остается стационарным на момент — при переходе от n_{10} к $n_{10} + 1$. Далее Π идет убывая, так как множитель (18) делается меньшим единицы для $n_1 > n_{10}$.

Таким образом, вероятность Π максимальна для значения n_1 , даваемого выражением (19), которое можно заменить с большой точностью на

$$\frac{nv_1}{v}.$$

Соответствующее значение n_{20} величины n_2 равно

$$\frac{nv_2}{v}.$$

Пусть Π_0 — максимальное значение Π , соответствующее n_{10}, n_{20} ; переходим к $n_1 = n_{10} + \nu, n_2 = n_{20} - \nu$, где ν считаем положительным. Согласно формуле (17) имеем:

$$\Pi = \Pi_0 \frac{n_{20}(n_{20} - 1) \dots (n_{20} - \nu + 1)}{(n_{10} + 1)(n_{10} + 2) \dots (n_{10} + \nu)} \left(\frac{v_1}{v_2} \right)^\nu.$$

Если числа n_{10} и n_{20} оба весьма велики, то эта вероятность имеет заметное значение только для значений ν весьма малых по отношению

к n_{10} и n_{20} . Итак, можно заменить n_{10} на $n_{10} - 1$; тогда найдем, пользуясь соотношением:

$$\frac{n_{20}v_1}{n_{10}v_2} = 1,$$

$$\Pi = \Pi_0 \frac{\left(1 - \frac{1}{n_{20}}\right)\left(1 - \frac{2}{n_{20}}\right) \dots \left(1 - \frac{\nu - 1}{n_{20}}\right)}{\left(1 + \frac{1}{n_{10}}\right)\left(1 + \frac{2}{n_{10}}\right) \dots \left(1 + \frac{\nu - 1}{n_{10}}\right)}.$$

Здесь можно перейти к логарифмам и заменить $\log\left(1 - \frac{k}{n_{20}}\right)$ на $-\frac{k}{n_{20}}$ и $\log\left(1 + \frac{k}{n_{10}}\right)$ на $\frac{k}{n_{10}}$. Тогда получим

$$\log \Pi = \Pi \log_0 - \sum_{k=1}^{\nu-1} k \left(\frac{1}{n_{10}} + \frac{1}{n_{20}} \right) = \log \Pi_0 - \frac{1}{2}\nu(\nu - 1) \left(\frac{1}{n_{10}} + \frac{1}{n_{20}} \right),$$

или, так как в большинстве случаев ν велико по сравнению с единицей

$$\Pi = \Pi_0 e^{-\frac{\nu^2}{2} \left(\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2} \right)},$$

где мы написали n_1 и n_2 вместо n_{10} и n_{20} . Та же формула получается для отрицательных значений ν .

27. Вероятность, сейчас нами полученная, относится к определенному значению отклонения ν . Но так как n_1 и n_2 — весьма большие числа и функция Π имеет заметное значение только для ν значительно меньшего, то увеличение ν на единицу не повлияет заметным образом на значение Π . Если $d\nu$ — промежуток, заметно превосходящий единицу, но такой, что его можно считать бесконечно малым по отношению к n_1 и n_2 , то вероятность Π имеет (приближенно) то же значение для всех значений ν , заключающихся в этом промежутке. Число этих значений может быть представлено величиной $d\nu$ интервала; тогда для вероятности отклонения, заключающегося между ν и $\nu + d\nu$, получаем:

$$\Pi d\nu = \Pi_0 e^{-\frac{\nu^2}{2} \left(\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2} \right)} d\nu.$$

Отсюда легко получить среднее значение $\overline{\nu^2}$, т. е. среднее всех значений, которые мы найдем для ν^2 , если будем рассматривать тот же газ

последовательно большое число раз или в тот же самый момент будем рассматривать большое число тождественных систем. Имеем очевидно:

$$\overline{\nu^2} = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{\nu^2}{2} \left(\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2} \right)} \nu^2 d\nu}{\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{\nu^2}{2} \left(\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2} \right)} d\nu} = \frac{n_1 n_2}{n}. \quad (20)$$

Итак, это среднее значение¹ $\overline{\nu^2}$ зависит от обоих объемов, нами рассматриваемых. Если

$$v_1 = v_2,$$

то

$$\overline{\nu^2} = \frac{1}{2} n_1;$$

если, наоборот, объем v_1 — весьма малая часть объема v , то можно писать с большой степенью точности

$$\overline{\nu^2} = n_1. \quad (21)$$

Этот второй результат для нас более интересен.

28. Флуктуации в испускании α -частиц. Предыдущие результаты имеют весьма разнообразные применения; ими можно воспользоваться в целом ряде случаев, в которые входит распределение каких-либо элементов по некоторой области пространства или времени, если только этим распределением управляет *случай*. Можно рассмотреть, например, удаляясь на момент от предмета этих лекций, испускание α -частиц радиоактивным телом. Положим, что такое тело наблюдается в продолжении времени T , весьма длинном по сравнению с тем, которое в среднем отделяет испускание двух частиц, но достаточно коротком по отношению к средней продолжительности жизни вещества, так что можно рассматривать последнее находящимся в неизменном состоянии за все время наблюдения. За этот промежуток времени T из вещества будет выброшено N определенных α -частиц, но каких именно мы не знаем и никаким образом не можем влиять на их испускание. Как распределяются они по промежутку времени T ? Если разделить этот

¹См. примечание III в конце книги.

промежуток на равные части длины τ , то в среднем в каждый из этих элементарных промежутков будет испускаться число частиц, определяемое уравнением:

$$n = N \cdot \frac{\tau}{T}.$$

Но будут существовать отклонения от этого среднего числа. Каждый из промежутков играет по отношению к совокупности всех других туже роль, что объем v_1 по отношению к объему v_2 . Если промежуток τ весьма мал по сравнению со временем T , то согласно вышеизложенному будем иметь

$$\overline{\nu^2} = n.$$

Проверка этой формулы должна дать доказательство независимости актов испускания отдельных α -частиц. Можно было бы предположить, что уход одной из них может вызвать выбрасывание одной или нескольких других и весьма вероятно, что при наблюдении сцинтиляций, производимых этими частицами на флуоресцирующем экране, явление бессознательного самовнушения может заставить верить в такую возможность, если в особенности обращается внимание на быструю последовательность двух сцинтиляций. Но если существовала бы связь такой природы в испускании последовательных частиц, то оно не происходило бы совершенно случайно, и мы не имели бы $\overline{\nu^2} = n$.

Работы Резерфорда и Гейгера¹ по подсчету α -частиц дают хорошее подтверждение этой формуле. Так, работая с полонием, они наблюдали 10097 сцинтиляций в продолжение 326 минут, разделенных на 2608 промежутков в 1/8 минуты. Среднее число сцинтиляций в рассматриваемом промежутке равно

$$n = \frac{10097}{2608} = 3,87.$$

С другой стороны, можно составить таблицу, содержащую число промежутков, в которых наблюдалось 0, 1, 2, 3, ... сцинтиляций, т. е. отклонения, равные по абсолютной величине:

$$3,87, \dots, 2,87, \dots, 1,87, \dots, 0,87, \dots, 0,13, \dots, 1,13, \dots$$

Умножая квадрат каждого отклонения на число промежутков, соответствующих ему в таблице, образуя сумму всех полученных резуль-

¹Phil. Mag. **20**, 1910, 698–707. Реферат см. Radium **8**, 1911, 160.

татов и деля ее затем на общее число промежутков, получаем, очевидно, $\overline{\nu^2}$. Таким образом, находим

$$\overline{\nu^2} = 3,63.$$

Это значение хорошо согласуется со значением для n , хотя и несколько меньше его, что происходит, вероятно, от недостаточно большого числа наблюдавшихся сцинтиляций¹.

29. О флюктуациях энергии. Существуют не только флюктуации плотности, но и флюктуации энергии. Вернемся к уже рассмотренному случаю двух тел C_1 и C_2 , соприкасающихся друг с другом и могущих обмениваться энергией. Мы знаем наперед, что наиболее вероятным распределением энергии будет то, когда оба тела имеют одну и ту же температуру, но должны существовать временные отклонения от этого распределения, как только мы будем рассматривать другие распределения как возможные, хотя и имеющие меньшую вероятность. Вычислим среднюю квадратичную этих отклонений, предполагая для упрощения, что объемы у нас закреплены.

Мы знаем уже (п. 7), что для значения полной энергии, заключенной между E и $E + dE$, вероятность энергии тела C_1 заключаться между E_1 и $E_1 + dE_1$ может быть представлена так:

$$\Pi dE_1 = \Pi_1 \Pi_2 dE_1,$$

если отбросить постоянный множитель dE . Для значений E_{10} , E_{20} отдельных энергий, соответствующих равенству температур, функция Π имеет максимум.

Если положить

$$E_1 = E_{10} + \varepsilon,$$

то можно написать

$$\log \Pi = \log \Pi_0 + \varepsilon \left(\frac{\partial \log \Pi}{\partial E_1} \right)_{E_{10}} + \frac{\varepsilon^2}{2} \left(\frac{\partial^2 \log \Pi}{\partial E_1^2} \right)_{E_{10}} + \dots$$

Но так как $\log \Pi$ — максимум для $E_1 = E_{10}$, то

$$\left(\frac{\partial \log \Pi}{\partial E_1} \right)_{E_{10}} = 0.$$

¹См. более новые опыты Гейгер и Резерфорда: Phil. Mag. **24**, 1912, 618.

С другой стороны, если обозначить через S_1 и S_2 энтропии двух тел, то

$$\log \Pi_1 = \frac{S_1}{k}, \quad \log \Pi_2 = \frac{S_2}{k}$$

и, следовательно,

$$\frac{\partial^2 \log \Pi}{\partial E_1^2} = \frac{1}{k} \left(\frac{\partial^2 S_1}{\partial E_1^2} + \frac{\partial^2 S_2}{\partial E_2^2} \right),$$

замечая еще, что постоянство энергии $E_1 + E_2$ имеет следствием

$$\frac{\partial^2 S_2}{\partial E_1^2} = \frac{\partial^2 S_2}{\partial E_2^2}.$$

Но для произвольного тела, объем которого остается постоянным, имеем:

$$\frac{\partial S}{\partial E} = \frac{1}{T}, \quad \frac{\partial^2 S}{\partial E^2} = -\frac{1}{T^2} \frac{\partial T}{\partial E};$$

производная $\frac{\partial E}{\partial T}$ есть теплоемкость c (при постоянном объеме) тела. Таким образом, имеем

$$\log \Pi = \log \Pi_0 - \frac{1}{2kT^2} \left(\frac{1}{c_1} + \frac{1}{c_2} \right) \varepsilon^2 + \dots,$$

где под T нужно понимать общую температуру, соответствующую энергиям E_{10} , E_{20} . Пренебрегая высшими степенями ε , можно написать:

$$\Pi = \Pi_0 e^{-\frac{1}{2kT^2} \left(\frac{1}{c_1} + \frac{1}{c_2} \right) \varepsilon^2}.$$

Совершенно так же, как в п. 27, получим для среднего квадратичного отклонения:

$$\overline{\varepsilon^2} = \frac{kT^2}{\frac{1}{c_1} + \frac{1}{c_2}}. \quad (22)$$

В частном случае, когда $c_1 = c_2$, получаем:

$$\overline{\varepsilon^2} = \frac{1}{2} c_1 k T^2.$$

Если, наоборот, первое тело весьма мало по сравнению со вторым, так что можно пренебречь $\frac{1}{c_2}$ по сравнению с $\frac{1}{c_1}$, то можем написать

$$\overline{\varepsilon^2} = c_1 k T^2. \quad (23)$$

Можно также рассмотреть случай, когда вместо двух тел имеем большее их число C_1, C_2, \dots, C_n с теплоемкостями c_1, c_2, \dots, c_n .

Мы можем применить предыдущее рассуждение, взяв за две части, составляющие систему, тело C_1 , с одной стороны, и совокупность C_2, \dots, C_n , с другой; чтобы найти флуктуации энергии тела C_1 , нужно заменить в формуле (22) c_2 на $c_2 + \dots + c_n$. Тогда получаем:

$$\overline{\varepsilon^2} = c_1 k T^2 \left(1 - \frac{c_1}{c_1 + c_2 + \dots + c_n} \right).$$

Предполагая, что теплоемкость c_1 мала по сравнению с суммой остальных, снова получаем формулу (23).

30. Рассеяние света. До сих пор такие флуктуации энергии не были обнаружены экспериментально. Флуктуации плотности, наоборот, могут быть подвергнуты наблюдению косвенным образом благодаря действию жидкости, в которой они происходят, на пучок света. В таких условиях жидкость не является *оптически* однородной и диспергирует свет или, вернее, рассеивает его по всем направлениям. Об этом явлении мы сделаем теперь несколько замечаний.

Во-первых, действительно только неравномерность распределения материи производит явление диффузии или рассеяния, о котором идет речь. Можно показать, что при совершенно правильном распределении молекул тела, тело было бы абсолютно прозрачным. Идеальный кристалл оставался бы совершенно невидимым, каким бы образом мы его ни освещали (отвлекаясь от света, отраженного от его грани)¹. Таким образом, только неравномерность распределения производит рассеяние лучей. Укажем вкратце, как можно его вычислить.

Пусть ε — значение, которое имела бы диэлектрическая постоянная при равномерном распределении материи, и пусть $\varepsilon + \Delta\varepsilon$ — значение, которым она действительно обладает. Отклонение $\Delta\varepsilon$ изменяется

¹Это верно, когда длина волны весьма велика по сравнению с молекулярными расстояниями. Лучи Рентгена, длина волны которых сравнима с этими расстояниями, дают замечательные явления, открытые М. Л а у э.

от точки к точке совершенно неправильным образом; влияние этой неоднородности нужно определить.

При атаке с фронта задача эта представляется очень трудной, но в случае, когда отклонения $\Delta\epsilon$ слабы по сравнению со средним значением диэлектрической постоянной, некоторый искусственный прием позволяет обойти трудность. Если бы ϵ имела повсюду то же значение, то без труда можно было бы написать уравнения, изображающие распространение светового пучка, т. е. были бы известны как функции координат и времени, составляющие электрической силы \mathbf{E} и диэлектрического смещения \mathbf{D} . Эти величины удовлетворяют, во-первых, основным уравнениям электромагнитного поля, в которые диэлектрическая постоянная не входит и, во-вторых, дополнительному уравнению¹:

$$\mathbf{D} = \epsilon \mathbf{E}. \quad (24)$$

Но решение, которое я назову A и которое представляет распространение без рассеяния, будет, конечно, не верно, если последнее уравнение должно быть заменено таким:

$$\mathbf{D} = (\epsilon + \Delta\epsilon) \mathbf{E}. \quad (25)$$

Простой прием, позволяющий привести этот случай к предыдущему, состоит в том, что вводится добавочная фиктивная электродвижущая сила, действующая одновременно с силой \mathbf{E} в тех областях, где диэлектрическая постоянная ϵ имеет отклонение. Эта фиктивная сила, которая обращается в нуль и меняет знак вместе с отклонением $\Delta\epsilon$, выражается следующим образом:

$$\mathbf{F} = -\frac{\Delta\epsilon}{\epsilon} \mathbf{E}.$$

Диэлектрическое смещение \mathbf{D} должно теперь удовлетворять не соотношению (25), но уравнению

$$\mathbf{D} = (\epsilon + \Delta\epsilon)(\mathbf{E} + \mathbf{F})$$

или

$$\mathbf{D} = (\epsilon + \Delta\epsilon) \left(1 - \frac{\Delta\epsilon}{\epsilon}\right) \mathbf{E},$$

¹Если рассматривать множитель ϵ , равный квадрату показателя преломления, как функцию частоты колебаний, то последующие рассуждения применимы ко всем длинам волн.

которое сводится к уравнению (24), если пренебречь квадратом $\frac{\Delta\epsilon}{\epsilon}$. При таких условиях решение A остается справедливым. Другими словами, рассеянию, происходящему от неоднородностей, предстоит унять электродвижущие силы \mathbf{F} ; оно появляется тотчас же, если устранить эти силы.

Такое устранение можно считать эквивалентным введению системы сил, равных и противоположных $-\mathbf{F}$. Наше рассуждение приводит нас, таким образом, к представлению, что рассеяние может быть отождествлено с излучением, производимым этой последней системой; так как члены, пропорциональные квадрату $\frac{\Delta\epsilon}{\epsilon}$, отбрасываются, то можно вычислить это излучение, как будто бы среда была однородна.

Не вдаваясь в подробности, ограничусь указанием, что амплитуда излучения, исходящего из элемента объема dv и распространяющегося во всех направлениях, пропорциональна объему dv и электродвижущей силе \mathbf{F} . Следовательно, излученная энергия пропорциональна $\mathbf{F}^2(dv)^2$ или пропорциональна

$$\mathbf{E}^2 \left(\frac{\Delta\epsilon}{\epsilon} \right)^2 (dv)^2. \quad (26)$$

Таким способом можно прийти к хорошо известной формуле лорда Релея¹ для рассеяния света и погашения его, отсюда проистекающее. Известно, что она содержит показатель преломления, длину волны и постоянную Аводадро. Не останавливаясь на всем этом, сделаем только замечание относительно факта, кажущегося на первый взгляд довольно странным: согласно формуле (26) рассеянная энергия пропорциональна не величине элемента объема, а квадрату этой величины. Присматриваясь к делу ближе, легко усмотреть, что в действительности рассеяние пропорционально первой степени dv , как это можно было предвидеть. Для простоты ограничимся случаем газа. Разность между диэлектрической постоянной и единицей для него можно считать пропорциональной числу N молекул, заключающихся в единице объема, и можно написать, обозначая через α постоянную

$$\epsilon = 1 + \alpha N,$$

или, если n — число молекул в элементе объема dv ,

$$\epsilon = 1 + \alpha \frac{n}{dv};$$

¹ Rayleigh, Phil. Mag. **41**, 1871, 107; **47**, 1899, 375.

таким образом, имеем

$$\Delta\varepsilon = \alpha \frac{\Delta n}{dv}$$

и выражение (26) становится равным

$$\mathbf{E}^2 \frac{\alpha^2}{\varepsilon^2} (\Delta n)^2.$$

Очевидно, что наблюдаемая диффузия света зависит от среднего значения этой величины. Согласно общему результату п. 27, имеем:

$$\overline{(\Delta n)^2} = n = N dv$$

и искомое среднее значение оказывается равным

$$\mathbf{E}^2 \frac{\alpha^2}{\varepsilon^2} N dv.$$

Таким образом, излученная энергия действительно пропорциональна элементу объема dv . Мы видим также, что она зависит от числа молекул, а это объясняет вхождение в формулу Релея постоянной А в о г а д р о¹.

31. Если синий цвет неба происходит, что, по-видимому, достоверно, от рассеяния солнечного света, производимого молекулами атмосферного воздуха, то, измеряя интенсивность этой синевы, можно получить значение постоянной А в о г а д р о. Попытка такого измерения была сделана, и притом с результатами, весьма ободряющими, Муленом и Бauerом, которые работали на вершине Монблана, чтобы избежать действия пыли, находящейся в низших слоях атмосферы. Однако измерения тут очень затруднительны, ввиду величины проходящего светом слоя воздуха и возмущений, иных, чем рассеяние от молекул воздуха, которые свет может испытать, проходя сквозь слой.

Явления того же рода наблюдаются в более ярком виде и притом значительно легче в жидкостях в соседстве с их критической точкой. Здесь разности плотности довольно значительны. Они вызывают явление, известное под именем критической опалесценции, теория которого была развита Смолуховским², Эйнштейном³ и Кеен-

¹См. примечание IV в конце книги.

²Smoluchowski, Ann. d. Physik **25**, 1908, 205.

³Einstein, Ann. d. Physik **33**, 1910, 1275.

с о м о м¹, а измерения произведены последним из этих физиков. Полученные им результаты приводят к удовлетворительному значению постоянной А в о г а д р о. Вместо того чтобы делать наблюдения вблизи критической точки чистого тела, можно изучать опалесценцию, происходящую вблизи критической точки смеси двух тел. Этим занимался в недавно опубликованной работе Ц е р н и к е², получивший также из своих измерений значение для постоянной А в о г а д р о — первое приближение.

Задачи подобного рода могут быть весьма сложными. Их разнообразие весьма велико; здесь имеют место неоднородности состава и температуры, связанные с флуктуациями плотности. По мере того, как задача усложняется, становится все более трудным решать ее строгим образом³. Заметим по этому поводу, что рассуждения, которыми мы пользовались в оптической части задачи, дают повод к одному возражению. Действительно, чтобы получить формулу Р е л е я, нужно считать электродвижущую силу \mathbf{F} постоянной во всем элементе dv . А это то же самое, что и утверждение постоянства величины $\Delta\varepsilon$ в dv . Таким образом мы допустили, что в каждом элементе объема материя однородна, и оптические свойства меняются скачком от одного элемента к другому; диффузия света, которую мы вычислили, есть та, которая произошла бы в этих условиях от отражений от поверхностей раздела. Но эти разрывности в действительности не существуют; более верно, что ε изменяется от точки к точке внутри элемента объема dv . Для полноты теории следовало бы показать, что при разделении газа на элементы объема, размеры которых весьма малы по сравнению с длиной волны, наблюдаемые явления вполне определяются количеством материи в каждом элементе и распределение материи не играет в нем никакой роли.

¹ Keesom, Ann. d. Physik **35**, 1911, 591.

² В диссертации «Критическая опалесценция, теория и опыты» (*F. Zernike L'opalescence critique, théorie et expériences*, Thèse, Amsterdam, 1915).

³ См. примечание V в конце книги.

ЛЕКЦИЯ ЧЕТВЕРТАЯ

32. В конце предыдущей лекции мы занимались явлениями, доступными наблюдению, к которым в газе или в жидкости приводят флуктуации плотности. Броуновское движение, о котором речь будет сегодня, есть другой пример явления, непосредственно наблюдалемого, и даже более, измеряемого — вполне управляемого флуктуациями, для которых законом является случай. Это — флуктуации, которые испытывает действие, производимое совокупностью молекул жидкости на частицу подходящих размеров, погруженную в эту жидкость.

Нашим предметом не является полное изложение наших знаний об этом интересном явлении. Мы не будем заниматься здесь ни формулой Эйнштейна¹, ни теоретическими работами Смолуховского² и Ланжеvена³, ни хорошо известными экспериментальными исследованиями Perrina и его сотрудников⁴. Мы ограничимся изложением некоторых соображений по поводу теории этого явления.

33. Движение взвешенной частицы. Среди различных статистических расчетов, которые мы производили, мы могли бы поместить и вопрос о распределении энергии между молекулами тела — жидкого или газообразного. Применение прежнего способа рассуждения привело бы нас к закону Максвела. Мы могли бы также, если бы у нас было время, рассмотреть случай, где не все молекулы тождественны, т. е. случай смеси. Основным результатом — ограничимся тем, что сообщим его — было бы равенство между средними кинетическими энергиями, приходящимися на различные молекулы, каковы бы они ни были. Мы могли бы также применить те же методы к эмульсии и нашли бы, что энергия ее частицы должна равняться, в среднем,

¹ A. Einstein, Ann. d. Physik **19**, 1906, 371.

² M. v. Smoluchowski, Ann. d. Physik **21**, 1906, 756.

³ Langevin, Comptes rendus **146**, 1908, 530.

⁴ Perrin, Comptes rendus **146**, 1908, 967; **147**, 1908, 475, 530, 594, 1044; **149**, 1909, 477, 549; **152**, 1911, 1569. См. также J. Perrin, Les preuves de la réalité moléculaire в сборнике: La théorie du rayonnement et les quanta, Réunion Solvay, Paris, 1912.

кинетической энергии молекулы. При обозначениях, которые мы уже ввели, это общее значение энергии равно

$$\frac{3}{2}kT = \frac{3}{2}\frac{RT}{N}.$$

Заметим еще, что согласно этим рассуждениям, тело или частица, участвующие в тепловом движении, получают на каждую степень свободы среднюю кинетическую энергию, равную

$$\frac{1}{2}kT.$$

Рассмотрим теперь частицу эмульсии и изучим действие, производимое на нее молекулами жидкости. Для этого напишем уравнение движения частицы, ограничиваясь для простоты составляющей движения, направленной по оси x . Если v — скорость частицы, m — ее масса и Φ — действующая сила, то

$$m\frac{dv}{dt} = \Phi.$$

Сила Φ может быть разложена на две силы. Одна из них — сопротивление, противопоставляемое жидкостью движению частицы; ее можно рассматривать как среднюю силу. Вторая часть относится ко всем разностям между действительной силой и этой средней силой, происходящим от ударов молекул. Так как мы допускаем, что скорость частицы незначительна, то сопротивление ее движению будет равно

$$-\omega v,$$

где коэффициент ω не зависит от скорости. Вторую часть силы обозначим через F и предположим о ней — там где это нам понадобится — что она не зависит от скорости v и потому может вычисляться так, как будто частица находится в покое. Уравнение движения гласит

$$m\frac{dv}{dt} = -\omega v + F. \quad (27)$$

Интегрируем его по промежутку времени τ — достаточно малому, чтобы в первом члене справа скорость могла бы считаться постоянной

за этот промежуток. Получим

$$m(v_1 - v) = -\omega v \tau + \int_{\tau} F dt,$$

где v_1 — скорость в конце промежутка τ . Вводим обозначение

$$X = \int F dt.$$

Величина X есть *импульс*, сообщенный частице за время τ толчками молекул. Можно, таким образом, написать

$$v_1 = \left(1 - \frac{\omega \tau}{m}\right)v + \frac{X}{m}. \quad (28)$$

Среднее значение импульса X , очевидно, равно нулю, ибо толчки молекул происходят безразлично и тем же образом как в одном направлении, так и в другом. Мы желаем определить среднее значение X^2 , которое обозначим, как обычно, через $\overline{X^2}$.

Чтобы вычислить эти величину, возведем в квадрат обе части предыдущего уравнения, пренебрегая членами второй степени относительно τ , так как этот промежуток времени, по предположению, весьма мал. Получаем:

$$v_1^2 = v^2 \left(1 - \frac{2\omega\tau}{m}\right) + 2v \left(1 - \frac{\omega\tau}{m}\right) \frac{X}{m} + \frac{X^2}{m^2}.$$

Отсюда легко получить выражение для средней кинетической энергии частицы: достаточно умножить обе части на $\frac{1}{2}m$ и взять среднее от различных членов, распространив его на большое число частиц. Среднее от произведения vX , так понимаемое, равно нулю, так как X не зависит от скорости v , а, следовательно, множители v и X могут принимать как равные, так и противоположные знаки. Итак, получаем:

$$\overline{\frac{1}{2}mv_1^2} = \overline{\frac{1}{2}mv^2} \left(1 - \frac{2\omega\tau}{m}\right) + \frac{1}{2m} \overline{X^2}.$$

Но так как средняя кинетическая энергия частицы должна оставаться неизменной во времени и равной $\frac{1}{2}kT$ (мы ограничиваемся движением

в одном направлении), то отсюда получаем¹:

$$\frac{1}{2m} \overline{X^2} = \frac{1}{2} kT \frac{2\omega\tau}{m}$$

или

$$\overline{X^2} = 2\omega kT\tau. \quad (29)$$

34. Пропорциональность сопротивления и среднего квадрата импульса. Обобщенное броуновское движение. Формула эта замечательна с различных точек зрения. Во-первых, она вполне согласуется с увеличением величины импульса при возрастании температуры, которое следует предвидеть; абсолютная температура T действительно входит множителем во второй член. Что касается множителя τ , то его также легко предвидеть, ибо, если импульс равен X_1 в продолжение промежутка τ_1 и X_2 — за время τ_2 , то средний квадрат импульса за время промежутка τ , равного $\tau_1 + \tau_2$, равен

$$\overline{(X_1 + X_2)^2} = \overline{X_1^2} + \overline{X_2^2},$$

так как имеем

$$\overline{X_1 X_2} = 0.$$

Таким образом, средний квадрат импульса должен быть пропорционален τ .

Но наиболее замечательным в уравнении (29) является его большая общность. Оно будет иметь тот же вид для вращательного броуновского движения с соответствующими значениями для ω и X^2 . Будем иметь снова эту формулу, если будем рассматривать другого рода броуновские движения. Рассмотрим, например, замкнутый проводник. Беспорядочное движение электронов, совершенно схожее с тепловым движением газовых молекул, даст в нем повод к возникновению электрических токов, направление и интенсивность которых беспрерывно меняются. При изучении этих флуктуаций переменной координатой будет количество электричества, протекшее начиная с некоторого момента времени через сечение проводника. Величина ω — электрическое

¹Метод, которым мы здесь пользуемся, принадлежит Эйнштейну и Хопфу, см. Ann. d. Physik **33**, 1910, 1105.

сопротивление проводника, X — электродвижущий импульс, связанный уравнением

$$X = \int F dt$$

с электродвижущей силой F , существующей в каждый данный момент.

Снова имеет место общая формула (29).

Что в ней особенно интересно — это (при постоянстве T и τ) постоянное отношение между \bar{X}^2 и ω . Если можно изменить обстоятельства броуновского движения так, что при постоянной температуре возрастает средний квадрат импульса \bar{X}^2 , то, наверное, одновременно изменится сопротивление движению так, что отношение

$$\frac{\bar{X}^2}{\omega}$$

останется постоянным.

Если налагаются друг на друга различные типы броуновского движения, то было бы ошибкой думать, что среднее значение энергии движения от этого возрастает, ибо, если налагаются значения \bar{X}^2 , соответствующие различным типам движений, то, наверное, увеличиваются также сопротивления ω , так что отношение $\frac{\bar{X}^2}{\omega}$ при данной температуре остается всегда тем же.

Легко дать пример такого наложения броуновских движений. Предположим, что замкнутый электрический проводник, сейчас нами рассмотренный, — окружность, и что в его центре подведен маленький магнит. Электрическое броуновское движение возбудит броуновское движение магнита, которое, правда, нельзя будет наблюдать по причине размеров магнита, которые нельзя сделать достаточно малыми. Величина \bar{X}^2 относится здесь к импульсам, испытываемым магнитом от мгновенных токов, рождающихся неправильным образом в цепи. С другой стороны, ω есть сопротивление, противопоставляемое его движению переменным магнитным полем, производимым токами индукции, возникающими в цепи от движения магнита. Заметим, между прочим, что для этого типа броуновского движения можно действительно, производя все выкладки, проверить, что средний квадрат импульса \bar{X}^2 и сопротивление ω изменяются пропорционально друг другу.

Силы эти определяли бы броуновское движение магнита, если бы он был помещен в идеальную пустоту. Если вместо этого поместить

его в газ, то на электромагнитное броуновское движение наложится броуновское движение, происходящее от беспорядочных толчков молекул газа. Может показаться на первый взгляд, что результирующее броуновское движение могло бы легче наблюдаваться, так как его интенсивность больше. Но это не так. Ибо, хотя средние квадратичные импульсы складываются, но складываются и сопротивления, так что отношение $\frac{\bar{X}^2}{\omega}$ остается постоянным. Интенсивность движения, измеряемая средней кинетической энергией, зависящей от этого отношения, остается, таким образом, неизменной.

Вот еще пример наложения, рассмотренный, как и предыдущий, в диссертации Г-жи де Гааз-Лоренц¹. Рассмотрим цепь, состоящую из двух металлов; в спае должны существовать флуктуации температуры и, следовательно, броуновский термоэлектрический ток. Если средняя температура всей системы та же, что и в случае цепи, состоящей из одного металла, сейчас нами рассмотренной, то будет ли электрическое броуновское движение по этой причине больше, чем броуновский ток в цепи из одного металла? Согласно предыдущим рассуждениям очевидно, что ответ должен быть отрицательным. Можно также обратить внимание на броуновское явление Пельтье, происходящее от самопроизвольных токов, и полагать, что оно увеличит флуктуации температуры в спаях. И здесь более подробное рассмотрение нас учит, что нет места такому увеличению².

35. Броуновское движение в сильно разреженном газе. Возвратимся к случаю обычного броуновского движения, а именно, движения малой шаровой частицы, погруженной в жидкость. Предположим, что жидкость не скользит по поверхности частицы; тогда можно воспользоваться формулой Стокса:

$$\omega = 6\pi a \zeta,$$

где a — радиус шаровой частицы и ζ — коэффициент вязкости жидкости. Таким образом, согласно (29) имеем для среднего квадратичного импульса:

$$\bar{X}^2 = 12\pi a \zeta k T \tau.$$

¹ G. L. de Haas - Lorentz, Over de theorie der Brown'sche beweging en daarmade verwante verschijnselen, Leiden, 1912; немецкий перевод в собрании «Die Wissenschaft», том 52, Braunschweig, 1913.

² См. примечание VI в конце книги.

Заметим, что для того, чтобы эти формулы были вполне удовлетворительными с кинетической точки зрения, следует получить их при помощи рассмотрения молекулярных движений и молекулярных сил. Но это в настоящее время невозможно за отсутствием удовлетворительной молекулярной теории для вязкости жидкостей. Будем считать не подлежащим сомнению, что как только такая теория будет построена и позволит истолковать формулу, дающую ω , мы одновременно отдадим себе отчет и в формуле для $\overline{X^2}$.

Мне хочется обратить ваше внимание на пропорциональность $\overline{X^2}$ не поверхности шаровой частицы, но ее радиусу. Это значит, что импульсы, действующие на различные элементы поверхности шара, не независимы друг от друга и от кривизны этой поверхности, так как в противном случае мы, очевидно, имели бы пропорциональность среднего квадрата импульсов поверхности шара, т. е. квадрату его радиуса.

Вследствие невозможности дать полное исследование того, что происходит в жидкости, окружающей взвешенную частицу, ограничимся рассмотрением более простой задачи, теория которой не встречает затруднений. Вместо того чтобы предполагать шаровую частицу находящейся в вязкой жидкости, поместим ее в сильно разреженный газ: молекулы газа после отражения от стенок сосуда встречаются с частицей, не встречаясь друг с другом.

Для упрощения положим поверхность частицы совершенно гладкой и будем применять к молекулярным ударам, которые она получает, обычные законы упругого удара.

Рассмотрим сперва бесконечно малую плоскую площадку $d\sigma$; возьмем за ось x -ов нормаль к одной из ее сторон и вычислим силу, испытываемую ею от ударов молекул на сторону, обращенную к положительному концу оси x . Пусть

$$F d\xi d\eta d\zeta$$

— число молекул в единице объема, для которых составляющие скорости заключаются между ξ и $\xi + d\xi$, η и $\eta + d\eta$, ζ и $\zeta + d\zeta$, и пусть n — число этих молекул, которые встречают площадку за промежуток времени τ . Если площадка движется поступательно, причем составляющая ее скорости по оси x равна u , то имеем

$$n = \tau d\sigma \cdot (u - \xi) F d\xi d\eta d\zeta.$$

Конечно, рассматриваемые столкновения могут происходить только тогда, когда

$$\xi > u,$$

причем составляющая скорости u может иметь как положительные, так и отрицательные значения. Если масса площадки весьма велика по сравнению с массой m молекулы, то количество движения, полученное площадкой от одного удара, имеет своим выражением

$$2m(\xi - u).$$

Отсюда для силы, производимой на диск ударами молекул рассматриваемой группы, получаем:

$$-2m d\sigma \cdot (\xi - u)^2 F d\xi d\eta d\zeta.$$

Полная сила, действующая на диск, таким образом равна

$$-2m d\sigma \int_{-\infty}^0 \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} (\xi^2 - 2u\xi) F d\xi d\eta d\zeta, \quad (30)$$

если пренебречь членом, содержащим u^2 , и заменить нулем верхний предел u интеграла, взятого по ξ , что равносильно пренебрежению членами порядка u^3 .

Вернемся теперь к шару радиуса a , имеющему слабую поступательную скорость v . Пусть $d\sigma$ — любой элемент его поверхности и θ — угол, образуемый нормалью к этому элементу, проведенной наружу, с направлением поступательного движения. Составляющую по этому направлению силы, производимой газом на элемент $d\sigma$, получим, умножая выражение (30) на $\cos \theta$; интегрирование, распространенное на всю поверхность, даст полную силу, действующую на шар; раньше чем его выполнять, следует заменить u на $v \cos \theta$.

Член $c\xi^2$ при этом интегрировании исчезнет, и результат получит вид:

$$-wv,$$

где

$$\omega = - \int_0^\pi 8\pi m a^2 \sin \theta \cos^2 \theta d\theta \cdot \int_{-\infty}^0 \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \xi F d\xi d\eta d\zeta$$

или

$$\omega = -\frac{16}{3}\pi m a^2 \int_{-\infty}^0 \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \xi F d\xi d\eta d\zeta.$$

Итак, мы получили коэффициент сопротивления, вычисление которого составляет первую часть нашей задачи.

При вычислении $\overline{X^2}$ можно отвлечься от скорости v шара, но нужно принять во внимание то обстоятельство, что число ударов, испытываемых элементом $d\sigma$ от молекул рассматриваемой категории, не равно точно выражению:

$$n = -\tau d\sigma \cdot \xi F d\xi d\eta d\zeta. \quad (31)$$

Отклонение ν от этого числа производит изменение

$$2m\nu\xi$$

количество движения, сообщаемого рассматриваемой группой молекул шара за время τ , и изменение

$$2m\nu\xi \cos \theta \quad (32)$$

составляющей этого количества движения по направлению поступательного движения. Благодаря полной независимости ударов, имеющих место о различные элементы поверхности или испытываемых одним элементом от различных групп молекул и в последовательные промежутки времени τ , мы получим искомую величину $\overline{X^2}$ (отнесенную к направлению поступательного движения), вычислив для каждого элемента поверхности средний квадрат выражения (32) и сложив все полученные результаты. Так как имеем

$$\overline{\nu^2} = n,$$

то для $\overline{X^2}$ получим:

$$\overline{X^2} = - \int_{-\infty}^0 8\pi m^2 a^2 \tau \sin \theta \cos^2 \theta d\theta \int_{-\infty}^0 \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \xi^3 F d\xi d\eta d\zeta,$$

или

$$\overline{X^2} = -\frac{16}{3}\pi m^2 a^2 \tau \int_{-\infty}^0 \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \xi^3 F d\xi d\eta d\zeta.$$

Согласно закону М а к с в е л л а функция F имеет вид

$$F = Ae^{-\frac{m}{2kT}(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)}.$$

Если воспользоваться этим выражением для формул, дающих ω и $\overline{X^2}$, то найдем

$$\omega = \frac{32}{3} \frac{\pi^2 a^2 k^2 T^2}{m} A, \quad \overline{X^2} = \frac{64}{3} \frac{\pi^2 a^2 k^3 T^3 \tau}{m} A.$$

Эти результаты совершенно согласуются с общей формулой:

$$\overline{X^2} = 2\omega kT\tau.$$

Заметим еще, что для этой проверки нужно было воспользоваться законом распределения М а к с в е л л а.

36. Приложение статистического метода к явлениям излучения. Займемся теперь вопросом, который кажется вопросом совсем другого рода, но современными теориями связывается с вопросом о флюктуациях, это вопрос о черном излучении, один из наиболее интересных и наиболее трудных в современной физике. Скажем уже здесь, что мы еще очень далеки от совершенно удовлетворительного решения, несмотря на множество усилий, сделанных для этой цели.

Эти усилия тем не менее привели к результату, который можно считать твердо установленным: чтобы строить теорию черного излучения, нужно отказаться от полного доверия к уравнениям классической механики и электромагнетизма. Они неспособны объяснить, почему эта потухшая печь не испускает желтого излучения, как она испускает излучение с большими длинами волн.

В обсуждение этого мы по недостатку времени входить не будем. Примем, как факт, неудовлетворительность законов классической механики и электромагнетизма. Однако законы классической механики в форме, данной им Г а м и л ь т о н о м, составляют основу статистической механики. Они позволяют нам построить канонические и микроканонические собрания и воспользоваться вероятностями, как мы это делали в предыдущих лекциях. На первый взгляд может показаться, таким образом, что статистические теории бессильны помочь нам при изучении черного излучения. Если рассматривать, например, систему, состоящую из материального тела и эфира, заключенного в полость,

стенки которой предполагаются абсолютно отражающими, то не видно, как можно образовать собрания и определить вероятность. Мы увидим, однако, каким образом при помощи подходящей гипотезы можно избежать это затруднение и снова применить статистические методы, в полезности которых мы имели уже случай убедиться.

Рассмотрим, как мы это делали уже несколько раз, два тела C_1 и C_2 , могущие обмениваться энергией, и ищем «наиболее вероятное» распределение. Допустим для этого, что первое тело может находиться в большом числе «элементарных» состояний, принимаемых нами за равновероятные a priori, и пусть $\Pi_1 dE_1$ — число этих состояний, для которых энергия тела заключается между E_1 и $E_1 + dE_1$; здесь Π_1 — функция от E_1 . Сделаем ту же гипотезу относительно второго тела и обозначим через $\Pi_2 dE_2$ число элементарных состояний, для которых энергия этого тела заключается между E_2 и $E_2 + dE_2$. Предположим, наконец, — гипотеза эта существенна для нашего рассмотрения — что элементарные состояния первого тела независимы от таковых второго; вероятность энергий двух тел одновременно заключаться между E_1 и $E_1 + dE_1$, и, соответственно, между E_2 и $E_2 + dE_2$ равна тогда

$$\Pi_1 \Pi_2 dE_1 dE_2. \quad (33)$$

Ее можно представить на плоскости, взяв две оси прямоугольных координат и нанося на них значения E_1 и E_2 . Если распределить в этой плоскости большое число точек таким образом, что их плотность в точке (E_1, E_2) равна $\Pi_1 \Pi_2$, то выражение (33) есть не что иное, как число точек, расположенных внутри элемента поверхности $dE_1 dE_2$.

Введем, наконец, условие, что полная энергия заключается между E и $E + dE$. Наши изображающие точки все должны лежать в бесконечно тонкой полосе, заключенной между прямыми

$$E_1 + E_2 = E \quad \text{и} \quad E_1 + E_2 = E + dE.$$

Элементом этой полосы, заключенным между ординатами E_1 и $E_1 + dE_1$, является параллелограмм площади $dE_1 dE$, и выражение

$$\Pi_1 \Pi_2 dE_1 dE$$

представляет вероятность, что при выполнении условия о постоянстве полной энергии тела C_1 энергия тела C_1 заключается между E_1 и $E_1 + dE$.

Наконец, наиболее вероятное распределение соответствует максимуму произведения $P_1 P_2$ или, если положим

$$S_1 = k \log P_1 \quad \text{и} \quad S_2 = k \log P_2, \quad (34)$$

максимуму суммы

$$S = S_1 + S_2.$$

Условие для максимума — равенство производных:

$$\frac{\partial S_1}{\partial E_1} \quad \text{и} \quad \frac{\partial S_2}{\partial E_2};$$

их общее значение обозначим через $\frac{1}{T}$.

Таким образом, наш результат получен, не вводя ни координат, ни моментов для тел C_1, C_2 и не упоминая о законах механики. Чтобы вернуться к случаю, когда эти законы применены к телам, так сказать «правильным», достаточно предположить, что число элементарных состояний такого тела, для которых энергия заключается между E и $E + dE$, пропорционально объему соответствующей фазовой протяженности. Величина P тогда имеет значение, указанное в первой лекции.

Но с той точки зрения, которой мы стали теперь придерживаться, условие равновесия

$$\frac{\partial S_1}{\partial E_1} = \frac{\partial S_2}{\partial E_2} = \frac{1}{T}$$

обладает значительно большей общностью. Так, одна из частей системы C_1, C_2 может быть, например, частью черного излучения, соответствующей данному промежутку чисел колебаний.

Заметим еще, что наше рассуждение легко распространить на систему, в которой мы отличаем более чем две части, и что, вообще говоря, величины, определенные уравнением (34), могут быть названы энтропиями. Если предположить, что по крайней мере одна из частей системы есть «правильное» тело, то можно убедиться, что величина T — действительно температура.

37. Флуктуации в черном излучении. В заключение остановимся на одном из следствий применения исчисления вероятностей к эфиру или к определенной части черного излучения, ставшим возможным благодаря предшествующему рассуждению. Для системы, в которую входят такие части, можно вычислить — совершенно так же,

как мы это сделали для другого случая в предыдущей лекции — флуктуации энергии. Если одна из частей находится в соприкосновении, т. е. в условиях обмена энергией, с большим числом других частей или же с одной частью, но значительно большей, то средняя квадратичная флуктуации энергии дается формулой:

$$\overline{\varepsilon^2} = kT^2 c, \quad (35)$$

где c обозначает теплоемкость, определяемую уравнением:

$$c = \frac{dE}{dT}. \quad (36)$$

Таким образом, если известно E как функция T , то известно и $\overline{\varepsilon^2}$, и обратно, если известно $\overline{\varepsilon^2}$, то известно c , а, следовательно, и $\frac{dE}{dT}$. Это приводит нас к замечанию, что можно воспользоваться данными опыта различным образом, когда мы стремимся получить представление о том, что происходит в теле при повышении температуры и испускании энергии. Можно рассматривать — и это есть наиболее прямой путь — уравнение:

$$E = f(T)$$

для энергии черного излучения и строить теорию, делая гипотезы о строении материи и излучения — такие, что теоретическая форма функции f удовлетворяет опытным данным о зависимости E от T . Идя таким путем, Планк пришел к гипотезе квантов энергии.

Но можно идти и другим путем: рассматривая представление E как функции от T как чисто эмпирическое, вывести отсюда по формуле (35) значение $\overline{\varepsilon^2}$, которое теперь рассматривается как значение «экспериментально полученное»; затем делать такие гипотезы о структуре материи и строении излучения, которые могут объяснить эти флуктуации. Согласно формуле (35), теория, дающая согласие с опытом для $\overline{\varepsilon^2}$, даст нам также значения $\frac{dE}{dT}$; таким образом, остается сделать только один шаг, чтобы получить теорию, приводящую к значениям энергии, непосредственно даваемым опытом.

Становясь на эту точку зрения, можно сказать, что флуктуации не только необходимое следствие из современных теорий, но что они еще дают ключ к пониманию всей теории черного излучения.

ЛЕКЦИЯ ПЯТАЯ

38. Формула Планка для черного излучения. Мы займемся в этой последней лекции теоретическим изучением черного излучения.

Мы видели, что, делая определенную гипотезу — весьма общего характера — об определении вероятности данного состояния сложной системы, можно распространить применимость статистических методов на системы, части которых не повинуются законам классической механики. Такой частью может быть, например, определенная часть излучения, заполняющего эфир, соответствующая промежутку частот колебаний от ν до $\nu + d\nu$ ¹.

Планк² показал, что в состоянии равновесия этой элементарной части излучения принадлежит энергия, даваемая для единицы объема эфира формулой:

$$E d\nu = \frac{8\pi h\nu^2}{c^3 \left(e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1 \right)} d\nu, \quad (37)$$

где c — скорость света, h — постоянная, ныне называемая «постоянной Планка», и k — постоянная, уже встречавшаяся, равная $\frac{R}{N}$. Абсолютная температура обозначена, как всегда, буквой T .

Опыт подтверждает эту формулу очень хорошо. Мы вправе, таким образом, рассматривать ее как формулу эмпирическую и при ее помощи вычислять, как это было указано в конце последней лекции, флуктуации энергии.

Пусть остальная часть системы, к которой мы применим статистические методы, состоит из обычного тела, в котором, однако, мы будем отличать различные элементы. Пусть там будут материальные

¹ Я буду обозначать через ν число колебаний в секунду и через n число колебаний во время 2π . Эти числа я буду называть «частотой» колебаний, не давая им отдельных имен.

² M. Planck, Vorlesungen über die Theorie der Wärmestrahlung, 2-е издание, Leipzig, 1913.

атомы, повинующиеся законам классической механики и имеющие среди сложности того, чем мы занимаемся, вид старых друзей и друзей надежных, от которых нечего бояться каких-либо особых затруднений. Но к этому миру атомов нужно прибавить мир вибраторов или резонаторов. Они-то будут производить излучение, испускаемое телом при повышении температуры. По этой причине нужно, чтобы их природа была электромагнитной, так как они должны производить электромагнитные волны. Каждый из них обладает собственным периодом колебаний. Мы предположим, что существуют вибраторы всевозможных сортов, т. е. для всех значений частоты ν . Мы можем их подразделить на группы, причем каждая группа соответствует определенному промежутку частот $d\nu$ и содержит в единице объема весьма большое число вибраторов.

39. Энергия вибратора в поле черного излучения. Мы покажем сперва, что энергия вибратора может быть получена из функции, рассматриваемой в качестве эмпирической, дающей энергию $E d\nu$ элементарной части излучения. Если за эту функцию взять функцию Планка, даваемую формулой (36), то энергия вибратора частоты ν равна

$$\frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1},$$

если речь идет об одной степени свободы¹.

Можно, к счастью, для решения этой задачи пользоваться обычными законами электромагнетизма. Рассмотрим самый простой вибратор, состоящий из электрона заряда e , притягиваемого к положению равновесия квазиупругой силой, пропорциональной смещению ξ . Пусть он помещен в излучение, в котором мы рассматриваем для начала только промежуток $\nu, \nu + d\nu$. Если составляющая электрической силы излучения по направлению OX , в котором перемещается электрон, равна \mathbf{E}_x , то уравнение движения электрона напишется так:

$$m \frac{d^2\xi}{dt^2} = -f\xi - w \frac{d\xi}{dt} + e\mathbf{E}_x. \quad (38)$$

¹Мы не будем говорить здесь о втором виде теории Планка (I. с.), согласно которой средняя энергия вибратора превосходит величину, указанную в тексте, на $\frac{1}{2}h\nu$.

Электрическая сила \mathbf{E}_x выражается так:

$$\mathbf{E}_x = a \cos nt, \quad (39)$$

если положить

$$n = 2\pi\nu.$$

Для решения уравнения мы воспользуемся общепринятым приемом, а именно, возьмем для \mathbf{E}_x комплексное выражение:

$$\mathbf{E}_x = ae^{int}.$$

Под влиянием излучения частоты ν электрон совершает вынужденные колебания того же периода. Можно, таким образом, представить ξ выражением, аналогичным таковому для \mathbf{E}_x . Подставляя это выражение в уравнение (37), сразу находим:

$$\xi = \frac{a\varepsilon}{m(n_0^2 - n^2) + nwi} e^{int},$$

где

$$n_0 = \sqrt{\frac{f}{m}}.$$

Величина n_0 , равная $\frac{n_0}{2\pi}$, есть частота свободных колебаний электрона. Нам нужна энергия вибратора. Она дана формулой:

$$\int_0^b f\xi d\xi = \frac{1}{2}fb^2,$$

если обозначить через b максимальную элонгацию электрона; таким образом, достаточно вычислить b^2 . Но b равно модулю коэффициента при e^{int} в выражении для ξ . Таким образом получаем:

$$\frac{1}{2}fb^2 = \frac{1}{2} \frac{mn_0^2\varepsilon^2}{m^2(n_0^2 - n^2)^2 + n^2w^2} a^2.$$

С другой стороны, среднее значение квадрата выражения (38) равно $\frac{1}{2}a^2$; ограничиваясь той частью излучения, которая соответствует

рассматриваемому промежутку частот, мы можем, таким образом, написать:

$$\mathbf{E}_x^2 = \frac{1}{2}a^2;$$

так как направление колебаний в нашем промежутке частот совершенно произвольно, то средние значения \mathbf{E}_y^2 и \mathbf{E}_z^2 равны таковому для \mathbf{E}_x^2 . Таким образом, имеем:

$$\mathbf{E}^2 = \frac{3}{2}a^2.$$

А известно, что электрическая энергия в единице объема равна¹ $\frac{1}{2}\mathbf{E}^2$. Она, таким образом, равна $\frac{3}{4}a^2$, а полная энергия в единице объема равна $\frac{3}{2}a^2$, так как магнитная энергия электромагнитного излучения равна электрической энергии. С другой стороны, можно представить энергию, заключенную в единице объема, в виде

$$F(\nu) d\nu$$

или в виде

$$\frac{1}{2\pi} F(\nu) dn,$$

где $F(\nu)$ — функция, стоящая в правой части формулы (36).

Итак, в выражении, полученном для энергии резонатора, можно заменить $\frac{1}{2}a^2$ на $\frac{1}{6\pi}F(\nu)dn$, а это дает нам для энергии

$$\frac{1}{6\pi} \frac{mn_0^2\epsilon^2}{m^2(n_0^2 - n^2)^2 + n^2w^2} F(\nu) dn. \quad (40)$$

Это энергия, относящаяся к промежутку излучения от ν до $\nu + d\nu$. Чтобы получить полную энергию резонатора, нужно интегрировать это выражение по всем значениям n .

Выкладка очень упрощается, если заметить, что имеют значение для результата только значения $F(\nu)$ в непосредственном соседстве n_0 . Чтобы убедиться в этом, нужно обратить внимание на значение коэффициента сопротивления ω .

¹Мы пользуемся здесь «рациональными» единицами Хеvisida; электростатическая единица количества электричества здесь в $\sqrt{4\pi}$ раз меньше, чем обычно принятая единица.

Какова природа силы $-w \frac{d\xi}{dt}$, действующей на электрон? Это сила, ведущая к затуханию колебаний; единственная же сила такого рода, предсказываемая электродинамикой, происходит от испускания электроном излучения. Доказывается, что эта сила равна¹

$$\frac{\varepsilon^2}{6\pi c^3} \frac{d^3\xi}{dt^3},$$

где c обозначает скорость света, или для случая простых колебаний

$$-\frac{n^2 \varepsilon^2}{6\pi c^3} \frac{d\xi}{dt}.$$

Если для сокращения письма введем обозначение:

$$\omega = \frac{w}{mn},$$

то выражение (39) можно переписать так:

$$\frac{n_0^2 \varepsilon^2}{6\pi m} \frac{1}{(n^2 - n_0^2)^2 + n^4 \omega^2} F(\nu) dn. \quad (41)$$

Здесь ω — число, значение которого весьма мало по сравнению с единицей, например, порядка 10^{-7} .² Можно, таким образом, выбрать число s такое, что оно велико по сравнению с единицей, а произведение $s\omega$ весьма мало (например, $s = 10^4$).

¹ См. например, Г. А. Лоренц, «Теория электронов», стр. 75, ГТТИ, 1934.

² Имеем

$$\omega = \frac{n\varepsilon^2}{6\pi mc^3} \quad \text{или} \quad \omega = \frac{\varepsilon^2}{3\lambda mc^2};$$

в эти формулы можно подставить значения заряда ε , массы m и длины волны λ . Легче убедиться в малости значения ω , если воспользоваться формулой для электромагнитной массы шарового электрона радиуса R . Если принять, что заряд равномерно распределен по поверхности электрона, то

$$m = \frac{\varepsilon^2}{6\pi R c^2},$$

а отсюда

$$\omega = \frac{2\pi R}{\lambda};$$

но R — порядка 10^{-13} см и λ даже крайнего фиолетового превосходит 10^{-5} см. Таким образом, ω по порядку не выше, чем 10^{-7} .

Но выражение

$$(n^2 - n_0^2)^2 + n^4 \omega^2,$$

как функция переменной n , равное $\omega^2 n_0^4$ для $n = n_0$, имеет минимум, мало отличный от этого значения для

$$n = \frac{n_0}{\sqrt{1 + \frac{3}{2}\omega^2}}$$

(ω пропорционально n); для

$$n = (1 + s\omega)n_0$$

оно приближенно равно

$$4s^2\omega^2 n_0^4,$$

т. е. значительно больше, чем для минимума и чем при $n = n_0$.

Таким образом, видим, что множитель при $F(\nu) dn$ в выражении (40) имеет весьма острый максимум в соседстве с $n = n_0$; на весьма малом расстоянии от этого значения он практически равен нулю. Так как $F(\nu)$ изменяется с n значительно медленнее, то можно заменить $F(\nu)$ постоянным значением, соответствующим $n = n_0$, и распространить затем интегрирование от $n = -\infty$ до $n = +\infty$. Затем можно заменить $n^4 \omega^2$ на $n_0^4 \omega_0^2$, причем ω_0 соответствует n_0 , и $n^2 - n_0^2$ на $2n_0 n'$, если обозначить через n' новую переменную $n - n_0$. Окончательно имеем для энергии резонатора:

$$\frac{\varepsilon^2}{6\pi m} F(\nu) \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dn'}{4n'^2 + n_0^2 \omega_0^2} = \frac{\varepsilon^2}{12mn_0\omega_0} F(\nu)$$

или, принимая во внимание значение ω_0 :

$$\omega_0 = \frac{n_0 \varepsilon^2}{6\pi m c^3}$$

и заменяя n_0 на $2\pi\nu$:

$$\frac{c^3}{8\pi\nu^2} F(\nu) = \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}.$$

40. Обобщение предыдущего результата. Предыдущие рассуждения приводят нас к ряду замечаний. Во-первых, если резонатор забирает от излучения, его окружающего, энергию

$$\frac{\frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}}{,} \quad (42)$$

то это потому, что в уравнении движения мы допустили, что затухание исключительно происходит от излучения, источником которого является электрон. Явление это не что иное, как диффузия или рассеяние света, о котором мы уже говорили.

Если допустить, что кроме этой неизбежной причины для затухания существует еще другая причина, вызывающая сопротивление движения электрона, то значение величины w станет больше и энергия, которую резонатор берет от излучения, станет меньше.

Во-вторых, весьма важно, что полученный результат может быть сильно обобщен. Действительно, теория может быть распространена на резонатор с произвольным числом степеней свободы и строением, совершенно отличным от строения нашего «линейного» вибратора, и даже на материальную систему, имеющую конечный объем и способную к большому числу главных колебаний.

Пусть M — тело, помещенное в пространство, заполненное черным излучением, которое пронизывает тело, как вполне прозрачное. Все его частицы приходят в колебания и в свою очередь испускают излучение, приводящие к затуханию колебаний системы. Таким образом, можно поставить тот же вопрос, что и для резонатора: какова связь между энергией колебаний, возбужденных в теле, и энергией окружающего его черного излучения? Чтобы предыдущую теорию можно было перенести на этот случай, следует выбрать такие обстоятельства, чтобы погашение собственных колебаний было слабым. С этой целью можно поступить следующим образом. Окружим тело полостью C , подогнанной к нему и абсолютно отражающей как с внутренней, так и с внешней стороны. Положим сперва, что эта полость совершенно замкнута, так что нет никакого сообщения между телом и внешним черным излучением. При таких условиях каждая из колеблющихся частиц не испытывает при своем движении никакого сопротивления. В системе происходят свободные колебания — незатухающие — соответствующие его различным степеням свободы, причем для каждого из них существует вполне

определенный период колебаний. Пусть теперь в оболочке C проделано небольшое отверстие. Тотчас же начинается погашение собственных колебаний благодаря выходу излучения наружу; если отверстие достаточно мало, погашение будет почти совершенно незаметным. С другой стороны, одновременно с испусканием света наружу внешнее излучение начнет проникать в тело M и возбуждать колебания, так что состояние, там устанавливающееся, есть состояние вынужденных колебаний, как и в случае линейного вибратора; можно показать, что энергия, приходящаяся на каждую степень свободы, имеет то же значение (41), которое мы для него нашли¹.

Мы видим, что наша теорема обладает большой общностью. Одним из наиболее простых частных случаев, доступных рассмотрению, является тот, когда мы за тело M принимаем один вибратор, колеблющийся с той же частотой ν по трем взаимно перпендикулярным направлениям. Для его энергии получим уточненное значение (41), так как одна и та же энергия приходится на каждую из трех степеней свободы.

Можно также рассмотреть случай, когда полость C вовсе не содержит весомой материи; «тело» M сводится к объему V эфира, заключенному в этой оболочке. Если мы найдем все собственные колебания этого объема, ограничиваясь, однако, длинами волн, короткими по отношению к его размерам, то можно показать, что число возможных колебаний пропорционально V и не зависит от формы рассматриваемого «эфирного тела». Оно равно для промежутка частот $d\nu$:

$$\frac{8\pi\nu^2}{c^3}V d\nu. \quad (43)$$

Таково, следовательно, число степеней свободы, существующих в объеме V . Давая каждой из них энергию

$$\frac{\hbar\nu}{e^{\frac{\hbar\nu}{kT}} - 1},$$

снова находим для энергии, заключающейся в единице объема эфира, значение, даваемое формулой Планка.

Подобный же метод рассмотрения применим к случаю, когда оболочка C содержит какую-либо прозрачную материю. Действительно,

¹См. примечание VII в конце книги.

выражение (42) можно заменить таким:

$$\frac{8\pi}{\lambda^4} V d\lambda, \quad (44)$$

где λ — длина волны; в этом виде оно дает нам число собственных колебаний объема, длина волны которых заключается между λ и $\lambda + d\lambda$. Но для тела с показателем преломления μ (мы считаем здесь μ независимым от λ) имеем:

$$\lambda = \frac{c}{\mu\nu}$$

и выражение (43) может быть переписано так:

$$\frac{8\pi\mu^3\nu^2}{c^3} V d\nu.$$

Для каждого промежутка частот энергия, содержащаяся в среде с показателем преломления μ , в μ^3 раз больше, чем в эфире, который заполнял бы тот же объем. Результат этот, здесь нами найденный, давно и хорошо известен.

41. Замечания о теории теплоемкостей. Энергия вибратора, обладающего тремя степенями свободы, как мы видели, равна

$$E = \frac{3h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}.$$

Формула эта — основа теории теплоемкостей, принадлежащей Эйнштейну¹, которая поконится на следующих представлениях. В твердом теле каждый атом может колебаться вокруг своего положения равновесия по всем возможным направлениям. Каждый атом обладает определенным собственным периодом колебания; при данной температуре T он обладает энергией, выражаемой предыдущей формулой, если предположить, например, что тело заключено в оболочку, температура которой равна T и в которой существует, следовательно, черное излучение, соответствующее этой температуре. Если взять производную этого выражения для энергии атома по температуре, то получится то, что может быть названо теплоемкостью атома, т. е. количество энергии,

¹ A. Einstein, Ann. d. Physik **22**, 1907, 180.

которое нужно ему сообщить, чтобы он был в равновесии (относительно обмена энергиями) с черным излучением, соответствующим более высокой температуре, причем возрастание энергии отнесено к единице повышения температуры. Эта теплоемкость равна

$$c = \frac{dE}{dT} = \frac{3h^2\nu^2}{kT^2} \cdot \frac{\frac{h\nu}{kT}}{\left(e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1\right)^2}. \quad (45)$$

Мы видим согласно этой формуле, что теплоемкость стремится к нулю, когда мы приближаемся к абсолютному нулю. Она даже становится исчезающе малой, как только T становится малым по сравнению с $\frac{h\nu}{k}$. И действительно, опыт показал, что теплоемкость практически равна нулю задолго до абсолютного нуля.

Эта формула Эйнштейна удовлетворяет опыту только грубо. Она была изменена Нернстом и Линденманном¹, и в более новых работах Борн и Карман² и Дебай³ снова занялись этим вопросом для случая кристалла, применяя теорию упругости. Согласно общей теории, изложенной в предыдущем параграфе, каждой степени свободы приписывается энергия, даваемая выражением (41), и получается формула, изображающая теплоемкости весьма удовлетворительным образом.

Вернемся к основной точке зрения Эйнштейна и заметим сперва, что способ, которым тело нагревается от температуры T до температуры T' для получения его теплоемкости, не непременно — нагревание излучением. Каков бы ни был способ притока тепла, изменение энергии для перехода от T к T' будет то же. Заметим далее, что нет необходимости для применения формулы рассматривать ν как эмпирическую постоянную, которую следует определить так, чтобы совпадение между опытом и теорией было наилучшим: можно наперед указать, какие значения для ν нужно брать. И одним из прекрасных результатов теории является то, что, определив наперед значение ν посредством соображений, в которые теплоемкость вовсе не входит, мы для последней

¹ Nernst und Lindemann, Zeitschr. f. Elektrochemie 1911, 818.

² M. M. Born et v. Kármán, Phys. Zeitschr. **13**, 1912, 297.

³ M. Debye, Ann. d. Physik **39**, 1912, 789.

получаем значение, находимое экспериментально. Значение для ν , которое должно быть взято, можно получить различными способами. Один из них состоит в наблюдении остаточных лучей, которые сильнее всего поглощаются веществом и позволяют нам, таким образом, определить положение полосы поглощения, из которой получается значение для ν . Если произвести так вычисление для теплоемкости каменной соли, то получается действительно наблюдаемое значение.

Однако при рассмотрении этого простого случая — каменной соли — мы наталкиваемся на затруднения. Как каменная соль поглощает излучение, соответствующее значению ν , пригодному для выражения ее теплоемкости? Если она содержит только резонаторы, такие, как мы рассматривали, имеющие собственный период, соответствующий этому значению ν , то эти резонаторы обладали бы затуханием только от излучения, ими испускаемого, и наблюдавшее явление не было бы поглощением, а диффузией или рассеянием того рода, о котором мы уже несколько раз говорили. По-видимому, рядом с этой диффузией света в теле имеет место непосредственное превращение колебательной энергии в теплоту, т. е. в беспорядочное движение молекул. Можно составить себе представление об этом превращении, допустив, что тело содержит не только резонаторы, но еще и другие частицы, движущиеся беспорядочно, которые прекращают (например, при столкновении) правильные колебания резонаторов. Но легко видеть, что такое представление недопустимо.

Вот первое возражение, которое может быть сделано сразу, но которое может быть легко устранено. Столкновения, о которых я сейчас говорил, вводят для резонаторов новую причину затухания, которая выражается увеличением коэффициента сопротивления w в уравнении (37); но тогда, согласно сказанному в начале п. 40, резонаторы не получат от черного излучения ту энергию, которую мы для них принимаем. Можно на это ответить, что в состоянии теплового равновесия как раз бывающие в резонаторы частицы восполнят этот недостаток, давая резонаторам энергию, которую излучение им дать не может.

Таким образом, трудность лежит не здесь. Важнее, что современные теории не допускают в кристалле существования тех частиц, о которых мы сейчас говорили. Если, кроме того, их число не очень мало, то совпадение между измеренным значением теплоемкостей и теоретическими формулами становится невозможным, так как их энергия должна приниматься во внимание так же, как энергия резонаторов.

Таким образом, по-видимому, нужно обходиться при объяснении всех явлений одними резонаторами¹.

В общем нужно признаться, что механизм поглощения остается пока еще очень таинственным.

Заметим, наконец, что изменения теплоемкости заставляют ясно понять, что классические представления должны быть изменены, и притом глубоким образом. Например, известно, что при абсолютных 100 градусах теплоемкость алмаза почти равна нулю; поместим его в гелий той же температуры. Живая сила атомов гелия равна четверти таковой при абсолютных 400 градусах и их скорость наполовину меньше скорости при этой температуре. Следовательно, она еще очень значительна, что-то вроде 500 м/сек. Допустим теперь, что температура всей системы повышается на один градус; скорость атомов гелия при этом возрастает заметным образом и в то же самое время атомы алмаза нагреваются на один градус, почти не боясь для этого теплоты. По-видимому, отсюда следует, что удары гелиевых атомов не должны производить никакого действия. Такое заключение находится в ярком противоречии с обычными законами механики.

42. Теория флюктуации и кванты энергии. Ограничимся этим по вопросу о теплоемкостях и закончим эту лекцию несколькими замечаниями о применении теории флюктуаций к черному излучению. Соображения, которые я здесь изложу, принадлежат, главным образом, Эйнштейну¹.

Допустим, что мы имеем некоторый объем эфира V , соприкасающийся с произвольным телом M , причем вся система имеет температуру T . Энергия черного излучения, заключающаяся в промежутке ν , $\nu + d\nu$, равна

$$E = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} V d\nu,$$

что можно написать и так:

$$E = \sigma \omega V d\nu,$$

полагая

$$\sigma = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3},$$

¹См. примечание VIII в конце книги.

¹La théorie du rayonnement et les quanta, Réunion Solvay, Paris, 1912, 419.

и

$$\omega = \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}.$$

Энергия этой элементарной части излучения весьма мала по сравнению с таковой всей системы. Отсюда следует, что неправильные флуктуации плотности энергии для рассматриваемого промежутка $d\nu$ вычисляются при помощи формулы (23) третьей лекции. Она нам дает:

$$\overline{\varepsilon^2} = kT^2 \frac{dE}{dT} = kT^2 \sigma V \frac{d\omega}{dT} d\nu.$$

Легко находим

$$\frac{d\omega}{dT} = \frac{h\nu}{kT^2} (\omega + \omega^2),$$

откуда

$$\overline{\varepsilon^2} = h\nu E + \frac{h\nu}{\sigma V d\nu} E^2$$

или же

$$\overline{\varepsilon^2} = h\nu E + \frac{c^3}{8\pi\nu^2} \frac{E^2}{d\nu} \frac{V}{V}. \quad (46)$$

Результат весьма интересен, так как в нем значение средней квадратичной флуктуации распадается на две части, причем одна пропорциональна энергии эфира E , другая — ее квадрату E^2 . Займемся в отдельности этими двумя членами.

Второй член, содержащий E^2 , ничем не замечателен. Он дает флуктуации, происходящие от волновой природы излучения. Действительно, в каждой части замкнутого пространства, в котором находится излучение, налагаются друг на друга в каждый момент времени множество волн, направленных различным образом, фазы которых имеют совершенно произвольные значения. Происходят интерференции, результат которых беспорядочно изменчив. Энергия в единице объема, происходящая от наложения двух волн того же периода с амплитудами a_1 и a_2 , то равна $(a_1 + a_2)^2$, то $(a_1 - a_2)^2$, то имеет значение, промежуточное между этими двумя; в среднем она равна $a_1^2 + a_2^2$. Легко видеть: если амплитуды a_1 и a_2 изменяются в отношении единицы к s , флуктуации энергии изменятся, как среднее значение E , в отношении единицы

к s^2 ; следовательно, средний квадрат флуктуации пропорционален E^2 . Рассуждение это справедливо для излучения, заключающегося в промежутке частот $d\nu$, и можно даже при более подробном рассмотрении получить коэффициент при E^2 в формуле (45)¹.

Так как член, содержащий E^2 , не представляет никаких затруднений, то мы не будем им далее заниматься. Что касается первого члена, то он приводит, и при том совершенно простым образом, к теории *квантов* энергии. Предположим, не вдаваясь в подробности о том, как представить себе подобное строение, что энергия, принадлежащая промежутку $\nu, \nu + d\nu$ черного излучения, распадается на равные элементарные части определенной величины q . Допустим далее, что по той или другой причине число этих квантов, существующих в объеме V , испытывает флуктуации, совершенно аналогичные тем, которые испытывает число газовых молекул, находящихся в малой части общего объема. Если n — среднее число *квантов* — определенное или для одной системы, рассматриваемой в продолжении весьма долгого времени, или же для большого числа тождественных систем в данный момент времени и n' — отклонение действительного числа от среднего значения, то

$$\overline{n'^2} = n.$$

Таким образом, средняя флуктуация энергии равна

$$\overline{\varepsilon^2} = \overline{n'^2 q^2} = nq^2 = qE,$$

так как, очевидно, имеем:

$$nq = E.$$

Мы найдем, таким образом, первый член выражения для $\overline{\varepsilon^2}$, данного выше, если положим

$$q = h\nu.$$

Это основная формула теории квантов, согласно которой величина кванта пропорциональна частоте колебательной энергии, для обмена которой он служит, так сказать, монетной единицей.

43. Флуктуации в переносе энергии. Мы допустили, что «по той или другой причине» распределение квантов походит на распределение молекул газа. Попытаемся глубже проникнуть в задачу обмена

¹См. примечание IX в конце книги.

энергиями между телом и эфиром, ограничивая себя, конечно, излучением промежутка $\nu, \nu + d\nu$. Скажем сейчас же, что нам придется пользоваться гипотезами, которые могут показаться более или менее сомнительными.

Рассмотрим сперва средние значения, взятые по весьма продолжительному промежутку времени, количества энергии, переходящих из эфира к телу M и обратно в единицу времени. Когда тело берет от эфира некоторую энергию, то это значит, что оно поглощает часть лучей, на него падающих. Естественно представить эту поглощенную энергию в виде

$$\alpha E,$$

где α — коэффициент, зависящий от свойств тела M . Так как имеет место равновесие, то то же выражение может служить для представления энергии, испущенной в среднем в единицу времени.

Если умножить это выражение на некоторый промежуток времени, то произведение дает значение поглощенной или испущенной в этом промежутке энергии, если отвлечься от флуктуаций.

Рассмотрим теперь, становясь на эту точку зрения, то, что происходит в продолжение короткого промежутка времени τ . В начале этого промежутка энергия эфира равна не точно E , но, например, $E + \varepsilon$; величина ε есть отклонение; его изменение между моментами времени t и $t + \tau$ считаем незначительным. Если промежуток τ достаточно длинен, так что волны пробегают большое число раз пространство, занятое эфиром, то вся энергия этого пространства даст долю в общее поглощенное телом M количество. Таким образом, следует представить это количество как

$$\alpha(E + \varepsilon)\tau.$$

Но энергия, испущенная телом M , равна по-прежнему

$$\alpha E\tau,$$

потому что теплоемкость этого тела значительно превосходит теплоемкость излучения промежутка $\nu, \nu + d\nu$ и, следовательно, изменение ε его энергии не может заметно повлиять на его температуру и его свойства. Испускание, таким образом, осталось прежним, так что окончательно энергия эфира изменилась на

$$-\alpha\varepsilon\tau.$$

Так было бы, если бы все происходило совершенно «правильным» образом. Но мы теперь допустим, что в силу беспорядочных флуктуаций поглощение за время τ превзошло на некоторую величину ω_1 то значение, которое мы ему приписали; испускание также испытalo флуктуацию ω_2 .

Таким образом, имеем, обозначая через ε' избыток энергии в эфире в конце промежутка времени τ ,

$$\varepsilon - \varepsilon' = \alpha\varepsilon\tau + \omega_1 - \omega_2,$$

или

$$\varepsilon' = \varepsilon(1 - \alpha\tau) - \omega_1 + \omega_2.$$

Возведем это уравнение в квадрат и возьмем среднее значение для большого числа систем, тождественных с той, которую мы рассматриваем; член, содержащий τ^2 , можно отбросить, ибо промежуток τ весьма короток. Если флуктуации испускания и поглощения независимы друг от друга и от отклонения ε , существующего в начале промежутка времени τ , то имеем:

$$\overline{\omega_1\omega_2} = 0, \quad \overline{\varepsilon\omega_1} = 0, \quad \overline{\varepsilon\omega_2} = 0$$

и, следовательно,

$$\overline{\varepsilon'^2} = \overline{\varepsilon^2}(1 - 2\alpha\tau) + \overline{\omega_1^2} + \overline{\omega_2^2}.$$

Наконец, в силу

$$\overline{\varepsilon'^2} = \overline{\varepsilon^2}$$

предыдущее уравнение имеет следствием такое:

$$\overline{\omega_1^2} + \overline{\omega_2^2} = 2\alpha\tau\varepsilon^2. \quad (47)$$

Эта формула, которую можно сравнить с таковой для броуновского движения, указывает на связь отклонения энергии эфира ε , с одной стороны, с флуктуациями в поглощении и испускании, с другой. Этим последним нужно приписать первый член правой части формулы (45); нужно, следовательно, писать

$$\overline{\omega_1^2} + \overline{\omega_2^2} = 2h\nu\alpha\tau E = 2h\nu E_0, \quad (48)$$

где E_0 обозначает количество энергии, которым обменялись бы за время τ тело и эфир, если бы поглощение и испускание происходило совершенно правильно.

Мы видим, что посредством своих флуктуаций как испускание, так и поглощение вносят свою долю в $\overline{\varepsilon^2}$. Если эти доли равны, то имеем:

$$\overline{\omega_1^2} = \overline{\omega_2^2} = h\nu E_0. \quad (49)$$

Гипотеза *квантов* дает этим формулам простое толкование. Если испускание происходит *квантами* величины q , то тогда, рассуждая так же, как в предыдущем параграфе, получаем:

$$\overline{\omega_1^2} = \overline{n'^2 q^2} = nq^2 = qE_0,$$

что дает для $\overline{\omega_1^2}$ то значение, которое мы получили, если положить

$$q = h\nu.$$

Нет надобности указывать, что это же рассуждение применимо и к поглощению.

В духе замечаний, которыми мы закончили предыдущую лекцию, можно сказать, что представление *квантов* в явлениях испускания и поглощения вместе с флуктуациями, следующими отсюда, приводят нас к формуле Планка.

Действительно, из уравнений (48) можно вывести уравнение (47). Затем, пользуясь соотношением (46),

$$\overline{\varepsilon^2} = h\nu E.$$

Если дополнить выражение для $\overline{\varepsilon^2}$ членом, происходящим от интерференции, то снова получим формулу:

$$\overline{\varepsilon^2} = h\nu E + \frac{c^3}{8\pi\nu^2 d\nu} \frac{E^2}{V},$$

которая, если сопоставить ее с уравнением

$$\overline{\varepsilon^2} = kT^2 \frac{dE}{dT},$$

приводит к дифференциальному уравнению, интеграл которого есть

$$\frac{1}{E} = C e^{\frac{h\nu}{kT}} - \frac{c^3}{8\pi h\nu^3 V d\nu}.$$

Постоянную интегрирования определяем из требованияния, что для $T \rightarrow \infty$ мы должны иметь $E \rightarrow \infty$.

Отсюда получаем:

$$C = \frac{c^3}{8\pi h\nu^3 V d\nu};$$

заменяя C этим выражением, сейчас же получаем формулу Планка.

Заметим, наконец, что нет необходимости приписывать флюктуациям испускания и поглощения равное участие в флюктуациях энергии. С той точки зрения, которую мы приняли, можно, например, положить

$$\omega_2 = 0, \quad \overline{\omega_1^2} = 2h\nu E_0.$$

Но это заставит нас приписать квантам величину $2h\nu$ вместо $h\nu$.

44. О квантах энергии в материи и в эфире. В предыдущем мы рассматривали, как отдельную элементарную часть нашей сложной системы, промежуток $\nu, \nu + d\nu$ черного излучения. Вычисление флюктуаций для этого промежутка было взято нами из теории флюктуаций числа молекул идеального газа, находящихся в малой части объема, содержащего весь газ.

Изучаемую систему можно разбить на две части весьма различными способами; в каждом случае можно спросить, будут ли существовать флюктуации — и какой величины — для распределения энергии между этими двумя частями. Можно даже рассматривать полость с абсолютно отражающими стенками, содержащую только эфир. Если, выделив мысленно фиктивной поверхностью малую часть этого эфира, мы к этой части применим нашу общую формулу, дающую среднюю квадратичную флюктуацию $\overline{\epsilon^2}$ энергии, то мы придем к формуле, аналогичной формуле (45) п. 42. Но существование члена $h\nu E$ здесь очень стеснительно. Приходится толковать его, полагая, что обмен энергией сквозь поверхность раздела происходит квантами. Но, так как только волны служат переносчиками этого обмена, мы принуждены допустить, что волны эти имеют разрывное строение, такое, что энергия собрана в кванты. Хотя такое представление дает легкое толкование некоторым явлениям (фотоэлектричество, лучи Рентгена и т. д.), но, по-видимому, его никак нельзя примирить с явлениями интерференции.

Эта невозможность заставляет думать, что быть может начала статистической механики неприменимы к рассматриваемому случаю.

Быть может, нельзя уже говорить для системы, части которой не материальны, но состоят исключительно из эфира и излучения в нем, что существование какого-либо состояния в одной части совместно или, может быть, комбинировано с каким-либо состоянием другой части, состоянием, которое само по себе вполне возможно. Вероятность данного состояния всей системы при этой точке зрения не равняется произведению двух вероятностей, определенных каждой посредством параметров, относящихся к каждой части в отдельности. Можно, таким образом, поставить вопрос: не необходимо ли присутствие в эфире материального тела для применения начал статистической механики? Как только такое тело присутствует, возможно повторить рассуждение, которым мы пользовались в п. 43; оно показывает: если кванты имеют величину $\hbar\nu$, то они должны входить как в акт испускания, так и поглощения.

Что испускание происходит квантами, легко можно согласовать с картиной, которую следует составить себе о механизме явления. Легко понять следующее: если атом начал испускать энергию, то он принужден испустить ее в определенном конечном количестве, чтобы равновесие, при нарушении которого началось испускание, снова восстановилось. Частица, возбужденная толчком, должна испустить всю энергию, ею полученную. Но значительно труднее представить себе, согласно замечанию, сделанному о трудности приписания волнам разрывной структуры, что эфир сообщает телу энергию квантами, что, одним словом, поглощение излучения происходит квантами¹.

Быть может, можно устраниТЬ эту трудность следующим образом. Вместо того чтобы рассматривать с одной стороны эфир и с другой — все материальное тело, состоящее из обычных атомов и резонаторов как составляющих системы, между которыми происходит обмен энергиями, можно рассматривать эфир в м е с т е с резонаторами за одну часть системы и материальное тело — без резонаторов — за другую. Чтобы применить теорию флюктуаций, разделяем первую часть системы на элементарные составляющие, из которых каждая заключает в себе одновременно черное излучение промежутка ν , $\nu + d\nu$ и резонаторы, для которых их собственные частоты колебаний заключаются в этом же промежутке. Исходя из этого представления, получаем прежнюю формулу для флюктуации энергии. Но теперь можно допустить, что

¹ В новой форме, данной Планком его теории (l. c.), допускается, что только испускание происходит квантами.

обмен энергией квантами происходит между резонаторами и материей, а обмен энергией между эфиром и резонатором может происходить непрерывным образом, причем отношение между энергией вибраторов и эфира считается абсолютно постоянным. Резонаторы служат здесь, таким образом, помощниками для передачи эфиру в приемлемой для него форме, т. е. непрерывной энергии, которую они получают от материи под видом квантов, так же, как они передают материи под видом отдельных квантов энергию, забираемую ими непрерывным образом из излучения.

45. Замечание о сравнительном значении статистической механики и термодинамики. В заключение поставим вопрос о сравнительной мощности методов статистической механики и классической термодинамики. На первый взгляд кажется, что статистическая механика имеет значительно большее значение, так как ее можно применить к произвольным состояниям, в то время как термодинамика рассматривает только состояния равновесные. Это так. Но входит ли вся классическая термодинамика в статистику? Пример, взятый из работ Гельмгольца, заставляет усомниться в этом. Известны изменения концентрации, происходящие в электролите вблизи электродов, когда сквозь него проходит ток. Под действием электрической силы ионы двух родов не движутся с одной и той же скоростью, но со скоростями, пропорциональными их подвижностям u и v . Проводимость определяется суммой $u+v$; наоборот, изменение концентрации зависит, смотря по обстоятельствам, от u или от v .

Существует другое явление, связанное с изменением концентрации; это возникновение электродвижущей силы, когда концентрации различны вблизи электродов. Гельмгольц¹ развел термодинамическую теорию этого явления; она дает для электродвижущей силы выражение, в которое входит отношение $\frac{u}{v}$. Такой результат в первый момент кажется весьма удивительным. В уравнения термодинамики никогда не входят сопротивления или подобные им величины, а величины u и v определяются сопротивлениями, испытываемыми ионами при их движении в воде. Нельзя отрицать, что здесь мы имеем дело с чем-то парадоксальным, хотя результат кажется менее странным, если вспомнить, что величины u и v входят в окончательное уравнение только в виде отношения.

¹ Helmholtz, Ann. d. Physik u. Chemie 3, 1878, 201.

Как бы то ни было, совсем не видно, как можно получить результат Гельмгольца при помощи статистической механики. Позволительно поэтому заключить, что в настоящий момент области двух методов не вполне совпадают, хотя и имеют общей обширную часть.

И в этой области, как мы видели, существует много задач, которые открывают нам еще неисследованные тайны. Нужно ли на это жаловаться? Конечно, нет; разве неразгаданная еще загадка не является существенным элементом того обаяния, которым обладает для нас наука?

Примечания автора¹

I. (Стр. 26)

Объем шара S_n (гиперсферы) радиуса r в пространстве n измерений.

Объем этот пропорционален r^n . Действительно, для сравнения двух шаров радиусов r_1 и r_2 можно их разбить на бесконечно малые параллелепипеды, ребра которых параллельны координатным осям, таким образом, что две эти фигуры подобны. Тогда числа параллелепипедов равны друг другу, а объем параллелепипеда первой фигуры так относится к объему соответствующего параллелепипеда второй фигуры, как r_1^n относится к r_2^n .

Таким образом, можем написать

$$S_n = C_n r^n,$$

где C_n — постоянная, зависящая от n .

Мы можем связать C_n с C_{n-1} . Рассмотрим часть S_n , заключенную между плоскостями, заданными значениями x_1 и $x_1 + dx_1$ первой координаты (предполагаем, что начало координат совпадает с центром шара). Пересечение плоскости x_1 с шаром S_n есть шар в пространстве $n-1$ измерения (x_2, \dots, x_n) . Так как радиус этой сферы равен $\sqrt{(r^2 - x_1^2)}$, то для объема нашего слоя получим

$$C_{n-1} (r^2 - x_1^2)^{\frac{n-1}{2}} dx_1.$$

Отсюда следует:

$$S_n = C_n r^n = C_{n-1} \int_{-r}^{+r} (r^2 - x_1^2)^{\frac{n-1}{2}} dx_1$$

¹Нумерация формул в примечаниях ведется курсивом.

или, делая подстановку $x_1 = r \cos \varphi$,

$$C_n = C_{n-1} \int_0^\pi \sin^n \varphi \, d\varphi. \quad (1)$$

Последний интеграл равен

$$\frac{(n-1)(n-3)\dots 1}{n(n-2)\dots 2} \pi$$

для n четного и

$$\frac{(n-1)(n-3)\dots 2}{n(n-2)\dots 3} 2$$

для n нечетного. Отсюда получаем, комбинируя уравнение (1) с аналогичной формулой

$$C_{n-1} = C_{n-2} \int_0^\pi \sin^{n-1} \varphi \, d\varphi,$$

как для n четного, так и для n нечетного:

$$C_n = \frac{2\pi}{n} C_{n-2}.$$

Но мы имеем:

$$C_2 = \pi, \quad C_3 = \frac{4}{3}\pi,$$

откуда, следовательно, для n четного

$$C_n = \frac{(2\pi)^{\frac{n}{2}}}{n(n-2)\dots 2}$$

и для n нечетного

$$C_n = \frac{2^{\frac{n+1}{2}} \pi^{\frac{n-1}{2}}}{n(n-2)\dots 1}.$$

II. (Стр. 40)

Вот несколько более подробное изложение рассуждения, данного в тексте в главных своих чертах.

Вместо $3n$ координат p_{1x}, \dots, p_{nz} можно ввести другие p'_1, \dots, p'_{3n} , которые выбираем прямоугольными, так, чтобы квадрат расстояния точки от начала координат равнялся $p'^2_1 + \dots + p'^2_{3n}$. Можно три из этих новых координат $p'_1, p'_{n+1}, p'_{2n+1}$ выбрать так, что они перпендикулярны к плоскостям

$$p_{1x} + \dots + p_{nx} = a, \quad (2)$$

$$p_{1y} + \dots + p_{ny} = b, \quad (3)$$

$$p_{1z} + \dots + p_{nz} = c; \quad (4)$$

и далее, что p'_2, \dots, p'_n параллельны первой плоскости, p'_{n+2}, \dots, p'_{2n} — второй и $p'_{2n+2}, \dots, p'_{3n}$ — третьей, причем координаты каждой группы, кроме того, взаимно перпендикулярны. Легко видеть, что координаты $p'_n, p'_{n+1}, p'_{2n+1}$ даются выражениями:

$$\frac{p_{1x} + \dots + p_{nx}}{\sqrt{n}}, \quad \frac{p_{1y} + \dots + p_{ny}}{\sqrt{n}}, \quad \frac{p_{1z} + \dots + p_{nz}}{\sqrt{n}}$$

и что, следовательно, условия (2), (3), (4) дают им значения

$$\frac{a}{\sqrt{n}}, \quad \frac{b}{\sqrt{n}}, \quad \frac{c}{\sqrt{n}}.$$

Так как сумма квадратов p'_1, \dots, p'_{3n} должна равняться (для значения энергии равного E) $2mE$, то сумма квадратов $p'_2, \dots, p'_n, p'_{n+2}, \dots, p'_{2n}, p'_{2n+2}, \dots, p'_{3n}$, имеет значение

$$2mE - \frac{a^2 + b^2 + c^2}{n} = 2mE'.$$

Чтобы получить значение энтропии для приведенной протяженности ($p'_2, \dots, p'_n, p'_{n+2}, \dots, p'_{2n}, p'_{2n+2}, \dots, p'_{3n}$) нужно в формуле (3) первой лекции заменить E на E' и n на $n-1$. Последнее изменение не имеет для выражения энтропии никакого значения.

III. (Стр. 57)

Следующее рассуждение приводит к формуле:

$$\overline{\nu^2} = \frac{n_1 n_2}{n}$$

без допущения, что n велико.

Для краткости введем обозначения:

$$\frac{v_1}{v} = p, \quad \frac{v_2}{v} = q, \quad (p + q = 1)$$

и

$$\frac{n!}{n_1! n_2!} = \binom{n}{n_1}.$$

Вероятность, что n_1 молекул находятся в объеме v_1 и n_2 в объеме v_2 , напишется теперь так:

$$\Pi = \binom{n}{n_1} p^{n_1} q^{n-n_1};$$

это выражение годится и для $n_1 = 0$ и для $n_1 = n$, если только положить $\binom{n}{0} = 1$, $\binom{n}{n} = 1$. Отсюда получаем

$$\sum_{n_1=0}^n \Pi = 1,$$

так как согласно биномиальной формуле

$$\sum_{n_1=0}^n \binom{n}{n_1} p^{n_1} q^{n-n_1} = (p+q)^n = 1.$$

Среднее значение величины a , зависящей от числа n_1 , равно

$$\bar{a} = \sum_{n_1=0}^n \Pi a.$$

Например, имеем

$$\begin{aligned}\overline{n_1} &= \sum_{n_1=0}^n \Pi n_1 = \sum_{n_1=1}^n \Pi n_1 = n \sum_{n_1=1}^n \binom{n-1}{n_1-1} p^{n_1} q^{n-n_1}, \\ \overline{n_1(n_1-1)} &= \sum_{n_1=0}^n \Pi n_1(n_1-1) = \sum_{n_1=2}^n \Pi n_1(n_1-1) = \\ &= n(n-1) \cdot \sum_{n_1=2}^n \binom{n-2}{n_1-2} p^{n_1} q^{n-n_1}.\end{aligned}$$

Положим в первом уравнении $n-1 = n'$, $n_1-1 = n'_1$, и во втором $n-2 = n'$, $n_1-2 = n'_1$; тогда найдем

$$\begin{aligned}\overline{n_1} &= np \sum_{n'_1=0}^{n'} \binom{n'}{n'_1} p^{n'_1} q^{n'-n'_1} = np, \\ \overline{n_1(n_1-1)} &= n(n-1)p^2 \sum_{n'_1=0}^{n'} \binom{n'}{n'_1} p^{n'_1} q^{n'-n'_1} = n(n-1)p^2\end{aligned}$$

и отсюда:

$$\overline{n_1^2} = n(n-1)p^2 + np.$$

Результат для $\overline{n_1}$ можно было предвидеть. Будем понимать теперь под ν отклонение от этого среднего значения, т. е. разность $n_1 - np$. Для среднего квадрата этой величины находим:

$$\begin{aligned}\overline{\nu^2} &= \overline{n_1^2} - 2\overline{n_1}np + n^2p^2 = n(n-1)p^2 + np - 2n^2p^2 + n^2p^2 = \\ &= n(p-p^2) = npq = \frac{n_1 n_2}{n}.\end{aligned}$$

IV. (Стр. 64)

1. Вот как можно определить электромагнитное поле, производимое в однородном изотропном диэлектрике заданными электродвижущими силами¹.

¹См. примечание на стр. 82.

Пусть \mathbf{E} — электрическая сила, \mathbf{H} — магнитная сила, \mathbf{D} — диэлектрическое смещение, \mathbf{F} — электродвижущая сила; ее составляющие — заданные функции координат и времени; допустим далее, что магнитная проницаемость равна единице. Тогда уравнения нашей задачи следующие:

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial \mathbf{H}_z}{\partial y} - \frac{\partial \mathbf{H}_y}{\partial z} &= \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{D}_x}{\partial t} \quad \text{и т. д.,} \\ \frac{\partial \mathbf{E}_z}{\partial y} - \frac{\partial \mathbf{E}_y}{\partial z} &= -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{H}_x}{\partial t} \quad \text{и т. д.,} \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

где c — скорость света в пустоте и

$$\mathbf{D} = \varepsilon(\mathbf{E} + \mathbf{F}). \quad (6)$$

Введем вектор \mathbf{A} , составляющие которого определяются уравнениями

$$\frac{\partial^2 \mathbf{A}_x}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \mathbf{A}_x}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \mathbf{A}_x}{\partial z^2} - \frac{1}{u^2} \frac{\partial^2 \mathbf{A}_x}{\partial t^2} = -\mathbf{F}_x \quad \text{и т. д.;} \quad (7)$$

в них

$$u = \frac{c}{\sqrt{\varepsilon}}$$

— скорость света в рассматриваемой среде. Тогда функции

$$\left. \begin{aligned} \mathbf{E}_x &= \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial \mathbf{A}_x}{\partial x} + \frac{\partial \mathbf{A}_y}{\partial y} + \frac{\partial \mathbf{A}_z}{\partial z} \right) - \frac{\varepsilon}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{A}_x}{\partial t^2} \quad \text{и т. д.,} \\ \mathbf{H}_x &= \frac{\varepsilon}{c} - \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\partial \mathbf{A}_z}{\partial y} - \frac{\partial \mathbf{A}_y}{\partial z} \right) \quad \text{и т. д.} \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

удовлетворяют уравнениям (5) и (6). В этом легко убедиться непосредственной подстановкой.

Дифференциальные уравнения (7) имеют решение

$$\mathbf{A}_x = \frac{1}{4\pi} \int \frac{1}{r} \mathbf{F}_x(t - \frac{r}{u}) dv \quad \text{и т. д.,} \quad (9)$$

где интегрирование распространено на все бесконечное пространство, r — расстояние объемного элемента dv от точки, для которой \mathbf{A} вычисляется, а значок $t - \frac{r}{u}$ указывает, что для определения \mathbf{A} во время t

нужно брать значения \mathbf{F}_x , \mathbf{F}_y , \mathbf{F}_z в элементе dv в момент времени $t - \frac{r}{u}$. Видим, что формулы (8) и (9) содержат полное решение задачи.

2. Воспользуемся этими результатами, чтобы найти поле, производимое периодической электродвижущей силой, имеющей составляющие

$$\mathbf{F}_x = p \cos nt, \quad \mathbf{F}_y = 0, \quad \mathbf{F}_z = 0$$

и действующей только в одном элементе объема dv , расположеннном в начале координат. Для этого случая имеем:

$$\begin{aligned} \mathbf{A}_x &= \frac{p}{4\pi} \frac{dv}{r} \cos n(t - \frac{r}{u}), \quad \mathbf{A}_y = 0, \quad \mathbf{A}_z = 0, \\ \mathbf{E}_x &= \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} - \frac{1}{u^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \right) \mathbf{A}_x, \quad \mathbf{E}_y = \frac{\partial^2 \mathbf{A}_x}{\partial x \partial y}, \quad \mathbf{E}_z = \frac{\partial^2 \mathbf{A}_x}{\partial x \partial z}, \\ \mathbf{H}_x &= 0, \quad \mathbf{H}_y = \frac{c}{u^2} \frac{\partial^2 \mathbf{A}_x}{\partial t \partial z}, \quad \mathbf{H}_z = -\frac{c}{u^2} \frac{\partial^2 \mathbf{A}_x}{\partial t \partial y}. \end{aligned}$$

Если расстояние r велико по сравнению с длиной волны, то можно пренебречь членами порядка величин $\frac{1}{r^2}$ или $\frac{1}{r^3}$. Тогда находим

$$\begin{aligned} \mathbf{E}_x &= \left(\frac{1}{r} - \frac{x^2}{r^3} \right) \omega, \quad \mathbf{E}_y = -\frac{xy}{r^3} \omega, \quad \mathbf{E}_z = -\frac{xz}{r^3} \omega, \\ \mathbf{H}_x &= 0, \quad \mathbf{H}_y = \frac{c}{u} \cdot \frac{z}{r^2} \omega, \quad \mathbf{H}_z = -\frac{c}{u} \cdot \frac{y}{r^2} \omega, \end{aligned}$$

где мы для сокращения положили

$$\frac{n^2 p}{4\pi u^2} dv \cos n(t - \frac{r}{u}) = \omega.$$

3. Мы интересуемся излучением, для которого источником является элемент dv . Оно дается теоремой Пойнгга, согласно которой мы имеем для составляющих потока энергии \mathbf{S} :

$$\mathbf{S}_x = c(\mathbf{E}_y \mathbf{H}_z - \mathbf{E}_z \mathbf{H}_y) \quad \text{и т. д.}$$

или

$$\mathbf{S}_x = \frac{c^2}{u} \cdot \frac{x(y^2 + z^2)}{r^5} \omega^2, \quad \mathbf{S}_y = \frac{c^2}{u} \cdot \frac{y(y^2 + z^2)}{r^5} \omega^2, \quad \mathbf{S}_z = \frac{c^2}{u} \cdot \frac{z(y^2 + z^2)}{r^5} \omega^2.$$

Мы видим, что поток энергии направлен по прямым, исходящим из элемента dv , и что его интенсивность равна

$$\frac{c^2}{u} \cdot \frac{y^2 + z^2}{r^4} \omega^2.$$

Чтобы получить средний поток за единицу времени, нужно здесь заменить $\cos^2 n(t - \frac{r}{u})$ на $\frac{1}{2}$. Затем, чтобы получить полное излучение, нужно вычислить интеграл от предыдущего выражения, распространенный на поверхность шара, описанного вокруг dv с радиусом r . Окончательно для энергии, испускаемой элементом dv в единицу времени, получаем

$$\frac{c^2 n^4 p^2 (dv)^2}{12\pi u^5}. \quad (10)$$

Результат этот содержит амплитуду p электродвижущей силы \mathbf{F} , но ясно, что он не зависит ни от направления, ни от фазы этой силы.

4. Рассмотрим теперь пучок света, распространяющийся в направлении оси x . Мы можем представить его так:

$$\mathbf{E}_y = a \cos n(t - \frac{x}{u}), \quad \mathbf{H}_z = a \frac{c}{u} \cos n(t - \frac{x}{u}).$$

Интенсивность J , которую мы измеряем средним потоком энергии в направлении OX , отнесенными к единице времени и единице поверхности, дана выражением

$$J = \frac{a^2 c^2}{2u}. \quad (11)$$

Рассеяние света производит уменьшение интенсивности по мере распространения пучка. Это ослабление нам нужно вычислить.

Пусть Ω и Ω' — два сечения пучка, отстоящие друг от друга на расстоянии dx ; разделим на элементы dv слой Ωdx , заключенный между этими сечениями. Согласно тому, что было сказано в тексте, нам нужно представить себе в каждом из этих элементов электродвижущую силу, амплитуда которой равна¹

$$a \frac{\Delta\varepsilon}{\varepsilon} = \frac{a\alpha}{\varepsilon} \cdot \frac{\Delta n}{dv}.$$

¹Число молекул в элементе dv я обозначаю через n прямое, так как n курсивное обозначает у нас частоту колебаний.

Это выражение нужно подставить на место p в выражении (10). Заменяя, кроме того, a^2 на $\frac{2u}{c^2}J$ согласно уравнению (11), α на $\frac{\varepsilon - 1}{N}$, $(\Delta n)^2$ на $N dv$ (см. текст) и n на $\frac{2\pi c}{\lambda}$, где λ — длина волны в пустоте, получаем:

$$\frac{8\pi^3 c^4 (\varepsilon - 1)^2}{3N\lambda^4 u^4 \varepsilon^2} J dv = \frac{8\pi^3 (\varepsilon - 1)^2}{3N\lambda^4} J dv.$$

Это — количество энергии, рассеиваемой элементом объема dv .

5. Вводя вместо dv величину Ωdx , получаем рассеяние, происходящее в слое Ωdx . С другой стороны, это рассеяние должно равняться разности энергий, проносимых пучком через сечения Ω и Ω' . Итак, получаем дифференциальное уравнение:

$$\frac{dJ}{dx} = -\frac{8\pi^3 (\varepsilon - 1)^2}{3N\lambda^4} J.$$

Его интеграл есть

$$J = J_0 e^{-hx},$$

где

$$h = \frac{8\pi^3 (\varepsilon - 1)^2}{3N\lambda^4}.$$

Заметим, наконец, что диэлектрическая постоянная ε равна квадрату показателя преломления μ , и что в случае, когда μ мало отличается от единицы, можно $\mu^2 - 1$ заменить на $2(\mu - 1)$. Тогда получаем:

$$h = \frac{32\pi^3 (\mu - 1)^2}{3N\lambda^4}, \quad (12)$$

а это — формула Релея.

V. (Стр. 65)

1. Быть может, не лишено интереса изложение способа, посредством которого можно вычислить для газа или жидкости флуктуации плотности и температуры и изменения произвольного свойства, отсюда происходящие.

Предположим, что система занимает постоянный объем и обладает неизменным количеством энергии. Разделим объем на n равных элементов dv_1, \dots, dv_n ; значения $1, \dots, n$ будут служить нам, если нужно, для того, чтобы отличать величины, относящиеся к нашим элементам.

Состояние материи, находящейся в произвольном элементе dv , может быть дано заданием плотности D и количества энергии E , отнесенного к единице объема. Энтропия S , которую также отнесем к единице объема, есть некоторая функция от этих двух переменных.

Равновесие будет тогда, когда система станет совершенно однородной: D и E имеют те же значения D_0 и E_0 во всей системе; если это равновесие устойчивое, а это мы предполагаем, то значение S_0 полной энтропии

$$S = \int S \, dv,$$

ему соответствующее, будет максимумом.

2. Если система находится в состоянии, заданном так:

$$\begin{aligned} D_1 &= D_0 + \delta_1, & E_1 &= E_0 + \varepsilon_1, \\ D_2 &= D_0 + \delta_2, & E_2 &= E_0 + \varepsilon_2, \end{aligned}$$

с весьма малыми значениями отклонений $\delta_1, \dots, \varepsilon_n$, то для энтропии получим

$$S = S_0 - F,$$

где F — однородная функция второй степени от $2n$ переменных $\delta_1, \dots, \varepsilon_n$. Функция эта по существу положительная.

Если рассматривать $\delta_1, \dots, \varepsilon_n$ как координаты в пространстве Ω $2n$ измерений, то всякому состоянию системы будет соответствовать определенная точка. Но не нужно терять из виду, что эта изображающая точка не может занимать произвольное положение.

Действительно, она должна удовлетворять условиям

$$\delta_1 + \dots + \delta_n = 0, \quad \varepsilon_1 + \dots + \varepsilon_n = 0, \quad (13)$$

выражающим постоянство общего количества материи и энергии; благодаря им протяженность Ω сводится к другой Ω' , имеющей только $2n - 2$ измерения.

3. Предположим, что в пространстве Ω' вводятся $2n - 2$ координаты, связанные с $\delta_1, \dots, \varepsilon_n$ линейными уравнениями. Дифференциалы этих координат послужат нам для определения элементов $d\Omega'$, величина которых измеряется обычным образом произведением этих дифференциалов. Для каждого элемента $d\Omega'$ функция F имеет определенное значение, которое обозначаем через F' ; согласно началу Б о л ь ц м а н а вероятность точки находиться в элементе $d\Omega'$ пропорциональна

$$e^{\frac{S_0 - F'}{k}} d\Omega'$$

или же

$$e^{-\frac{F'}{k}} d\Omega'.$$

Отсюда следует, что среднее значение какой-либо величины φ , зависящей от $\delta_1, \dots, \varepsilon_n$, дается формулой:

$$\bar{\varphi} = \frac{\int \varphi e^{-\frac{F'}{k}} d\Omega'}{\int e^{-\frac{F'}{k}} d\Omega'}.$$

Заметим здесь, что второй член этого уравнения не изменяется, если заменить $d\Omega'$ на произведение дифференциалов $2n - 2$ координат — произвольных линейных функций первоначальных координат. Действительно, при такой замене переменных можно отбросить в числителе и знаменателе одинаковый постоянный множитель.

В тех вопросах, которыми мы займемся, функция φ имеет особый вид. Это будет квадрат флуктуации, испытываемой в одном из объемных элементов — будем считать его первым — какой-либо величиной, например, диэлектрической постоянной или показателем преломления, зависящей от состояния материи. Таким образом, имеем

$$\varphi = s^2,$$

где s — линейная однородная функция от δ_1 и от ε_1 .

4. Так как энтропия всей системы есть сумма энтропий, относящихся к объемным элементам dv_1, \dots, dv_n , то можем написать

$$F = \sum_{\nu=1}^n f_{\nu} dv_{\nu} = dv \cdot \sum_{\nu=1}^n f_{\nu},$$

где f_ν — однородная функция второй степени переменных δ_ν и ε_ν . Можно придать ей вид

$$f_\nu = \alpha x_\nu^2 + \beta y_\nu^2,$$

вводя вместо δ_ν и ε_ν две новых переменных, таким образом выбранных, x_ν и y_ν — линейных функций δ_ν , ε_ν . Важно заметить, что коэффициенты при δ_ν^2 , $\delta_\nu \varepsilon_\nu$ и ε_ν^2 в первоначальной функции f_ν имеют то же значение для всех элементов объема. Коэффициенты в уравнениях, связывающих x_ν , y_ν с δ_ν , ε_ν и значения α и β , также не зависят от значения ν . В силу устойчивости равновесия α и β — положительны.

Что касается функции s , то ей можно придать вид:

$$s = ax_1 + by_1,$$

а из уравнений (13) получаем

$$x_1 + \dots + x_n = 0, \quad y_1 + \dots + y_n = 0. \quad (14)$$

5. Пространство Ω , очевидно, можно разложить на два пространства X и Y , соответствующие группам координат x_1, \dots, x_n и y_1, \dots, y_n . Если в этих протяженностях принять во внимание соответственно первое и второе из условий (14), то они приводятся к двум протяженностям X' и Y' , имеющим каждая $n - 1$ измерений; их совокупность образует пространство Ω' .

Приняв такие обозначения, получаем

$$\overline{s^2} = \frac{\int s^2 e^{-\frac{dv}{k} \Sigma(\alpha x_\nu^2 + \beta y_\nu^2)} dX' dY'}{\int e^{-\frac{dv}{k} \Sigma(\alpha x_\nu^2 + \beta y_\nu^2)} dX' dY'}$$

или же

$$\overline{s^2} = \frac{\int s^2 e^{-(A\xi' + B\eta')} dX' dY'}{\int e^{-(A\xi' + B\eta')} dX' dY'},$$

если положить

$$\frac{\alpha}{k} dv = A, \quad \frac{\beta}{k} dv = B, \quad (15)$$

$$x_1^2 + \dots + x_n^2 = \xi, \quad y_1^2 + \dots + y_n^2 = \eta.$$

В интегралах мы написали ξ' и η' , дабы напомнить о том, что дело идет о значениях ξ и η в точке пространства Ω' .

6. Легко видеть, что каждому элементу dX' протяженности X' соответствует другой равной величины, для которого координаты x_1, \dots, x_n имеют те же значения с противоположными знаками (такое изменение знаков не противоречит первому из условий (14)). Отсюда следует, что $\overline{x_1 y_1} = 0$ и, следовательно,

$$\overline{s^2} = a^2 \overline{x_1^2} + b^2 \overline{y_1^2}. \quad (16)$$

Нам нужно, таким образом, вычислить только средние значения $\overline{x_1^2}$ и $\overline{y_1^2}$, из которых первое дано выражением

$$\overline{x_1^2} = \frac{\int x_1'^2 e^{-(A\xi' + B\eta')} dX' dY'}{\int e^{-(A\xi' - B\eta')} dX' dY'}.$$

Значок при x_1' снова показывает, что нужно брать значение в точке пространства Ω' .

Чтобы вычислить действительно нашу величину, мы заметим, во-первых, что каждый из интегралов распадается на два множителя, в которых интегрирование относится к X' или к Y' , и что один из этих множителей входит как в числитель, так и в знаменатель. Это нам дает

$$\overline{x_1^2} = \frac{\int x_1'^2 e^{-A\xi'} dX'}{\int e^{-A\xi'} dX'}. \quad (17)$$

Во-вторых, мы покажем, что вычисление этого выражения сводится к вычислению аналогичного выражения

$$Q = \frac{\int x_1^2 e^{-A\xi'} dX}{\int e^{-A\xi} dX}, \quad (18)$$

в котором интегрирование распространено на неприведенную область X .

7. Вот как это можно доказать. Вместо координат x_1, \dots, x_n , определяющих понижение точки в протяженности X , можем ввесить $n - 1$ координату, относящихся к протяженности X' , и координату q , не содержащуюся в X' . Выбираем q так, чтобы перемещение в ее

направлении производило равные изменения всех x_1, \dots, x_n , и чтобы значение q было

$$q = \frac{x_1 + \dots + x_n}{n}.$$

Таким образом, протяженность X' характеризуется условием $q = 0$.

Пусть P — какая-либо точка пространства X и P' — соответствующая точка в X' , причем прямая $P'P$ дает координату точки P . Если x_1, \dots, x_n, ξ относятся к P и x'_1, \dots, x'_n, ξ' — к P' , то имеем:

$$x_1 = x'_1 + q, \dots, x_n = x'_n + q$$

и, так как $x'_1 + \dots + x'_n = 0$,

$$\xi = \xi' + nq^2.$$

В интегралах формулы (18) можно заменить dX на $dX' dq$; тогда находим, произведя интегрирование по q , для знаменателя

$$\int e^{-A\xi'} dX' \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-Anq^2} dq = \sqrt{\frac{\pi}{An}} \int e^{-A\xi'} dX',$$

и для числителя

$$\begin{aligned} & \int x'^2 e^{-A\xi'} dX' \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-Anq^2} dq + \\ & + \int e^{-A\xi'} dX' \int_{-\infty}^{+\infty} (2x'_1 q + q^2) e^{-Anq^2} dq = \\ & = \sqrt{\frac{\pi}{An}} \int e^{-A\xi'} x'^2 dX' + \frac{1}{2An} \sqrt{\frac{\pi}{An}} \int e^{-A\xi'} dX'. \end{aligned}$$

Беря отношение и пользуясь формулой (17), получаем:

$$Q = \overline{x_1^2} + \frac{1}{2An}, \quad \overline{x_1^2} = Q - \frac{1}{2An}.$$

8. Нам остается вычислить значение (18), что не представляет никаких затруднений. Здесь можно заменить ξ на $x_1^2 + \dots + x_n^2$, dX —

на $dx_1 \dots dx_n$. Каждый из двух интегралов распадается на n множителей, из которых $n - 1$ совпадают в обоих интегралах. Окончательно имеем:

$$Q = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} x_1^2 e^{-Ax_1^2} dx_1}{\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-Ax_1^2} dx_1} = \frac{1}{2A},$$

$$\overline{x_1^2} = \frac{1}{2A} - \frac{1}{2An}$$

или, так как n очень велико,

$$\overline{x_1^2} = \frac{1}{2A};$$

также имеем:

$$\overline{y_1^2} = \frac{1}{2B}$$

и по формулам (16) и (15):

$$\overline{s^2} = \frac{1}{2} \left(\frac{a^2}{A} + \frac{b^2}{B} \right) = \frac{k}{2dv} \left(\frac{a^2}{\alpha} + \frac{b^2}{\beta} \right).$$

9. Чтобы уяснить себе значение этого результата, вспомним сперва, что изменение плотности и энергии, отсчитываемые от равновесного состояния, происходящие в элементе объема dv (мы можем теперь отбросить значок 1), мы полагали сперва зависящими от δ и ε , а затем от x и y . Функция

$$-f = -(\alpha x^2 + \beta y^2)$$

есть то, что может быть названо «квадратичной вариацией» энтропии, отнесенной к единице объема; я хочу сказать, что при разложении функции, представляющей энтропию, по восходящим степеням δ и ε или же x и y , $-f$ есть квадратичная часть этого разложения. Если мы хотим, чтобы эта квадратичная вариация имела определенное отрицательное значение, например, $-\Delta$, то мы должны положить

$$\alpha x^2 + \beta y^2 = \Delta; \quad (19)$$

уравнение это есть эллипс, если x и y принять за координаты точки.

С другой стороны, величина

$$s = ax + by \quad (20)$$

есть изменение рассматриваемой физической величины, происходящее от изменения x, y . Ясно, что для всех точек прямой

$$ax + by = \text{const}$$

это изменение s имеет одно и то же значение, и что значение это возрастает по мере того, как эта прямая удаляется на большее расстояние от прямой

$$ax + by = 0. \quad (21)$$

После этих замечаний легко найти точки эллипса (19), для которых абсолютное значение s — максимум. Это те точки, в которых касательная параллельна прямой (21).

Координаты этих точек получаются из условия:

$$\alpha x : \beta y = a : b$$

совместно с уравнением (19). Получаем:

$$x = \frac{a}{\alpha} \sqrt{\frac{\Delta}{\frac{a^2}{\alpha} + \frac{b^2}{\beta}}}, \quad y = \frac{b}{\beta} \sqrt{\frac{\Delta}{\frac{a^2}{\alpha} + \frac{b^2}{\beta}}}$$

и для максимума s :

$$s_m = ax + by = \sqrt{\left(\frac{a^2}{\alpha} + \frac{b^2}{\beta}\right)\Delta},$$

а это нам дает для $\overline{s^2}$ следующую формулу:

$$\overline{s^2} = \frac{k}{2\Delta \cdot dv} s_m^2.$$

Итак, можно сказать: чтобы вычислить средний квадрат флуктуации какой-либо физической величины ω , нужно рассмотреть все состояния системы, для которых квадратичная вариация энтропии имеет

заданную величину $-\Delta$, и найти среди этих состояний то, для которого изменение ω максимально. Искомый средний квадрат равен квадрату этой максимальной вариации, умноженному на $\frac{k}{2\Delta \cdot dv}$. Конечно, произвольно выбранная нами величина Δ не входит в результат, так как s_m пропорционально $\sqrt{\Delta}$.

10. Правило, нами данное, отличается большой простотой, но есть обстоятельство, которое не следует упускать из виду. А именно: переменные, служащие для определения отклонения состояния системы от равномерного равновесного состояния при вычислении квадратичной вариации энтропии, должны быть выбраны надлежащим образом. Действительно, если величина f выражена сперва в зависимости от некоторых переменных x и y , а затем в зависимости от других переменных x' и y' , обращающихся в нуль одновременно с x и y , и если разложить f по формуле Мак-Лорена по восходящим степеням x и y или x' и y' , то квадратичная часть разложения не одна и та же для двух случаев. Для того чтобы это имело место, нужно, чтобы x' и y' были линейными функциями x и y .

В задаче, которой мы занимаемся, можно принять за переменные δ и ε или какие-либо линейные однородные функции этих величин, как например, переменные x и y , введенные нами в нашу выкладку. Такие «нормальные» переменные, как их можно назвать, характеризуются тем, что уравнения, выражающие постоянство количества материи и энергии, имеют вид формул (13) и (14) даже тогда, когда мы не пренебрегаем величинами второго порядка.

Если придерживаться такого ограничения в выборе переменных, то найденное правило применимо также к смеси с произвольным числом компонент; можно получить для таких систем флуктуации не только плотности и энергии, но также их состава.

11. Заметим еще, что для простого тела рассуждение, которым мы пользовались, может быть изменено следующим образом: вместо объемных элементов dv можно рассматривать равные элементы dm_1, \dots, dm_n , на которые разбиваем всю массу. Чтобы определить состояние такого элемента, можно пользоваться удельным объемом v и энергией E , отнесенными к единице массы. Изменения v и ε этих двух величин — нормальные переменные; действительно, они обладают тем свойством, посредством которого мы охарактеризовали такие переменные. Между всеми состояниями, для которых квадратичная вариация

энтропии на единицу массы имеет данное значение $-\Delta$, существует такое, для которого изменение s рассматриваемой величины максимум; квадрат этого максимума нужно умножить на

$$\frac{k}{2\Delta \cdot dm}.$$

Это правило имеет перед предыдущим то преимущество, что скорее приводит к простым результатам.

12. Вот как применяется эта новая теорема. Пишем сперва

$$\frac{1}{2}fv^2 + gv\varepsilon + \frac{1}{2}h\varepsilon^2 = -\Delta, \quad (22)$$

где

$$f = \frac{\partial^2 S}{\partial v^2}, \quad g = \frac{\partial^2 S}{\partial v \partial E}, \quad h = \frac{\partial^2 S}{\partial E^2},$$

причем энтропия S единицы массы считается функцией от объема v и энергии E , отнесенных к единице массы.

Значения v и ε , для которых абсолютное значение

$$s = av + b\varepsilon \quad (23)$$

есть максимум, даются уравнением

$$(fv + g\varepsilon) : (gv + h\varepsilon) = a : b$$

совместно с (22). Отсюда получаем

$$s_m^2 = \frac{2(ha^2 - 2gab + fb^2)}{g^2 - fh} \Delta$$

и, следовательно,

$$\overline{s^2} = \frac{k}{dm} \frac{ha^2 - 2gab + fb^2}{g^2 - fh}. \quad (24)$$

Что же касается значения коэффициентов f , g , h , то имеем

$$\frac{\partial S}{\partial v} = \frac{p}{T}, \quad \frac{\partial S}{\partial E} = \frac{1}{T},$$

откуда получаем

$$f = \frac{\partial}{\partial v} \left(\frac{p}{T} \right), \quad g = \frac{\partial}{\partial v} \left(\frac{1}{T} \right), \quad h = \frac{\partial}{\partial E} \left(\frac{1}{T} \right).$$

Удобнее за независимые переменные взять v и T вместо v и E . Тогда надо будет заменить

$$\frac{\partial}{\partial v} \quad \text{на} \quad \frac{\partial}{\partial v} - \frac{l}{c} \frac{\partial}{\partial T} \quad \text{и} \quad \frac{\partial}{\partial E} \quad \text{на} \quad \frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial T},$$

где

$$c = \frac{\partial E}{\partial T}, \quad l = \frac{\partial E}{\partial v}.$$

Первая из этих величин есть теплоемкость при постоянном объеме, для второй по хорошо известной теореме термодинамики имеем

$$l = T \frac{\partial p}{\partial T} - p = T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{p}{T} \right).$$

Теперь находим

$$f = \frac{1}{T} \frac{\partial p}{\partial v} - \frac{l^2}{cT^2}, \quad g = \frac{1}{cT^2}, \quad h = -\frac{1}{cT^2}, \quad g^2 - fh = \frac{1}{cT^3} \frac{\partial p}{\partial v}.$$

13. Нам остается ввести еще значения a и b . Если ω — физическая величина, флуктуации которой нас интересуют, то

$$a = \frac{\partial \omega}{\partial v}, \quad b = \frac{\partial \omega}{\partial E}.$$

Это видно из формулы (23), дающей изменение ω . Если мы выбираем за независимые переменные v и T , то получим

$$a = \frac{\partial \omega}{\partial v} - \frac{l}{c} \frac{\partial \omega}{\partial T}, \quad b = \frac{1}{c} \frac{\partial \omega}{\partial T}$$

и отсюда

$$ha^2 - 2gab + fb^2 = -\frac{1}{cT^2} \left(\frac{\partial \omega}{\partial v} \right)^2 + \frac{1}{c^2 T} \frac{\partial p}{\partial v} \left(\frac{\partial \omega}{\partial T} \right)^2.$$

Подставляя найденные значения в формулу (24), получаем для флуктуации величины ω формулу

$$\overline{(\Delta\omega)^2} = \frac{kv}{dv} \left\{ -T \frac{\left(\frac{\partial\omega}{\partial v}\right)^2}{\frac{\partial p}{\partial v}} + \frac{T^2}{c} \left(\frac{\partial\omega}{\partial T}\right)^2 \right\}.$$

Здесь dm заменено на $\frac{dv}{v}$, чтобы получить флуктуации, происходящие в элементе объема dv .

14. Замечания. **a)** Так как речь идет об изменениях от исходного состояния устойчивого равновесия, то производная $\frac{\partial p}{\partial v}$ отрицательна. Таким образом, оба члена найденного выражения положительны.

b) Вместо v можно взять плотность $\rho = \frac{1}{v}$ за независимую переменную. Тогда формула принимает вид:

$$\overline{(\Delta\omega^2)} = \frac{k}{dv} \left\{ T\rho \frac{\left(\frac{\partial\omega}{\partial\rho}\right)^2}{\frac{\partial p}{\partial\rho}} + \frac{T^2}{c\rho} \left(\frac{\partial\omega}{\partial T}\right)^2 \right\}. \quad (25)$$

c) Для всякой физической величины, зависящей от плотности, флуктуации возрастают по мере приближения к критической точке, так как при этом $\frac{\partial p}{\partial\rho}$ стремится к 0.

d) Пусть $\omega = \rho$. Флуктуации плотности даются формулой:

$$\overline{(\Delta\rho)^2} = \frac{k}{dv} \frac{T\rho}{\frac{\partial p}{\partial\rho}}.$$

Для идеального газа, если N — число молекул в единице объема и m — масса молекулы,

$$p = kNT = \frac{k\rho}{m}T.$$

Отсюда после деления на m^2 :

$$\overline{(\Delta N)^2} = \frac{N}{dv},$$

или, если умножить на $(dv)^2$ и положить $N dv = n$ (число молекул в элементе dv),

$$\overline{(\Delta n)^2} = n.$$

Этот результат мы нашли ранее.

е) Флуктуации температуры также даются простой формулой, но формула для вариаций энергии имеет более сложный вид, так как в нее входят оба члена уравнения (25). Можно заставить, однако, первый член исчезнуть, полагая материю несжимаемой ($\frac{\partial p}{\partial \rho} = \infty$).

В этом предположении

$$\overline{(\Delta E)^2} = \frac{k}{dv} \cdot \frac{T^2}{c\rho} \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)^2 = \frac{k c T^2}{\rho dv}.$$

Умножим на $(\rho dv)^2$ и положим

$$E \rho dv = e, \quad c \rho dv = c.$$

Результат

$$\overline{(\Delta e)^2} = k c T^2$$

совпадает с формулой (23) текста, так как легко видеть, что e и c — энергия, содержащаяся в элементе dv , и теплоемкость заключающейся в нем материи.

ф) В общем случае в выражение (25) будут входить оба члена. Так, например, показатель преломления газа слегка меняется с температурой даже при постоянстве плотности. Однако мы получаем достаточно хорошее приближение, пренебрегая этим изменением и, следовательно, вторым членом формулы (25). Вычисляя затем рассеяние света, происходящее от флуктуации показателя преломления, снова находим формулу Релея.

Во всяком случае первый член имеет главное значение вблизи критической точки, так как только он обратно пропорционален $\frac{\partial p}{\partial v}$.

15. Я не буду рассматривать флуктуаций в жидких смесях; скажу несколько слов о вариациях, происходящих в смеси двух идеальных газов. Здесь флуктуации парциальных плотностей не зависят друг от друга. То же имеет место для изменений показателя преломления μ , зависящих от них. Так как преломляющая способность газов, измеряемая величиной $\mu - 1$, комбинируется аддитивно, то в каждый момент времени и для каждого объемного элемента имеем:

$$\Delta\mu = \Delta\mu_1 + \Delta\mu_2,$$

если под μ_1 и μ_2 понимать показатели преломления двух газов, взятых с теми плотностями, которыми они обладают в смеси. В силу независимости, о которой мы говорили, можно написать:

$$\overline{(\Delta\mu)^2} = \overline{(\Delta\mu_1)^2} + \overline{(\Delta\mu_2)^2}$$

и двум последним членам можно приписать значения, которые они имели бы, если бы первый или второй газ существовали в одиночестве, конечно, со своей парциальной плотностью. Если в тех же предположениях коэффициенты поглощения равны соответственно h_1 и h_2 , то для смеси имеем:

$$h = h_1 + h_2.$$

Величины h_1 и h_2 даются формулой (12) предыдущего примечания. Заметим, что для газа $\mu - 1$ пропорционально числу молекул N в единице объема и может быть представлено, таким образом, так:

$$\mu - 1 = \sigma N,$$

где (для данной температуры) σ постоянная. Введем для краткости обозначение $\vartheta = \frac{32\pi^3}{3\lambda^4}$; тогда формула (12) дает нам

$$h_1 = \vartheta N_1 \sigma_1^2, \quad h_2 = \vartheta N_2 \sigma_2^2$$

и, следовательно,

$$h = \vartheta(N_1 \sigma_1^2 + N_2 \sigma_2^2).$$

¹Мы уже заметили (см. примечание на стр. 62), что в выкладках, приводящих к формуле Релея, можно заменить ε на μ^2 . В предыдущем примечании мы доказали, что h пропорционально $(\Delta\varepsilon)^2$. Но для газа, показатель преломления которого мало отличается от единицы, можно написать $\Delta\varepsilon = 2\Delta\mu$. Таким образом, коэффициент поглощения становится пропорциональным $(\Delta\mu)^2$.

Таким образом, строго говоря, формула Релея неприменима к смеси, ибо она дала бы

$$h' = \frac{\vartheta(\mu - 1)^2}{N} = \frac{\vartheta(N_1\sigma_1 + N_2\sigma_2)^2}{N_1 + N_2}.$$

Из двух значений первое больше, так как

$$h - h' = \frac{\vartheta N_1 N_2 (\sigma_1 - \sigma_2)^2}{N_1 + N_2}.$$

Отношение $\frac{h}{h'}$ определяется отношениями $\frac{N_1}{N_2}$ и $\frac{\sigma_1}{\sigma_2}$. Рассмотрим, например, атмосферный воздух, беря азот за первый газ и кислород — за второй. Имеем приблизительно $N_1 : N_2 = 4$ и $\sigma_1 : \sigma_2 = 297 : 272$, так как при 0°C и при давлении 76 см наши газы имеют показатели преломления (для желтого света) 1,000297 и 1,000272. Действительно, формула, принятая нами для $\mu - 1$, показывает, что соответствующие значения этой разности пропорциональны σ_1 и σ_2 . Эти числа дают $\frac{h}{h'} = 1,001$, и разницей, таким образом, можно пренебречь.

Это связано с тем, что оба газа имеют почти тот же показатель преломления и что воздух значительно богаче азотом, чем кислородом. Мы имели бы $\frac{h}{h'} = 1,13$ для смеси азота и кислорода с равными числами молекул.

VI. (Стр. 71)

Рассмотрим некоторые из тех задач, на которые мы только указали в тексте. Все выкладки мы берем из работы г-жи де-Газ.

1. Изучим сперва движение по направлению оси OX частицы, рассмотренной в п. 33; для этой цели рассмотрим последовательность n промежутков времени — все одной длины τ , причем τ весьма мало. Обозначим через v_0, v_1, v_2, \dots — значения скорости в начале каждого промежутка, через X_1, X_2, X_3, \dots — последовательные импульсы. Если положить

$$1 - \frac{w\tau}{m} = \beta, \quad (26)$$

то, согласно уравнению (28) текста, будем иметь:

$$v_1 = \beta v_0 + \frac{X_1}{m},$$

$$v_2 = \beta v_1 + \frac{X_2}{m} = \beta^2 v_0 + \frac{1}{m}(\beta X_1 + X_2),$$

$$v_3 = \beta v_2 + \frac{X_3}{m} = \beta^3 v_0 + \frac{1}{m}(\beta^2 X_1 + \beta X_2 + X_3), \dots$$

Произведения этих скоростей на τ можно принять за расстояния, на которые передвигается последовательно частица. Их сумма, т. е. расстояние от исходного положения, достигаемое частицей в конце времени $n\tau$, равна

$$\begin{aligned} s &= \tau v_0(1 + \beta + \dots + \beta^{n-1}) + \\ &+ \frac{\tau}{m} \{X_1(1 + \beta + \dots + \beta^{n-2}) + X_2(1 + \beta + \dots + \beta^{n-3}) + \dots + X_{n-1}\} = \\ &= \tau v_0 \frac{1 - \beta^n}{1 - \beta} + \frac{\tau}{m} \left\{ X_1 \frac{1 - \beta^{n-1}}{1 - \beta} + X_2 \frac{1 - \beta^{n-2}}{1 - \beta} + \dots + X_{n-1} \right\}. \end{aligned}$$

Отсюда получаем для среднего значения s^2 для большого числа частиц, замечая, что $\overline{v_0 X_i} = 0$, $\overline{X_i X_j} = 0$ и что $\overline{X_1^2}, \overline{X_2^2}, \dots$ имеют общее значение $\overline{X^2}$,

$$\begin{aligned} \overline{s^2} &= \tau^2 v_0^2 \left\{ \frac{1 - \beta^n}{1 - \beta} \right\}^2 + \frac{\tau^2}{m^2} \frac{\overline{X^2}}{(1 - \beta)^2} \{ n - 1 - 2(\beta + \dots + \beta^{n-1}) + \\ &+ (\beta^2 + \dots + \beta^{2(n-1)}) \} = \tau^2 v_0^2 \left\{ \frac{1 - \beta^n}{1 - \beta} \right\}^2 + \frac{\tau^2}{m^2} \frac{\overline{X^2}}{(1 - \beta)^2} \{ n - 1 - \\ &- 2\beta \frac{1 - \beta^{n-1}}{1 - \beta} + \beta^2 \frac{1 - \beta^{2(n-1)}}{1 - \beta^2} \}. \end{aligned}$$

Пусть число n беспрепреподобно растет. Член, пропорциональный этому числу, при этом, очевидно, становится все больше и больше по сравнению с другими членами, которые могут быть отброшены. Вводя значение β (26) и $\overline{X^2} = 2w k T \tau$ и написав t для полного времени $n\tau$, находим:

$$\overline{s^2} = \frac{2kTt}{w}. \quad (27)$$

Это — известная формула Эйнштейна.

2. Самопроизвольное движение электричества в замкнутой цепи.

Мы уже указали в тексте, что уравнения для этого явления имеют совершенно тот же вид, что и уравнения для движения частицы эмульсии. Пусть e — количество электричества, протекшее начиная от некоторого момента времени сквозь сечение проводника, причем знак этой величины указывает на направление этого течения. Тогда сила тока равна

$$i = \frac{de}{dt},$$

и движение электричества управляется уравнением:

$$wi = F - L \frac{di}{dt},$$

где F — электродвижущая сила, w — электрическое сопротивление и L — коэффициент самоиндукции. Оно соответствует формуле (27) текста, причем t и v заменены на L и i . Аналогия здесь полная, так как энергия здесь равна $\frac{1}{2}Li^2$, а для частицы она равнялась $\frac{1}{2}mv^2$. Что же касается F , то оно изображает неправильно меняющуюся равнодействующую сил, действующих на электричество и имеющих своим источником тепловое движение; эта равнодействующая производит ток в том или другом направлении. Электродвижущий импульс за время τ дан выражением:

$$X = \int F dt;$$

повторяя рассуждения, которыми мы пользовались в тексте, находим:

$$\overline{X^2} = 2w k T \tau,$$

причем среднее значение относится или к большому числу тождественных цепей, находящихся при тех же условиях, или же к одной единственной цепи, рассматриваемой большое число раз и каждый раз в продолжении одного и того же промежутка времени τ . Не нужно забывать, кроме того, что для получения этой формулы следует допустить равенство средней энергии $\frac{1}{2}Li^2$ величине $\frac{1}{2}kT$.

Можем получить также формулу, соответствующую (27), а именно

$$\overline{e^2} = \frac{2kTt}{w},$$

где e — количество электричества, протекшее сквозь сечение за данный промежуток времени t . Действительно, мы имеем то же отношение между i и e , какое имели в предыдущей задаче между v и s .

3. Броуновское движение магнита, подвешенного в центре кругового тока. Предполагаем, что плоскость проводника вертикальна и что магнит, размеры которого весьма малы по сравнению с радиусом круга, имеет горизонтальную ось и может свободно вращаться вокруг вертикального диаметра, причем на него не действует ни упругая пара, ни сила земного магнетизма. Определим положение магнита углом ϑ , который образует с горизонтальным диаметром проводника его ось, причем будем считать этот угол положительным в одном направлении и отрицательным в другом. То же самое примем для угловой скорости

$$\omega = \frac{d\vartheta}{dt}$$

и для пар, стремящихся повернуть магнит.

Как мы уже сказали в тексте, существуют две пары, возникающие от присутствия тока; одна из них есть сопротивление и может быть представлена так:

$$-w\omega,$$

другая же G изменяется беспорядочно, не зависит от скорости и происходит от самопроизвольных токов, существующих в проводнике. Если Q — момент инерции магнита, то уравнение движения гласит:

$$Q \frac{d\omega}{dt} = -w\omega + G.$$

Отсюда заключаем, что между импульсом

$$X = \int_{\tau} G dt$$

и коэффициентом сопротивления w должно существовать соотношение

$$\overline{X^2} = 2w k T \tau, \quad (28)$$

если хотим, чтобы энергия $\frac{1}{2} Q \omega^2$ магнита в среднем равнялась $\frac{1}{2} k T$.

Г-жа де-Газ показала, как в рассматриваемом случае можно вычислить полностью w и $\overline{X^2}$, что позволяет проверить формулу (28).

Она занималась также броуновским движением в системах с двумя степенями свободы. Случай двух проводящих цепей и задача о явлении Пельтье, упомянутая в тексте, входят в эту категорию.

VII. (Стр. 86)

1. Чтобы доказать теорему, о которой идет речь, напомним кое-что из теории электронов. Если обозначить¹ через **E** электрическую силу, через **H** магнитную силу, через ρ плотность электрических зарядов и через v скорость, с которой перемещается точечный заряд, то имеем основные уравнения

$$\text{rot } \mathbf{H} = \frac{1}{c}(\rho \mathbf{v} + \dot{\mathbf{E}}), \quad (29)$$

$$\mathbf{E} = -\frac{1}{c}\dot{\mathbf{H}}, \quad (30)$$

приводящиеся к хорошо известным формулам для электромагнитного поля в эфире, если положить $\rho = 0$.

¹ В этом примечании мы будем пользоваться следующими обозначениями: вектора изображаются буквами жирного шрифта, их составляющие — теми же буквами со значком, указывающим на направление составляющей.

$\text{grad } \varphi$ (φ — скалярная величина) — вектор с составляющими

$$\frac{\partial \varphi}{\partial x}, \quad \frac{\partial \varphi}{\partial y}, \quad \frac{\partial \varphi}{\partial z},$$

$\text{div } \mathbf{A}$ означает:

$$\frac{\partial \mathbf{A}_x}{\partial x} + \frac{\partial \mathbf{A}_y}{\partial y} + \frac{\partial \mathbf{A}_z}{\partial z},$$

$\text{rot } \mathbf{A}$ есть вектор с составляющими:

$$\frac{\partial \mathbf{A}_z}{\partial y} - \frac{\partial \mathbf{A}_y}{\partial z}, \quad \frac{\partial \mathbf{A}_x}{\partial z} - \frac{\partial \mathbf{A}_z}{\partial x}, \quad \frac{\partial \mathbf{A}_y}{\partial x} - \frac{\partial \mathbf{A}_x}{\partial y}.$$

Скалярное произведение двух векторов **A** и **B**:

$$(\mathbf{A} \cdot \mathbf{B}) = \mathbf{A}_x \mathbf{B}_x + \mathbf{A}_y \mathbf{B}_y + \mathbf{A}_z \mathbf{B}_z.$$

Векторное произведение двух векторов: $[\mathbf{A} \cdot \mathbf{B}]$. Это вектор с составляющими

$$\mathbf{A}_y \mathbf{B}_z - \mathbf{A}_z \mathbf{B}_y, \quad \mathbf{A}_z \mathbf{B}_x - \mathbf{A}_x \mathbf{B}_z, \quad \mathbf{A}_x \mathbf{B}_y - \mathbf{A}_y \mathbf{B}_x.$$

Кроме того, мы пользуемся той системой координат, которая общепринята в электромагнитных теориях.

Эти уравнения (29) и (30) позволяют нам определить **E** и **H** для произвольного распределения электрических зарядов, имеющих данное движение. Решение зависит от двух потенциалов, скалярного потенциала φ и векторного потенциала **A**, которые оба выражаются интегралами, распространенными на пространство S , содержащее заряды. Действительно, если P — точка и t — момент времени, для которых мы желаем вычислить φ и **A**, то имеем:

$$\varphi = \frac{1}{4\pi} \int \frac{[\rho]}{r} dS, \quad \mathbf{A} = \frac{1}{4\pi c} \int \frac{[\rho v]}{r} dS, \quad (31)$$

где r — расстояние между P и какой-либо точкой элемента dS .

Скобки указывают на то, что следует брать значения ρ и $\rho \mathbf{v}$ в элементе dS , соответствующие моменту $t - \frac{r}{c}$.

Найдя φ и **A**, определим поле по формулам:

$$\mathbf{E} = -\operatorname{grad} \varphi - \frac{1}{c} \dot{\mathbf{A}}, \quad \mathbf{H} = \operatorname{rot} \mathbf{A}. \quad (32)$$

Тогда будем знать и энергию поля, и поток энергии, даваемый выражением

$$c[\mathbf{E} \cdot \mathbf{H}].$$

Заметим еще, что между двумя потенциалами имеет место соотношение:

$$\operatorname{div} \mathbf{A} = -\frac{1}{c} \dot{\varphi}. \quad (33)$$

2. Рассмотрим материальную систему Σ , занимающую пространство S конечных размеров и несущую заряды, которые, если угодно, можно считать сконцентрированными в электроны и связанными с весомой материей. В общих формулах плотность ρ рассматривается как непрерывная функция от координат; случаи разрывностей можно рассматривать как предельные случаи.

Допустим еще об электронах, что амплитуды их колебаний значительно меньше, чем их размеры. Такое ограничение мы вводим для упрощения математических выкладок; на результат оно влиять не будет.

Каково бы ни было распределение, а также движение электрических зарядов, поле, производимое ими на значительных расстояниях, обладает некоторыми общими свойствами, вытекающими из формул (31)

и (32). Примем за начало координат произвольную точку O пространства S и будем пренебречь членами, содержащими в знаменателе степени расстояния от начала координат выше первой. Тогда потенциалы в отдаленной точке P выражаются так:

$$\varphi = \frac{1}{r} F\left(t - \frac{r}{c}\right),$$

$$\mathbf{A}_x = \frac{1}{r} F_1\left(t - \frac{r}{c}\right), \quad \mathbf{A}_y = \frac{1}{r} F_2\left(t - \frac{r}{c}\right), \quad \mathbf{A}_z = \frac{1}{r} F_3\left(t - \frac{r}{c}\right).$$

Функции F, F_1, F_2, F_3 зависят от распределения и движения зарядов; кроме того, они меняются с направлением OP . Но при дифференцировании φ и \mathbf{A} можно не обращать внимания на эту последнюю зависимость, если ограничиваться только членами порядка $\frac{1}{r}$; при этом пренебрежении можно также принимать множитель $\frac{1}{r}$ как бы за постоянную. Так, например, имеем:

$$\frac{\partial \varphi}{\partial x} = -\frac{x}{cr^2} F'\left(t - \frac{r}{c}\right), \quad \frac{\partial \varphi}{\partial y} = -\frac{y}{cr^2} F'\left(t - \frac{r}{c}\right) \quad \text{и т. д.}$$

3. Чтобы упростить изучение поля в точке P , берем новую систему координат, такую, что ось x совпадает с OP . Тогда для каждой из наших функций имеем:

$$\frac{\partial}{\partial x} = -\frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t}, \quad \frac{\partial}{\partial y} = 0, \quad \frac{\partial}{\partial z} = 0.$$

Отсюда следует, согласно формулам (32):

$$\mathbf{E}_x = \frac{1}{c} \frac{\partial \varphi}{\partial t} - \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{A}_x}{\partial t}$$

или

$$\mathbf{E}_x = 0;$$

так как соотношение (33) теперь имеет вид:

$$-\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{A}_x}{\partial t} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \varphi}{\partial t}.$$

Также имеем:

$$\mathbf{H}_x = 0$$

и

$$\begin{aligned}\mathbf{E}_y &= -\frac{1}{cr}F'_2(t - \frac{r}{c}), & \mathbf{E}_z &= -\frac{1}{cr}F'_3(t - \frac{r}{c}), \\ \mathbf{H}_y &= \frac{1}{cr}F'_3(t - \frac{r}{c}), & \mathbf{H}_z &= -\frac{1}{cr}F'_2(t - \frac{r}{c}),\end{aligned}$$

т. е.

$$\mathbf{H}_z = \mathbf{E}_y, \quad \mathbf{H}_y = -\mathbf{E}_z, \quad (34)$$

что нам показывает взаимную перпендикулярность электрической и магнитной сил и перпендикулярность их к радиусу-вектору OP .

Для потока энергии находим:

$$\mathbf{S}_x = c(\mathbf{E}_y^2 + \mathbf{E}_z^2)^2, \quad \mathbf{S}_y = 0, \quad \mathbf{S}_z = 0. \quad (35)$$

Мы видим, таким образом, что электромагнитное поле на больших расстояниях от произвольной системы обладает радиальным потоком энергии, исходящим из системы; поток этот изменяется обратно пропорционально квадрату расстояния. Если в частных случаях этот поток отсутствует, то это получается от того, что \mathbf{E} и \mathbf{H} убывают быстрее, чем $\frac{1}{r}$.

4. До сих пор мы не говорили о силах, определяющих движение зарядов или заряженной материи. Сила, с которой действует электромагнитное поле на единицу заряда, равна

$$\mathbf{E} + \frac{1}{c}[\mathbf{v} \cdot \mathbf{H}], \quad (36)$$

причем в задаче, которой мы занимаемся, следует ограничиться первым членом. Действительно, мы допускаем, что магнитная сила происходит исключительно от световых или тепловых колебаний. В этом случае \mathbf{H} пропорционально скоростям колебаний и второй член в (36) второй степени относительно скоростей. Им можно пренебречь, если эти скорости малы по сравнению со скоростью света. Прибавим еще, что для достаточно медленных движений можно принять ускорение равным $\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t}$ или $\dot{\mathbf{v}}$.

Таким образом, если через δ обозначим массу единицы объема, получим уравнение движения:

$$\dot{\mathbf{v}} = \rho \mathbf{E} + \mathbf{F}, \quad (37)$$

где \mathbf{F} заключает в себе все силы, отнесенные к единице объема, могущие действовать кроме силы \mathbf{E} на заряды или на материю, с которой последние связаны.

5. Докажем теперь лемму, необходимую для нашего доказательства. Рассмотрим пространство S , ограниченное, с одной стороны, поверхностью σ_1 беспрепятственно растущего шара радиуса r и, с другой стороны, поверхностью σ_2 идеального проводника. Пусть Σ — материальная система конечных размеров, расположенная в пространстве S вблизи центра O поверхности σ_1 .

Если в этой системе и в эфире, ее окружающем, могут существовать два состояния колебаний 1 и 2 той же частоты n и если все переменные величины изображаются выражениями, содержащими множитель e^{int} , то имеет место равенство

$$\int \{(\mathbf{F}_2 \cdot \mathbf{v}_1) - (\mathbf{F}_1 \cdot \mathbf{v}_2)\} dS = 0. \quad (38)$$

6. Для доказательства этой теоремы представим себе, что формулы (29), (30) и (37) написаны два раза, один раз со значком 1, другой раз со значком 2; если α — одна из переменных, нами рассматриваемых, то

$$(\dot{\alpha}_2 \cdot \alpha_1) - (\dot{\alpha}_1 \cdot \alpha_2) = 0,$$

так как $\dot{\alpha}_1 = in\alpha_1$ и $\dot{\alpha}_2 = in\alpha_2$.

Формула (37) дает нам для первого члена (38)

$$A = \int \delta \{(\dot{\mathbf{v}}_2 \cdot \mathbf{v}_1) - (\dot{\mathbf{v}}_1 \cdot \mathbf{v}_2)\} dS - \int \rho \{(\mathbf{E}_2 \cdot \mathbf{v}_1) - (\mathbf{E}_1 \cdot \mathbf{v}_2)\} dS,$$

где первый член равен нулю. Во втором заменим $\rho\mathbf{v}_1$ и $\rho\mathbf{v}_2$ их значениями из (29). Тогда находим:

$$A = \int \{(\mathbf{E}_2 \cdot \dot{\mathbf{E}}_1) - (\mathbf{E}_1 \cdot \dot{\mathbf{E}}_2)\} dS - c \int \{(\mathbf{E}_2 \cdot \text{rot } \mathbf{H}_1) - (\mathbf{E}_1 \cdot \text{rot } \mathbf{H}_2)\} dS.$$

Снова первый интервал обращается в нуль. Что же касается второго, то после интегрирования по частям он распадается на два члена: один относится к ограничивающей поверхности σ , состоящей из σ_1 и σ_2 , а другой — к пространству S . Пользуясь уравнением (30), получаем для последнего члена следующее выражение:

$$-c \int \{(\mathbf{H}_1 \cdot \text{rot } \mathbf{E}_2) - (\mathbf{H}_2 \cdot \text{rot } \mathbf{E}_1)\} dS = \int \{(\mathbf{H}_1 \cdot \dot{\mathbf{H}}_2) - (\mathbf{H}_2 \cdot \dot{\mathbf{H}}_1)\} dS = 0.$$

Таким образом,

$$A = c \int \{ [\mathbf{E}_2 \cdot \mathbf{H}_1]_N - [\mathbf{E}_1 \cdot \mathbf{H}_2]_N \} d\sigma,$$

где значок N показывает, что нужно взять составляющие $[\mathbf{E}_2 \cdot \mathbf{H}_1]$ и $[\mathbf{E}_1 \cdot \mathbf{H}_2]$ по нормали N , проведенной наружу относительно области интегрирования.

7. Известно, что на поверхности идеального проводника электрическая сила направлена по нормали; этого достаточно для того, чтобы поверхность σ_2 не вносила ничего в A . Что же касается шаровой поверхности σ_1 , то следует заметить следующее: мы принимаем во внимание в $[\mathbf{E}_2 \cdot \mathbf{H}_1]_N$ и $[\mathbf{E}_1 \cdot \mathbf{H}_2]_N$ только члены порядка $\frac{1}{r^2}$, т. е. для величин \mathbf{E}_1 , \mathbf{E}_2 , \mathbf{H}_1 , \mathbf{H}_2 порядка $\frac{1}{r}$. Отсюда следует для произвольной точки P поверхности σ_1

$$[\mathbf{E}_2 \cdot \mathbf{H}_1]_N - [\mathbf{E}_1 \cdot \mathbf{H}_2]_N = 0.$$

Действительно, если возьмем прямую OP за ось OX , то получим

$$\mathbf{E}_{2y}\mathbf{H}_{1z} - \mathbf{E}_{2z}\mathbf{H}_{1y} - \mathbf{E}_{1y}\mathbf{H}_{2z} + \mathbf{E}_{1z}\mathbf{H}_{2y},$$

а согласно (34) имеем:

$$\mathbf{H}_{1z} = \mathbf{E}_{1y}, \quad \mathbf{H}_{1y} = -\mathbf{E}_{1z}, \quad \mathbf{H}_{2z} = \mathbf{E}_{2y}, \quad \mathbf{H}_{2y} = -\mathbf{E}_{2z}.$$

Таким образом, получаем

$$A = 0,$$

что и требовалось доказать.

8. Следует заметить, что существует категория сил, для которой соотношение (38) проверяется непосредственно. Припишем системе Σ свойства упругого тела и допустим, что частицы его, после того как они сдвинуты из их положения равновесия, испытывают силы, стремящиеся вернуть их в эти положения и зависящие от потенциальной энергии. Представим себе, что система состоит из материальных точек и обозначим через x^1, x^2, \dots составляющие перемещений точек по осям (для каждой из них имеем, таким образом, три величины x) и через X^1, X^2, \dots соответствующие составляющие упругих сил. Для

малых смещений эти силы — линейные и однородные функции от смещений. Таким образом, имеем:

$$X^{(\mu)} = \sum_{\nu} a_{\mu\nu} x^{(\nu)}, \quad (39)$$

причем

$$a_{\mu\nu} = a_{\nu\mu}, \quad (40)$$

что должно быть выполнено, так как силы $X^{(\mu)}$ — частные производные по переменным $x^{(\mu)}$ от потенциальной энергии, взятые с отрицательным знаком.

Коэффициенты $a_{\mu\nu}$, конечно, вещественны; мы имеем связь (39) не только для вещественных значений x и X , но и для комплексных значений, содержащих множитель e^{int} .

Ясно, что выражения

$$\int (\mathbf{F}_2 \cdot \mathbf{v}_1) dS \quad \text{и} \quad \int (\mathbf{F}_1 \cdot \mathbf{v}_2) dS,$$

поскольку они зависят от упругих сил, принимают вид:

$$\sum_{\mu} X_2^{(\mu)} \dot{x}_1^{(\mu)} \quad \text{и} \quad \sum_{\mu} X_1^{(\mu)} \dot{x}_2^{(\mu)}.$$

В их равенстве убеждаемся, заменяя \dot{x} на inx и пользуясь уравнениями (39) и (40).

Добавим, что наше заключение остается справедливым для непрерывной среды, а также для случая, когда связи ограничивают подвижность.

9. В теореме, которой мы сейчас займемся, речь будет идти о *внешних* силах, действующих на систему Σ и вызывающих колебания; к этим силам мы применим уравнение (38). Ясно, что мы имеем право это сделать: формула сперва нами была доказана для совокупности *всех* сил (п. 7 этого примечания), а затем для сил упругих (п. 8); таким образом, она должна быть справедлива и для одних внешних сил, рассматриваемых отдельно.

В действительности, нам достаточно одно частное следствие, получающееся из формулы. Чтобы его получить, я допущу, что электрические заряды сконцентрированы в электроны или, вернее, что система содержит по меньшей мере две частицы e' и e'' такой природы,

а остальные заряды могут быть распределены произвольным образом. Электроны пусть будут малыми твердыми шариками; внешние силы приложены к их центрам. Эти точки мы будем иметь в виду, когда будем говорить о скорости электронов.

10. Я полагаю, что в состоянии 1 единственная внешняя сила

$$K' = a'e^{int}$$

приложена к e' по направлению h' , и что во втором случае существует только внешняя сила

$$K'' = a''e^{int},$$

действующая на электрон e'' в направлении h'' . Формула (38) дает нам:

$$K'\mathbf{v}'_{2h'} = K''\mathbf{v}''_{1h''},$$

если под $\mathbf{v}''_{1h''}$ понимать составляющую по направлению h'' колебательной скорости, которой обладает e'' в первом случае, и под $\mathbf{v}'_{2h'}$ скорость по направлению h' , которой обладает электрон e' во втором случае. Переходим к еще более частному случаю, полагая $K' = K''$, т. е. $a' = a''$. Тогда имеем:

$$\mathbf{v}'_{2h'} = \mathbf{v}''_{1h''}.$$

Таким образом, если сила $K' = ae^{int}$ производит скорость $\mathbf{v}''_{1h''} = be^{i(nt+q)}$, то сила K'' , равная первой, даст то же значение $be^{i(nt+q)}$ скорости $\mathbf{v}'_{2h'}$.

Если перейти к вещественным частям комплексных величин, то силы выражаются так: $a \cos nt$, а скорости так: $b \cos(nt + q)$. Таким образом, можно сказать: если периодическая сила $a \cos nt$, действующая на первый электрон по направлению h' , дает второму колебательную скорость, составляющая которой по направлению h'' равна $\mathbf{v}''_{1h''}$, и если, обратно, $\mathbf{v}'_{2h'}$ — скорость первого электрона в направлении h' , происходящая от силы $a \cos nt$, действующей на второй электрон по направлению h'' , то $\mathbf{v}''_{1h''}$ и $\mathbf{v}'_{2h'}$ равны по амплитуде и фазе.

Заметим еще, что этот результат, весьма похожий на хорошо известные теоремы взаимности, применим к произвольно выбранным направлениям h' и h'' .

11. Мы можем теперь перейти к вычислению энергии, которую рассмотренная в тексте система забирает от черного излучения.

Если система окружена абсолютно проводящей оболочкой — совершенно замкнутой — то в ней могут происходить свободные незатухающие колебания, так как согласно нашему допущению нет никаких внутренних сопротивлений. Теория этих колебаний имеет обычный вид. Вводя нормальные координаты системы q_1, q_2, \dots , получаем для потенциальной и кинетической энергий:

$$U = \frac{1}{2}(f_1 q_1^2 + f_2 q_2^2 + \dots), \quad T = \frac{1}{2}(m_1 \dot{q}_1^2 + m_2 \dot{q}_2^2 + \dots),$$

где $f_1, f_2, \dots; m_1, m_2, \dots$ — постоянные.

Первое нормальное колебание повинуется уравнению:

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial T}{\partial \dot{q}_1} \right) = -\frac{\partial U}{\partial q_1}$$

или

$$m_1 \ddot{q}_1 = -f_1 q_1,$$

откуда получаем для частоты:

$$n_1 = \sqrt{\frac{f_1}{m_1}}.$$

Соответственные формулы справедливы для частот n_2, n_3, \dots остальных нормальных колебаний.

12. Пусть ε — электрон, принадлежащий к системе, l — неизменное направление, выбранное произвольно, и ξ — смещение электрона в этом направлении из положения равновесия. Это смещение — линейная и однородная функция координат q_1, q_2, \dots :

$$\xi = \alpha_1 q_1 + \alpha_2 q_2 + \dots$$

К электрону приложим внешнюю силу K , имеющую снова направление l . Ее работа для бесконечно малого смещения равна

$$K d\xi = \alpha_1 K \delta q_1 + \alpha_2 K \delta q_2 + \dots$$

Величины

$$Q_1 = \alpha_1 K, \quad Q_2 = \alpha_2 K, \dots$$

— составляющие силы K относительно координат q_1, q_2, \dots

13. Устроим теперь сообщение между системой и внешним пространством R , проделав весьма узкое отверстие O в оболочке. Если теперь мы приложим к электрону ε силу

$$K = ae^{int},$$

то в результате получится стационарное состояние, состоящее из колебаний частоты n , при котором через отверстие излучается энергия. Это излучение, поддерживаемое работой силы K , вызывает сопротивление, сравнимое с силой

$$\frac{\varepsilon^2}{6\pi c^3} \frac{d^3\xi}{dt^3},$$

о которой мы говорили в случае одного электрона. Составляющие этой силы по координатам q_1, q_2, \dots можно считать линейными однородными функциями нечетных производных от q_1, q_2, \dots по времени; так как мы имеем $\frac{\partial^2}{\partial t^2} = -n^2$, то они принимают вид:

$$\begin{aligned} R_1 &= -w_{11}\dot{q}_1 - w_{12}\dot{q}_2 - \dots \\ R_2 &= -w_{21}\dot{q}_1 - w_{22}\dot{q}_2 - \dots \\ &\vdots \end{aligned}$$

с вещественными коэффициентами w_{11}, w_{12}, \dots . Подставляя эти значения в уравнение движения

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial T}{\partial \dot{q}_1} \right) = - \frac{\partial U}{\partial q_1} + \alpha_1 K + R_1, \dots$$

находим

$$\{m_1(n_1^2 - n^2) + i n w_{11}\}q_1 + i n w_{12}q_2 + \dots = \alpha_1 a e^{itn},$$

$$i n w_{21}q_1 + \{m_2(n_2^2 - n^2) + i n w_{22}\}q_2 + \dots = \alpha_2 a e^{itn}, \dots$$

Эти уравнения определяют q_1, q_2, \dots как функции времени. Они дают нам, таким образом, колебания системы под влиянием силы $a e^{int}$.

14. Мы сказали, что отверстие O весьма мало. Потому излучение будет слабым, коэффициенты сопротивления w_{11}, w_{12}, \dots , определяемые им, имеют весьма малые значения. Принимая это во внимание легко видеть, что существуют частные случаи, в которых колебания, возбужденные внешней силой ae^{int} , значительно больше, чем во

всех остальных случаях. Эти случаи имеют место, когда среди величин $m_1(n_1^2 - n^2)$, $m_2(n_2^2 - n^2)$, ... существует одна, абсолютное значение которой сравнимо со значениями nw_{11} , nw_{12} , ... и не превосходит их заметно. Очевидно, если частоты n_1 , n_2 , ... достаточно отличаются друг от друга, то в непосредственном соседстве каждой из них существует промежуток n , где имеет место эта особенность, причем эти промежутки все лежат отдельно.

Нам достаточно рассмотреть один из промежутков, например первый. Если n лежит в этом промежутке, то значения q_2 , q_3 , ... значительно меньше, чем значение q_1 ; можно ими пренебречь, а это равносильно тому, что сила ae^{int} производит движение, в котором только q_1 меняется, т. е. движение, имеющее вид первого нормального колебания. Движение это дано формулой:

$$q_1 = \frac{\alpha_1 ae^{int}}{m_1(n_1^2 - n^2) + inw_{11}}.$$

Переходя к вещественным частям комплексных величин, можно сказать, что сила

$$K = a \cos nt,$$

приложенная к электрону ε , производит следующее колебательное движение:

$$q_1 = \frac{\alpha_1 a}{m_1^2(n_1^2 - n^2)^2 + n^2 w_{11}^2} \{m_1(n_1^2 - n^2) \cos nt + nw_{11} \sin nt\}.$$

Отсюда получаем для средней работы в единицу времени (работа дана выражением $\int \alpha_1 K dq_1$):

$$\frac{1}{2} \frac{n^2 \alpha_1^2 a^2 w_{11}}{m_1^2(n_1^2 - n^2)^2 + n^2 w_{11}^2}. \quad (41)$$

Излученная в единицу времени энергия имеет то же значение.

15. Значение (41), найденное нами для излучения, получено рассмотрением работы, затрачиваемой на него. Можно поставить теперь вопрос о распределении излучения по различным направлениям. Опишем шар σ с большим радиусом r вокруг какой-либо точки отверстия O . Пусть P — какая-либо точка шара и $d\sigma$ — элемент, содержащий эту точку. Мы уже знаем, что поток энергии в P имеет направление OP .

Чтобы найти для него математическое выражение, выбираем два направления PL_1 и PL_2 , взаимно перпендикулярных и перпендикулярных к OP ; ясно, что эти направления изменяются от точки к точке шара. Если \mathbf{E}_{l_1} и \mathbf{E}_{l_2} — составляющие электрической силы (вещественные значения их) по этим двум направлениям, то согласно (35) для потока энергии, рассчитанного на единицу поверхности, имеем:

$$c(\mathbf{E}_{l_1}^2 + \mathbf{E}_{l_2}^2).$$

Очевидно, что электрические силы \mathbf{E}_{l_1} и \mathbf{E}_{l_2} , возникающие от силы ae^{int} , могут быть представлены так:

$$\mathbf{E}_{l_1} = \lambda_1 ae^{int}, \quad \mathbf{E}_{l_2} = \lambda_2 ae^{int},$$

где комплексные множители λ_1 и λ_2 имеют определенные значения в каждой точке шара. Модули $|\lambda_1|$, $|\lambda_2|$, умноженные на вещественный множитель a , дают нам амплитуды \mathbf{E}_{l_1} и \mathbf{E}_{l_2} . Так как средние значения $\mathbf{E}_{l_1}^2$ и $\mathbf{E}_{l_2}^2$ равны полуквадратам амплитуд, то для среднего потока энергии получаем:

$$\frac{1}{2}ca^2\{|\lambda_1|^2 + |\lambda_2|^2\}$$

и для количества энергии, излученного сквозь шар σ ,

$$\frac{1}{2}ca^2 \int \{|\lambda_1|^2 + |\lambda_2|^2\} d\sigma. \quad (42)$$

Интегрирование распространено на весь шар, но вполне возможно, что через часть поверхности излучение не идет; там мы будем иметь $\lambda_1 = 0$, $\lambda_2 = 0$. Приравнивая друг другу выражения (42) и (41), находим

$$\int \{|\lambda_1|^2 + |\lambda_2|^2\} d\sigma = \frac{1}{c} \cdot \frac{n^2 \alpha_1^2 w_{11}}{m_1^2(n_1^2 - n^2)^2 + n^2 w_{11}^2}. \quad (43)$$

16. Мы рассмотрели излучение системы Σ ; теперь определим, пользуясь теоремой взаимности (п. 10 этого примечания), интенсивность колебаний, сообщаемую ей лучами, проникающими сквозь отверстие O . Допустим, что лучи эти происходят от электрона ε_0 , находящегося в далекой точке P и поддерживаемого в колебательном состоянии внешней силой. Об электроне допустим, что на него действует

квазиупругая сила, не зависящая от направления его смещения и, далее, сопротивление, зависящее от его излучения. Он будет обладать собственной частотой, которую оставим неопределенной.

Периодическая сила ke^{int} , приложенная к частице ε_0 , вызывает колебания в своем собственном направлении; ясно, что скорость колебания можно представить так: μke^{int} , где μ — комплексный множитель, зависящий от частоты n и от величин, относящихся к самой частице. Для нашей цели нет надобности определять этот множитель, так как он исчезнет из результата. Для случая, который мы имели в виду в предыдущем параграфе, сила равнялась

$$\varepsilon_0 \mathbf{E}_{l_1} = \varepsilon_0 \lambda_1 a e^{int},$$

причем она действовала на ε_0 в направлении PL_1 ; она произведет скорость

$$\varepsilon_0 \mu \lambda_1 a e^{int}$$

в том же самом направлении. Эта же скорость производится силой $a e^{int}$, приложенной в направлении l к электрону ε (п. 12 этого примечания), входящему в систему Σ . Таким образом, можно сказать, на основании теоремы взаимности, что сила $a e^{int}$, действующая на удаленный электрон ε_0 по направлению PL_1 , производит такое колебание системы, что электрон ε имеет по направлению l скорость

$$\dot{\xi} = \varepsilon_0 \mu \lambda_1 a e^{int}.$$

О частоте n полагаем, что она мало разнится от n_1 . Отсюда следует, как и в предыдущем случае, где система возбуждалась силой, действующей на ε , что движение с большим приближением имеет вид первого нормального колебания, определяемого соотношениями:

$$\xi = \alpha_1 q_1, \quad \dot{\xi} = \alpha_1 \dot{q}_1.$$

Отсюда получаем

$$\dot{q}_1 = \frac{\varepsilon_0 \mu \lambda_1}{\alpha_1} a e^{int}$$

и для энергии системы, равной произведению $\frac{1}{2}m_1$ на квадрат амплитуды скорости \dot{q}_1 :

$$\frac{m_1 \varepsilon_0^2}{2 \alpha_1^2} |\mu|^2 |\lambda_1|^2 a^2. \quad (44)$$

17. Какова в точке отверстия O интенсивность излучения, которое несет эту энергию? Электрон ε_0 приведен в движение силой ae^{int} , он имеет, как было сказано, колебательную скорость μae^{int} и ускорение

$$in\mu ae^{int}.$$

Теория электронов учит нас, что ускорением определяется излучение. В точке O , расположенной в плоскости, проходящей через P и перпендикулярной к направлению PL_1 ускорения, электрическая сила имеет то же направление и амплитуду, равную таковой ускорения, умноженной на

$$\frac{\varepsilon_0}{4\pi c^2 r}$$

(здесь r — расстояние PO). Таким образом, в излучении, производимом ε_0 и проникающем сквозь отверстие, амплитуда электрической силы равна

$$\frac{\varepsilon_0 n |\mu|}{4\pi c^2 r} a,$$

что дает для энергии в единице объема

$$\frac{\varepsilon_0^2 n^2 |\mu|^2}{32\pi^2 c^4 r^2} a^2.$$

Эта энергия относится к энергии системы, т. е. к величине (44), как 1 к

$$\frac{16\pi^2 c^4 m_1 r^2 |\lambda_1|^2}{n^2 \alpha_1^2}. \quad (45)$$

Отсюда заключаем: если отверстие O получает пучок света, распространяющийся в направлении PO (причем электрическая сила направлена по PL_1) с частотой n и энергией в единице объема I , то этот пучок возбуждает колебание системы Σ , энергия которого равна I , умноженному на множитель (45). Чтобы получить этот результат, нужный нам для того, чтобы закончить наше доказательство, мы ввели в рассмотрение удаленный электрон ε_0 (п. 16 этого примечания) и теорему взаимности (п. 10).

18. Устраним теперь электрон ε_0 и рассмотрим случаи, когда внешнее пространство, окружающее оболочку системы Σ , в которой наход-

дится отверстие O , заполнено черным излучением; его энергия в единице объема пусть будет, как и в тексте,

$$\frac{1}{2\pi} F(\nu) dn.$$

Пусть $d\omega$ — отверстие конуса с вершиной в точке отверстия O и с основанием — элементом $d\sigma$ — на сфере σ в точке P . Энергия в единице объема, поскольку она принадлежит лучам, направления которых заключены в этом конусе, равна

$$\frac{d\omega}{8\pi^2} F(\nu) dn;$$

нам следует взять половину этого выражения, если после разложения электрических колебаний по направлениям PL_1 и PL_2 мы ограничиваемся рассмотрением составляющих по первому направлению. К значению, которое получаем после умножения на множитель (45), т. е. к

$$\frac{c^4 m_1 |\lambda_1|^2}{n^2 \alpha_1^2} F(\nu) r^2 d\omega dn,$$

нужно прибавить подобное же выражение, содержащее $|\lambda_2|^2$ вместо $|\lambda_1|^2$, чтобы учесть колебания по направлению PL_2 . Тогда получим ту часть, которую вносят лучи, заключенные в телесном угле $d\omega$ и в промежутке частот dn , в энергию E системы Σ ; чтобы закончить выкладку, надо будет еще выполнить два интегрирования, одно относительно $d\omega$, другое относительно dn .

19. Так как

$$r^2 d\omega = d\sigma,$$

то первая операция сводится к интегрированию по поверхности шара σ . Итак:

$$E = \int \frac{c^4 m_1}{n^2 \alpha_1^2} F(\nu) dn \int \{|\lambda_1|^2 + |\lambda_2|^2\} d\sigma,$$

или, согласно формуле (43):

$$E = \int \frac{c^3 m_1 w_{11}}{m_1^2 (n_1^2 - n^2)^2 + n^2 w_{11}^2} F(\nu) dn.$$

Первый множитель имеет острый максимум для $n = n_1$. Таким образом можно заменить $F(\nu)$ его значением, соответствующим частоте n_1 , далее $n^2 - n_1^2$ заменить на $2n_1n'$, где n' — новая переменная $n - n_1$ и в последнем члене знаменателя n на n_1 . Наконец, можно рассматривать как постоянную коэффициент w_{11} , хотя он, в действительности, зависит от n .

В конечном счете получаем:

$$E = \frac{\pi c^3}{2n_1^2} F(\nu)$$

или, заменяя n_1 на $2\pi\nu$ и пользуясь формулой Планка для $F(\nu)$:

$$E = \frac{c^3}{8\pi\nu^2} F(\nu) = \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1},$$

а это мы и хотели показать.

VIII. (Стр. 90)

Чтобы уточнить задачу, которая стоит перед нами, нужно изложить, как современные теории представляют себе тепловое движение в кристалле, например в каменной соли. В таком теле может осуществляться большое число собственных колебаний; наиболее медленные из них не что иное, как обычные упругие колебания; наиболее быстрые, снабженныекой энергией, дают совместно тепловое движение. Движения эти были рассмотрены в числе других авторов Деба-ем, и хотя его теория была развита для химического элемента, можно, без сомнения, в первом приближении применять ее к случаям менее простым.

С точки зрения Дебая, частота собственных колебаний изменяется от 0 до предельной частоты n_0 , зависящей от природы тела; число собственных колебаний, принадлежащих промежутку dn , пропорционально $n^2 dn$. Итак, если температура достаточно высока, так что каждое собственное колебание имеет ту же энергию, энергия, соответствующая промежутку dn , также пропорциональна $n^2 dn$. Иначе говоря, если разложить тепловое движение в спектр, в котором расстояние между двумя точками пропорционально разности соответствующих частот, то

плотность, с которой энергия распределена в этом спектре, пропорциональна n^2 . Она имеет наибольшее значение в точке $n = n_0$, где спектр внезапно обрывается и для частоты n_1 , равной приблизительно $0,7n_0$, плотность энергии равна только половине таковой для $n = n_0$. Таким образом, тепловые колебания отнюдь не однородны, и можно сказать, что они распространяются на область n_1, n_0 спектра.

Чтобы нагреть кристалл, нужно увеличить энергию всех колебаний, заключающихся в этом промежутке. Легко понять, что это имеет место, когда теплота сообщается телу через посредство окружающего газа или посредством излучения, входящего в него со всех сторон. Но следует объяснить нагревание, производимое пучком однородных лучей, частота n_i которых падает в промежуток n_1, n_0 . Если эти лучи поглощаются, то они производят, без сомнения, возрастание колебательной энергии во всем рассматриваемом промежутке. Это и нужно объяснить.

Легко видеть, что нельзя думать здесь о простом явлении резонанса. Действительно, это явление имеет максимум для $n = n_i$ и ослабевает более или менее быстро с той и другой стороны от этой частоты. При выкладках примечания VII, приведших нас к теореме, являющейся основой теории теплоемкостей, мы должны были допустить, что заметный резонанс происходит только в очень узкой области спектра. И даже если бы он распространялся на весь промежуток n_1, n_2 и за пределы его, нельзя объяснить, почему энергия, сообщаемая кристаллу, пропорциональна n^2 .

Нельзя избежать также этого затруднения, прибегая к молекулам окружающего газа, которые должны получать энергию от части колебаний, непосредственно возбужденных, и затем отдавать ее другим собственным колебаниям. Эта мысль должна быть оставлена, так как поглощение и возникновение тепла, имеющие здесь место, может ограничиваться частью кристалла, вокруг которой — если отвлечься от теплопроводности — ничто в состоянии материи не изменилось. В конечном счете, нужно допустить, что *внутри* кристалла могут происходить превращения одного рода движения в другой; различные собственные колебания не смеют быть независимыми друг от друга.

Известно, что независимость, обычно допускаемая, получается потому, что выражения для энергии потенциальной и энергии кинетической могут быть представлены как суммы квадратов. Если ввести в формулу для потенциальной энергии члены порядка выше второго,

как Дебай¹ сделал при объяснении теплового расширения, то устанавливаются связи между собственными колебаниями, и в силу этого, быть может, при увеличении энергии одного собственного колебания будут возрастать одновременно энергии всех остальных. Однако, по-видимому, трудно доказать при этом пропорциональность между поглощенной энергией и интенсивностью падающего пучка.

Заметим еще, что возможность взаимного превращения должна существовать не только для собственных колебаний с неравными частотами, но также и для тех, которые обладают тем же числом колебаний. Действительно, существует большое число собственных колебаний с данной частотой n_i . Эти колебания имеют в тепловом движении ту же энергию, но возбуждаются весьма различно лучами, падающими с одной стороны.

IX. (Стр. 92)

Вычисление флуктуаций черного излучения, зависящих от интерференций.

1. Излучение можно разложить на бесконечное число систем плоских волн, распространяющихся по всевозможным направлениям. Пусть для какой-нибудь из этих систем (которую назовем S) k — одна из составляющих $\mathbf{E}_x, \dots, \mathbf{H}_z$, обозначим их подряд k_1, \dots, k_{VI} , и α, β, γ — углы, образуемые направлением распространения с осями координат. Можно написать:

$$k = a \cos(nt - \xi x - \eta y - \zeta z + p), \quad (46)$$

где $a, n, p, \xi, \eta, \zeta$ — постоянные, причем последние три величины имеют значения:

$$\xi = \frac{n \cos \alpha}{c}, \quad \eta = \frac{n \cos \beta}{c}, \quad \zeta = \frac{n \cos \gamma}{c}. \quad (47)$$

Мы получим шесть формул для k_1, \dots, k_{VI} , если в уравнении (46) заменим a на a_1, \dots, a_{VI} , и одновременно p на p_1, \dots, p_{VI} . Коэффициенты ξ, η, ζ — те же во всех выражениях для шести составляющих.

¹Debye, Vorträge über die kinetische Theorie der Materie und der Elektrizität (Wolfskehl-Kongress, Göttingen), Leipzig und Berlin, 1934, S. 17.

Составляющие k_1, \dots, k_{VI} имеют тот недостаток, что они не независимы друг от друга. По этой причине удобно разложить колебания системы S другим способом. Введем в рассмотрение два твердых направления L_1 и L_2 , взаимно перпендикулярных и перпендикулярных к направлению распространения и таких, что этому последнему соответствует поворот на 90° от L_1 к L_2 . Систему S можно разложить на две: S_1 и S_2 . В первой электрическая сила направлена по L_1 ; ее можем представить так:

$$b_1 \cos(nt - \xi x - \eta y - \zeta z + q_1);$$

магнитная сила имеет ту же величину и направлена по L_2 . Система S_2 , наоборот, имеет электрическую силу $b_2 \cos(nt - \xi x - \eta y - \zeta z + q_2)$, параллельную L_2 , и магнитную силу той же величины, но с направлением, обратным направлению L_1 .

Легко выразить величины a и p как функции величин b и q , если ввести косинусы направлений L_1 и L_2 , которые мы обозначим соответственно через λ_1, μ_1, ν_1 и λ_2, μ_2, ν_2 . Например, для первой составляющей электрической силы получаем

$$\lambda_1 b_1 \cos(nt - \xi x - \eta y - \zeta z + q_1) + \lambda_2 b_2 \cos(nt - \xi x - \eta y - \zeta z + q_2),$$

что нужно приравнять

$$a_1 \cos(nt - \xi x - \eta y - \zeta z + p_1).$$

Так находим следующие соотношения:

$$\left. \begin{aligned} a_1 \cos p_1 &= \lambda_1 b_1 \cos q_1 + \lambda_2 b_2 \cos q_2, & a_1 \sin p_1 &= \lambda_1 b_1 \sin q_1 + \lambda_2 b_2 \sin q_2, \\ \dots &\dots & \dots &\dots \\ a_{IV} \cos p_{IV} &= -\lambda_1 b_2 \cos q_2 + \lambda_2 b_1 \cos q_1, & a_{IV} \sin p_{IV} &= -\lambda_1 b_2 \sin q_2 + \lambda_2 b_1 \sin q_1, \\ \dots &\dots & \dots &\dots \end{aligned} \right\} \quad (48)$$

Чтобы получить формулы, пропущенные в этом списке, достаточно заменить λ_1 и λ_2 на μ_1 и μ_2 или на ν_1 и ν_2 и одновременно I на II или на III и IV на V или VI.

Все сказанное относится не только к системе волн S , но и ко всем другим, причем для каждой из них нужно взять два направления, аналогичных L_1 и L_2 . Если дело идет о двух системах волн, то будем снабжать штрихами символы, относящиеся ко второй системе.

Наконец, допустим, что направления распространения изображаются точками, которые распределены равномерно по поверхности шара.

2. Рассмотрим теперь энергию, содержащуюся в некоторый момент времени t в пространстве V , которому для упрощения придадим форму прямоугольного параллелепипеда, центр которого совпадает с началом координат, а ребра имеют направление осей. Обозначим эти ребра так: f, g, h .

Для энергии единицы объема имеем:

$$\frac{1}{2}K_1^2 + \dots + \frac{1}{2}K_V^2, \quad (49)$$

где K_1, \dots, K_V — составляющие полной электрической силы и полной магнитной силы. Любая из этих составляющих представляется суммой выражений (46), распространенной на все системы волн, так что можем написать:

$$\begin{aligned} \frac{1}{2}K^2 &= \frac{1}{2} \sum a^2 \cos^2(nt - \xi x - \eta y - \zeta z + p) + \\ &+ \sum aa' \cos(nt - \xi x - \eta y - \zeta z + p) \cos(n't - \xi' x - \eta' y - \zeta' z + p'), \end{aligned} \quad (50)$$

где первая сумма относится ко всем системам волн, а вторая — ко всем комбинациям различных систем S и S' попарно.

Чтобы найти энергию, заключающуюся в объеме V , нужно умножить выражения (49) на $dx dy dz$ и затем интегрировать между пределами $-\frac{1}{2}f$ и $+\frac{1}{2}f$ по x , $-\frac{1}{2}g$ и $+\frac{1}{2}g$ по y , $-\frac{1}{2}h$ и $+\frac{1}{2}h$ по z . По выполнении этих операций, исходя из выражения (50), получаем

$$\begin{aligned} &\left[\frac{1}{4} \sum a^2 + \frac{1}{4} \sum Pa^2 \cos 2(nt + p) + \right. \\ &+ \frac{1}{2} \sum Qaa' \cos\{(n + n')t + (p + p')\} + \\ &\left. + \frac{1}{2} \sum Raa' \cos\{(n - n')t + (p - p')\} \right] fgh, \quad (51) \end{aligned}$$

где мы ввели обозначения:

$$P = \frac{\sin \xi f}{\xi f} \cdot \frac{\sin \eta g}{\eta g} \cdot \frac{\sin \zeta h}{\zeta h},$$

$$Q = \frac{\sin \frac{1}{2}(\xi' + \xi)f}{\frac{1}{2}(\xi' + \xi)f} \cdot \frac{\sin \frac{1}{2}(\eta' + \eta)g}{\frac{1}{2}(\eta' + \eta)g} \cdot \frac{\sin \frac{1}{2}(\zeta' + \zeta)h}{\frac{1}{2}(\zeta' + \zeta)h}, \quad (52)$$

$$R = \frac{\sin \frac{1}{2}(\xi' - \xi)f}{\frac{1}{2}(\xi' - \xi)f} \cdot \frac{\sin \frac{1}{2}(\eta' - \eta)g}{\frac{1}{2}(\eta' - \eta)g} \cdot \frac{\sin \frac{1}{2}(\zeta' - \zeta)h}{\frac{1}{2}(\zeta' - \zeta)h}. \quad (53)$$

Затем нужно взять сумму шести выражений вида (51) — со значениями I–VI. Все члены, содержащие тригонометрические функции, могут быть представлены как функции величин $a \cos p$ и $a \sin p$, даваемых формулами (48). Выкладка несколько утомительная, но не представляющая никаких трудностей, приводит к следующему выражению для энергии единицы объема:

$$\begin{aligned} & \left[\frac{1}{2} \sum (b_1^2 + b_2^2) + \frac{1}{2} \sum Pb_1^2 \cos 2(nt + q_1) + \frac{1}{2} \sum Pb_2^2 \cos 2(nt + q_2) + \right. \\ & + \frac{1}{2} \sum Q\{(1,1') + (2,2')\} \times \{b_1 b'_1 \cos[(n+n')t + (q_1 + q'_1)] + \right. \\ & + b_2 b'_2 \cos[(n+n')t + (q_2 + q'_2)]\} + \frac{1}{2} \sum Q\{(1,2') - (2,1')\} \times \\ & \times \{b_1 b'_2 \cos[(n+n')t + (q_1 + q'_2)] - b_2 b'_1 \cos[(n+n')t + \right. \\ & \left. \left. + (q_2 + q'_1)]\} + \frac{1}{2} \sum R\{(1,1') + (2,2')\} \times \right. \\ & \times \{b_1 b'_1 \cos[(n-n')t + (q_1 - q'_1)] + b_2 b'_2 \cos[(n-n')t + \right. \\ & \left. + (q_2 - q'_2)]\} + \frac{1}{2} \sum R\{(1,2') - (2,1')\} \times \right. \\ & \times \{b_1 b'_2 \cos[(n-n')t + (q_1 - q'_2)] - b_2 b'_1 \cos[(n-n')t + (q_2 - q'_1)]\} \Big] fgh. \end{aligned} \quad (54)$$

Здесь $(1,1')$ — косинус угла между направлениями L_1 и L'_1 . Символы $(2,2')$, $(1,2')$ и $(2,1')$ имеют аналогичное значение.

3. Представим себе, что мы имеем большое число систем Σ таких, как мы сейчас рассматривали; полагаем, что направления распростра-

нения во всех одни и те же и что направления L_1 и L_2 во всех выбраны одинаковым образом, но что системы отличаются значениями b_1 , b_2 , q_1 , q_2 . О фазовых постоянных q_1 , q_2 допустим, что каждая из них может принимать большое число равновероятных значений, которые равномерно распределены по промежутку $0,2\pi$, причем фаза какой-либо системы волн S_1 или S_2 совершенно независима как от амплитуды этой системы, так и от фаз всех остальных. Мы прибавим еще допущение, что суммы $\sum b_1^2$ и $\sum b_2^2$ равны друг другу, что они имеют точно то же значение для всех систем, и что это справедливо даже тогда, если ограничиться рассмотрением сумм, распространенных на промежуток частот dn и бесконечно тонкий конус $d\omega$, в котором заключаются направления распространения. Конечно, даже эта группа рассматривается как содержащая большое число систем волн.

Средние значения, о которых будем говорить далее, относятся к сопряжению систем Σ . Для их вычисления воспользуемся двумя следующими теоремами, непосредственно вытекающими из наших допущений о фазах:

а) Среднее значение выражения вида

$$m \cos(rt + u),$$

где u — линейная функция фазовых постоянных (m и r — постоянные) равна нулю.

б) Среднее значение квадрата

$$m^2 \cos^2(rt + u)$$

равно $\frac{1}{2}m^2$.

4. Непосредственно видим, что среднее значение E энергии равно первому члену выражения (54), т. е. равно

$$E = \frac{1}{2} \sum (b_1^2 + b_2^2) fgh, \quad (55)$$

и что всеми остальными членами определяется разность между энергией данной системы и средней энергией. Легко также понять, что при вычислении $\overline{\varepsilon^2}$ можно отбросить все двойные произведения этих членов

друг на друга. Согласно второй теореме можем написать:

$$\begin{aligned} \bar{\varepsilon^2} = & \left[\frac{1}{8} \sum P^2 (b_1^4 + b_2^4) + \right. \\ & + \frac{1}{8} \sum Q^2 [\{(1,1') + (2,2')\}^2 (b_1^2 b_1'^2 + b_2^2 b_2'^2) + \{(1,2') - \right. \\ & \left. \left. - (2,1')\}^2 (b_1^2 b_2'^2 + b_2^2 b_1'^2)] + \frac{1}{8} \sum R^2 [\{(1,1') + \right. \right. \\ & \left. \left. + (2,2')\}^2 (b_1^2 b_1'^2 + b_2^2 b_2'^2) + \{(1,2') - (2,1')\}^2 (b_1^2 b_2'^2 + b_2^2 b_1'^2)] \right] f^2 g^2 h^2; \quad (56) \end{aligned}$$

выражение это одинаково для всех систем Σ , так что, начиная с этого места, можно ограничиться рассмотрением одной только системы.

5. Вычисление сумм значительно упрощается благодаря свойствам функций P , Q и R . Так, например, чтобы первый множитель R (см. уравнение (53)) имел бы значение, заметно отличающееся от нуля, нужно, чтобы абсолютное значение $(\xi' - \xi)f$ не превосходило бы небольшого кратного π , скажем $\sigma\pi$. Произведения $(\eta' - \eta)g$ и $(\zeta' - \zeta)h$ должны быть меньше этого же значения, если мы хотим, чтобы второй и третий множитель в R не были бы малы по сравнению с единицей. Эти свойства множителей выражения R позволяют нам сохранить в третьей сумме формулы (56) только незначительное число комбинаций двух различных систем волн, по крайней мере при допущении, что длины f , g , h весьма велики по сравнению с длинами волн l .

Можно изобразить каждую из систем волн точкой M , имеющей своими координатами значения ξ , η , ζ ; согласно формулам (47), прямая, приведенная из начала координат O к этой точке, дает направление распространения, а длина этого радиус-вектора равна

$$r = \frac{n}{c} = \frac{2\pi}{l}. \quad (57)$$

В силу сказанного выше после выбора системы S , которой соответствует точка M , можно ограничиться теми комбинациями системы S с системами S' , для которых их изображающие точки M' лежат в параллелепипеде с центром в M и ребрами, порядок величины которых равен $\frac{\sigma\pi}{L}$; здесь L обозначает порядок величины размеров параллелепипеда, для которого мы ищем средние значения. Отсюда следует, что разность между OM и OM' не превосходит по порядку величины

$$\frac{\sigma\pi}{L},$$

что весьма мало по сравнению с (57), и что угол между OM и OM' по порядку величины не превосходит

$$\frac{\sigma\pi}{L} : r = \frac{1}{2}\sigma \frac{l}{L}.$$

Отсюда видно, что все системы волн S' , с которыми нужно комбинировать нашу систему S , имеют почти что ту же частоту и то же направление распространения, как и последняя система. Можно, таким образом, выбрать направления L'_1 и L'_2 так, что они почти совпадают с L_1 и L_2 , благодаря чему получаем $(1,1') = (2,2') = 1$, $(1,2') - (2,1') = 0$ и исчезновение второй части последней суммы в выражении (56).

Подобные же замечания можно сделать и относительно сумм, содержащих Q^2 . Формула (52) показывает, что в этих суммах можно ограничиться теми случаями, когда ξ', η', ζ' мало отличаются от $-\xi, -\eta, -\zeta$, т.е. системы волн S' по частоте не отличаются от S , но имеют почти противоположное направление распространения. В этом случае, если привести к приближенному совпадению направления L'_1 и L_1 (см. то, что было сказано о связи между L_1 и L_2 в п. 1 этого примечания), L'_2 и L_2 будут иметь почти противоположные направления. Итак, можем положить $(1,1') = 1$, $(2,2') = -1$, $(1,2') = (2,1') = 0$, благодаря чему рассматриваемые суммы обращаются в нуль.

Наконец, можно пренебречь и первой суммой выражения (56), если предположить, что даже та тесная группа систем S' , с которыми при вычислении последней суммы нужно комбинировать систему S , весьма многочисленна. Действительно, в этом случае число членов первой суммы значительно меньше, чем число членов последней суммы, и легко видеть, что все эти члены одинакового порядка величины.

В конце концов находим

$$\overline{\varepsilon^2} = \frac{1}{4} \sum R^2 (b_1^2 b'^2_1 + b_2^2 b'^2_2) \cdot f^2 g^2 h^2, \quad (58)$$

где знак Σ имеет значение, несколько отличное от того, которое ему следует придать в уравнении (56). В этом последнем каждая комбинация S, S' давала один член. Теперь, наоборот, каждая система волн комбинируется со всеми другими. Поэтому перед формулой (58) стоит коэффициент $1/4$ вместо множителя $1/2$, который находим, если в третьей части выражения (56) заменим $(1,1') + (2,2')$ на 2.

6. Чтобы закончить нашу выкладку, обозначим через $f(n) dn$ энергию единицы объема, поскольку она принадлежит лучам в промежутке частот dn . Пользуясь этим обозначением, формулой (55) и допущениями п. 3 этого примечания, можем написать

$$\sum (dn) b_1^2 = \sum (dn) b_2^2 = f(n) dn, \quad (59)$$

или для конуса $d\omega$:

$$\sum (dn, d\omega) b_1^2 = \sum (dn, d\omega) b_2^2 = \frac{1}{4\pi} f(n) d\omega dn;$$

для вычисления суммы

$$\sum R^2 b_1^2 b_1'^2$$

выберем определенную систему волн S и будем комбинировать ее со всеми системами S' , содержащимися в промежутке $d\omega' dn'$. Тогда получим:

$$b_1^2 R^2 \sum b_1'^2 = \frac{1}{4\pi} b_1^2 f(n') R^2 d\omega' dn'.$$

Чтобы проинтегрировать затем это выражение по $d\omega' dn'$, заметим, что в пространстве $(\xi, \eta, \zeta) \frac{n'}{c} = r'$ расстояние от начала координат до изображающей точки M' , и что, следовательно, $r'^2 d\omega' dr' = \frac{n'^2}{c^3} d\omega' dn'$ — элемент объема в этом пространстве. Таким образом, можно заменить $d\omega' dn'$ на $\frac{c^3}{n'^2} d\xi' d\eta' d\zeta'$. Напишем еще $\frac{f(n)}{n^2}$ вместе с $\frac{f(n')}{n'^2}$, что можно сделать, так как все системы S' , влияющие заметным образом на результат, имеют частоту, почти равную частоте системы S , наконец, введем значение R . Тогда получим

$$\begin{aligned} & \frac{c^3}{4\pi n^2} b_1^2 f(n) \int_{-\infty}^{+\infty} \left\{ \frac{\sin \frac{1}{2}(\xi' - \xi)}{\frac{1}{2}(\xi' - \xi)f} \right\}^2 d\xi' \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} \left\{ \frac{\sin \frac{1}{2}(\eta' - \eta)}{\frac{1}{2}(\eta' - \eta)g} \right\}^2 d\eta' \cdot \\ & \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} \left\{ \frac{\sin \frac{1}{2}(\zeta' - \zeta)}{\frac{1}{2}(\zeta' - \zeta)h} \right\}^2 d\zeta', \end{aligned}$$

или

$$\frac{2\pi^2 c^3}{n^2} b_1^2 f(n) \frac{1}{fgh},$$

так как интегралы имеют соответственно значения $\frac{2\pi}{f}$, $\frac{2\pi}{g}$, $\frac{2\pi}{h}$.

7. Остается распространить этот результат на все системы волн S . Согласно формуле (59) находим сперва

$$\frac{2\pi^2 c^3}{n^2} f(n) \frac{1}{fgh} \sum (dn) b_1^2 = \frac{2\pi^2 c^3}{n^2} \{f(n)\}^2 dn \cdot \frac{1}{fgh},$$

а затем

$$\sum R^2 b_1^2 b_1'^2 = 2\pi^2 c^3 \int \frac{1}{n^2} \{f(n)\}^2 dn \cdot \frac{1}{fgh}.$$

Второй член формулы (58) имеет то же значение; таким образом, как окончательный результат, получаем:

$$\overline{\varepsilon^2} = \pi^2 c^3 \int \frac{1}{n^2} \{f(n)\}^2 dn \cdot fgh.$$

Совершенно так же, как средняя энергия, для которой можем написать:

$$E = \int f(n) dn \cdot fgh,$$

средний квадрат отклонений слагается из бесконечного числа частей, относящихся каждая к соответствующему промежутку dn . Если теперь под E и $\overline{\varepsilon^2}$ будем понимать только те части, которые соответствуют одному из промежутков dn , то получим:

$$\begin{aligned} E &= \int f(n) dn \cdot fgh, \\ \overline{\varepsilon^2} &= \pi^2 c^3 \frac{1}{n^2} = \{f(n)\}^2 dn \cdot fgh, \end{aligned}$$

откуда выводим искомое соотношение

$$\overline{\varepsilon^2} = \frac{c^3}{8\pi\nu^2 d\nu} \cdot \frac{E^2}{V}.$$

Для этого достаточно заменить fgh на V , n на $2\pi\nu$ и dn на $2\pi d\nu$.

Дополнения редактора

1. О «нечувствительности» формулы Б о л ь ц м а н а.

Пусть объем фазовой протяженности между «поверхностями» энергии E и $E + dE$ будет ΠdE . Пусть далее объем внутри «поверхности» E , т. е.

$$\int^E \Pi dE,$$

равен V . Будем также далее рассматривать функцию

$$\Pi' = \frac{\partial \Pi}{\partial E} = \frac{\partial^2 V}{\partial E^2}.$$

Составим функцию

$$f(\lambda) = \int_0^\infty e^{-\lambda E} \Pi dE.$$

Полагая Π равным нулю в промежутке $(-\infty, 0)$, можем переписать это и так:

$$f(\lambda) = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\lambda E} \Pi dE.$$

Отсюда имеем¹:

$$\Pi = \frac{1}{2\pi i} \int_{a-i\infty}^{a+i\infty} e^{\lambda E} f(\lambda) d\lambda, \quad (a = \text{const} > 0).$$

Переписываем формулу, определяющую $f(\lambda)$, так:

$$f(\lambda) = \int_0^\infty e^{-\lambda E} dV,$$

¹ См., например, Г. Мюнтиц, Интегральные уравнения, ч. I, ГТТИ, 1934, стр. 284.

откуда

$$f(\lambda) \Big|_0^\infty e^{-\lambda E} V + \lambda \int_0^\infty e^{-\lambda E} V dE.$$

Полагаем $V(0) = 0$ и вещественную часть λ положительной, тогда

$$\Big|_0^\infty e^{-\lambda E} V = 0.$$

Следовательно,

$$\int_0^\infty e^{-\lambda E} V dE = \frac{f(\lambda)}{\lambda},$$

а отсюда

$$V = \frac{1}{2\pi i} \int_{a-i\infty}^{a+i\infty} e^{\lambda E} \frac{f(\lambda)}{\lambda} d\lambda.$$

Наконец, переписываем формулу для $f(\lambda)$ так:

$$-\frac{1}{\lambda} \int_0^\infty \Pi d e^{-\lambda E} = f(\lambda),$$

откуда

$$-\Big|_0^\infty e^{-\lambda E} \Pi(E) + \int_0^\infty e^{-\lambda E} \Pi' dE = \lambda f(\lambda).$$

Если

$$\Pi(0) = 0,$$

то

$$\Big|_0^\infty e^{-\lambda E} \Pi = 0;$$

следовательно,

$$\int_0^\infty e^{-\lambda E} \Pi' dE = \lambda f(\lambda),$$

а отсюда

$$\Pi' = \frac{1}{2\pi i} \int_{a-i\infty}^{a+i\infty} e^{\lambda E} \lambda f(\lambda) d\lambda.$$

Предположим теперь, что наша система состоит из n одинаковых подсистем, назовем их частицами. Тогда легко показать, что $f(\lambda)$ представляется так:

$$f(\lambda) = [f_0(\lambda)]^n,$$

где $f_0(\lambda)$ относится к одной частице. Действительно, в нашем случае имеем:

$$E = \varepsilon_1 + \dots + \varepsilon_n,$$

причем все ε_i зависят — в силу одинаковости частиц — одинаково от своих переменных, дающих фазу частицы. Элемент фазовой протяженности $d\Sigma$ также распадается на произведение n множителей $d\Sigma_i$, относящихся к 1-й, 2-й, … частицам. Итак,

$$f(\lambda) = \int \dots \int e^{-\lambda(\varepsilon_1 + \dots + \varepsilon_n)} d\Sigma_1 \dots d\Sigma_n,$$

или, так как частицы одинаковы,

$$f(\lambda) = \left(\int e^{-\lambda \varepsilon_1} d\Sigma_1 \right)^n = [f_0(\lambda)]^n.$$

Таким образом, имеем:

$$\Pi = \frac{1}{2\pi i} \int e^{\lambda E} [f_0(\lambda)]^n d\lambda,$$

$$V = \frac{1}{2\pi i} \int e^{\lambda E} \frac{[f_0(\lambda)]^n}{\lambda} d\lambda,$$

$$\Pi' = \frac{1}{2\pi i} \int e^{\lambda E} \lambda [f_0(\lambda)]^n d\lambda,$$

где все интегралы берутся от $a - i\infty$ до $a + i\infty$ ($a > 0$). Если n и E велики, а этим случаем интересуется статистическая механика, то для приближенного вычисления интегралов можно применить так называемый *способ перевала* (крутишего спуска английских авторов)¹.

Для этого замечаем, что подынтегральное выражение в интеграле для Π имеет вид:

$$e^{\lambda E + n \log f_0(\lambda)} = e^{n \left[\lambda \frac{E}{n} + \log f_0(\lambda) \right]} = e^{n \chi(\lambda)},$$

¹См., например, *P. Курант и Д. Гильберт, Методы математической физики*, стр. 501, ГТТИ, 1933.

если через $\chi(\lambda)$ обозначить выражение $\lambda \frac{E}{n} + \log f_0(\lambda)$. Функция $\chi(\lambda)$ на вещественной оси ведет себя следующим образом: для $\lambda \rightarrow 0$ и $\lambda \rightarrow \infty$ $\chi(\lambda)$ стремится к бесконечности; между этими значениями лежит минимум, и притом один, в точке, определяемой из уравнения:

$$\chi'(\lambda) = \frac{E}{n} + \frac{f'_0(\lambda)}{f_0(\lambda)} = 0.$$

Пусть эта точка есть $\lambda = \Lambda$. В силу основных свойств функций комплексного переменного модуль подынтегральной функции будет чрезвычайно быстро убывать (n и E велики) при удалении от точки Λ вдоль нашего пути интегрирования. Поэтому медленно меняющиеся части подынтегрального выражения можно вынести из-под знака интеграла, положив в них $\lambda = \Lambda$.

Таким образом, имеем:

$$\frac{\Pi}{V} = \Lambda \frac{\int e^{\lambda E} f_0^n d\lambda}{\int e^{\lambda E} f_0^n d\lambda} = \Lambda,$$

$$\frac{\Pi'}{\Pi} = \Lambda \quad \text{и т. д.}$$

Отсюда следует, что

$$\log \Pi - \log V = \log \Lambda, \quad \log \Pi' - \log \Pi = \log \Lambda.$$

Но для больших n и E таким членом, как $\log \Lambda$, следует пренебречь и мы имеем

$$k \log \Pi = k \log V = k \log \Pi'.$$

Если одна из этих величин годится как энтропия, то и остальные величины будут также годиться.

Положим теперь, что энергия системы зависит от некоторого параметра a , и рассмотрим величину

$$\frac{\partial \Pi}{\partial a}$$

при постоянном E . От a в интеграле для Π будет зависеть функция f_0 ; поэтому

$$\frac{\partial \Pi}{\partial a} = \frac{1}{2\pi i} \int e^{\lambda E} n f_0^{n-1} \frac{\partial f_0}{\partial a} d\lambda$$

или

$$\frac{\partial \Pi}{\partial a} = \frac{n}{2\pi i} \int e^{\lambda E} f_0^n \frac{\partial \log f_0}{\partial a} d\lambda$$

или — для больших n и E :

$$\frac{\partial \Pi}{\partial a} = n \frac{\partial \log f_0(\Lambda)}{\partial a} \cdot \frac{1}{2\pi i} \int e^{\lambda E} f_0^n d\lambda;$$

отсюда имеем:

$$\log \frac{\partial \Pi}{\partial a} - \log \Pi = \log \left(n \frac{\partial \log f_0(\Lambda)}{\partial a} \right).$$

Правой частью, хотя она и содержит $\log n$, можно пренебречь:

$$\log \frac{\partial \Pi}{\partial a} = \log \Pi.$$

Таким образом, имеем общее доказательство того свойства, которому Лоренц дает название «нечувствительности» формулы Болцмана.

Остается только вычислить один из наших интегралов, например Π , при помощи метода перевала.

Для этого разлагаем $\chi(\lambda)$ вблизи точки Λ по степеням μ , где $i\mu = \lambda - \Lambda$:

$$\chi(\Lambda + i\mu) = \chi(\Lambda) + \chi'(\Lambda)i\mu - \chi''(\Lambda)\frac{\mu^2}{2} - \dots$$

Но $\chi'(\lambda) = 0$; ограничиваемся выписанными членами, полагая $\chi''(\Lambda) \neq 0$; получаем:

$$\Pi = \frac{e^{n\chi(\Lambda)}}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{n}{2}\chi''(\Lambda)\mu^2} d\mu,$$

или, припоминая значение χ :

$$\Pi = \frac{e^{\Lambda E[f_0(\Lambda)]^n}}{2\pi} \cdot \frac{\sqrt{2\pi}}{\sqrt{n\chi''(\Lambda)}} = \frac{e^{\Lambda E[f_0(\Lambda)]^n}}{\sqrt{2\pi n\chi''(\Lambda)}}.$$

Нетрудно оценить порядок отброшенных членов, они будут порядка $n^{-\frac{3}{2}}$. Таким образом, можем написать:

$$\Pi = \frac{e^{\Lambda E} + n \log f_0(\Lambda)}{\sqrt{2\pi n\chi''(\Lambda)}} \left[1 + O\left(\frac{1}{n}\right) \right].$$

Для $\log \Pi$ имеем:

$$\log \Pi = \Lambda E + n \log f_0(\Lambda);$$

остальными членами следует пренебречь.

Итак, полностью доказано утверждение «о нечувствительности» формулы Б о л ь ц м а н а, так как указанные сейчас два члена $\Lambda E + n \log f_0(\Lambda)$ сильно превосходят те члены, которые мы отбрасывали.

(См. статьи редактора: Zschr. f. Phys. 81, 1933, 377; Докл. Акад. Наук СССР 1933, 3.)

2. О каноническом собрании Гиббса. Докажем следующее предложение: «Малая часть микроканонического собрания распределена по фазе канонически».

Предполагается, конечно, что энергию всей системы можно приближенно представить так

$$E = \mathcal{E} + \varepsilon,$$

где ε — энергия малой части системы, а \mathcal{E} — энергия всего остального. Выберем для малой подсистемы фазу в элементе ее фазовой протяженности $d\sigma$ и положим, что соответствующая энергия ее равна ε . Тогда для объема фазовой протяженности всей системы для промежутка dE имеем:

$$\Pi_1(\mathcal{E}) d\sigma dE = \Pi(E - \varepsilon) d\sigma dE.$$

Если мы разделим это выражение на объем фазовой протяженности всей системы, вычисленный без закрепления фазы малой подсистемы в элементе $d\sigma$, скажем на $\Pi(E) dE$, то получим вероятность малой подсистемы иметь фазу в $d\sigma$. Иначе говоря, искомая вероятность равна отношению объема при выполнении условия «фаза малой системы в $d\sigma$ » ко всему объему:

$$\frac{\Pi_1(E - \varepsilon) d\sigma}{\Pi(E)}.$$

Применим к этому выражению метод перевала, предполагая, что вся система, обладая большой энергией E , состоит из большого числа элементарных подсистем. Пусть в малую систему их входит ν . Тогда имеем:

$$d\sigma \frac{\int e^{(\lambda E - \varepsilon)} [f_0(\lambda)]^{n-\nu} d\lambda}{\int e^{\lambda E} [f_0(\lambda)]^n d\lambda}.$$

Медленно меняющийся вблизи перевала множитель под интегралом числителя

$$e^{-\lambda\varepsilon} [f_0(\lambda)]^{-\nu}$$

(ν мало по сравнению с n , ε мало по сравнению с E) можем вынести из-под знака интеграла, положив в нем $\lambda = \Lambda$, где Λ соответствует перевалу. Тогда для вероятности фазе малой системы лежать в $d\sigma$ получим

$$\frac{e^{-\Lambda\varepsilon}}{[f_0(\Lambda)]^\nu} d\sigma.$$

Но

$$[f_0(\Lambda)]^\nu = \int e^{-\Lambda\varepsilon} d\sigma,$$

где интеграл взят по всей фазовой протяженности малой системы. Отсюда заключаем, что

$$\frac{1}{[f_0(\Lambda)]^\nu} \int e^{-\Lambda\varepsilon} d\sigma = 1,$$

как это и должно быть для суммы вероятностей.

Вводя обозначения

$$\Lambda = \frac{1}{\Theta}, \quad [f_0(\Lambda)]^{-\nu} = e^{\frac{\Psi}{\Theta}},$$

получим гиббсов вид для функции распределения канонического собрания. Для нас сейчас удобнее наша форма, которую переписываем так:

$$e^{-(\Lambda\varepsilon + \nu \log f_0(\Lambda))}.$$

В показателе стоит знакомое нам выражение для $\log \Pi$ или $\log V$; стоит только в этом последнем заменить E на ε и n на ν и мы получим наш показатель с обратным знаком. Образуя среднее по каноническому собранию от

$$\Lambda\varepsilon + \nu \log f_0(\Lambda),$$

т. е.

$$\int e^{-(\Lambda\varepsilon + \nu \log f_0(\Lambda))} (\Lambda\varepsilon + \nu \log f_0(\Lambda)) d\sigma,$$

получим

$$\lambda\varepsilon + \nu \log f_0(\Lambda),$$

где ε — средняя энергия в каноническом собрании. Это выражение совпадает с $\log \Pi(\varepsilon)$ или с $\log V(\varepsilon)$, т. е.

$$k(\Lambda\varepsilon + \nu \log f_0(\Lambda)) = S$$

есть энтропия. Вводя обозначения Γ и b с a , имеем:

$$-\frac{k\Psi}{\Theta} + \frac{k\bar{\varepsilon}}{\Theta} = S,$$

или, так как $k/\Theta = 1/T$:

$$\Psi = \varepsilon - TS,$$

т. е. Ψ — свободная энергия. Она, таким образом, равна

$$-\nu\Theta \log f_0\left(\frac{1}{\Theta}\right).$$

Появление свободной энергии нас не должно удивлять, так как мы доказали, что каноническое собрание изображает судьбы системы, соединенной с большим резервуаром тепла.

Докажем теперь важное свойство канонического собрания, благодаря которому становится понятной возможность замены его некоторым микроканоническим собранием.

Вот это свойство:

$$\frac{\overline{E^m} - E_0^m}{E_0^m} = O\left(\frac{1}{n}\right),$$

где $\overline{E^m}$ обозначает среднее по каноническому собранию от m -й степени энергии — то же значение энергии, что обозначено этим символом в п. 24, т. е. значение энергии, при котором выражение для вероятности энергии лежать в dE , а именно:

$$e^{\frac{\Psi-E}{\Theta}} \Pi = e^{\Lambda(\Psi-E)} \Pi$$

есть *максимум*. Докажем наше свойство для системы, состоящей из n частиц. Таким образом, n в нашей формуле, стоящее справа, и есть это число частиц. Приравнивая нулю производную от $e^{\Lambda(\Psi-E)} \Pi$, получаем для E_0 уравнение:

$$e^{\Lambda(\Psi-E_0)} \{-\Lambda\Pi + \Pi'\} = 0,$$

т. е.

$$\frac{\Pi'(E_0)}{\Pi(E_0)} = \Lambda.$$

С другой стороны, для больших E и n имеем, как было доказано в предыдущей заметке,

$$\frac{\Pi'(E)}{\Pi(E)} = \Lambda,$$

где Λ определяется из уравнения:

$$\chi'(\Lambda) = \frac{E}{n} + \frac{f'_0(\Lambda)}{f_0(\Lambda)} = 0.$$

Таким образом, E_0 удовлетворяет этому уравнению.

Для системы, состоящей из n одинаковых частиц, имеем:

$$E = \sum_1^n \varepsilon_\tau,$$

следовательно,

$$E^m = \sum \frac{m!}{\alpha_1! \dots \alpha_n!} \varepsilon_1^{\alpha_1} \dots \varepsilon_n^{\alpha_n},$$

где суммирование идет по всем α_τ , удовлетворяющим условию:

$$\alpha_1 + \dots + \alpha_n = m.$$

Согласно определению среднего по каноническому собранию, имеем:

$$\overline{\overline{E^m}} = \int e^{\Lambda(\Psi - E)} E^m d\Sigma,$$

что, так как

$$\int e^{\Lambda(\Psi - E)} d\Sigma = 1,$$

$$e^{-\Lambda\Psi} = \int e^{-\Lambda E} d\Sigma,$$

равно

$$\overline{\overline{E^m}} = \frac{\int e^{-\Lambda E} E^m d\Sigma}{\int e^{-\Lambda E} d\Sigma}.$$

Подставляя сюда выражение для E^m и замечая, что для системы, состоящей из n одинаковых подсистем

$$d\Sigma = d\Sigma_1 \dots d\Sigma_n,$$

получаем:

$$\overline{\overline{E^m}} = \frac{\int \dots \int e^{-\Lambda(\varepsilon_1 + \dots + \varepsilon_n)} \sum \frac{m!}{\alpha_1! \dots \alpha_n!} \varepsilon_1 \alpha_1 \dots \varepsilon_n \alpha_n d\Sigma \dots d\Sigma_n}{\int \dots \int e^{-\Lambda(\varepsilon_1 + \dots + \varepsilon_n)} d\Sigma_1 \dots d\Sigma_n}$$

или, вводя обозначения

$$f_s(\Lambda) = \int e^{-\Lambda_{\varepsilon_1}} \varepsilon_1^s \Sigma_1$$

и помня, что все n частиц одинаковы, находим

$$\overline{\overline{E^m}} = \frac{\sum \frac{m!}{\alpha_1! \dots \alpha_n!} f_{\alpha_1} \dots f_{\alpha_n}}{f_0^n}.$$

В стоящей в числителе сумме соединим вместе все члены, для которых второй множитель $f_{\alpha_1} \dots f_{\alpha_n}$ одинаков.

Пусть среди α_r имеется a_0 чисел, равных нулю, a_1 чисел, равных 1, a_2 чисел, равных 2, и т. д. Тогда первый множитель имеет вид:

$$\frac{m!}{(0!)^{a_0} (1!)^{a_1} (2!)^{a_2} \dots} = \frac{m!}{\Pi(r!)^{a_r}},$$

где знак Π обозначает произведение; второй множитель приобретает вид:

$$f_0^{a_0} f_1^{a_1} f_2^{a_2} \dots = f \Pi_r^{a_r}.$$

Мы, очевидно, получим число членов в сумме, равных произведению этих двух множителей, если подсчитаем число способов, которым можно разбить число n на группы чисел a_r . Это число способов, как известно, равно

$$\frac{n!}{a_0! a_1! a_2! \dots} = \frac{n!}{\Pi a_r!}.$$

Таким образом, можно написать

$$\overline{E^m} = \frac{1}{f_0^n} \sum \frac{n!}{\prod a_r!} \frac{m!}{\prod (r!)^{a_r}} \prod f_r^{a_r},$$

где суммирование распространено на все значения целых положительных чисел a_r , удовлетворяющие двум условиям:

$$\sum a_r = n, \quad \sum r a_r = m.$$

Выделим из суммы наибольший член и оценим сумму всех остальных. Наибольший член получится, когда a_0 наименьшее. Легко сообразить, помня, что m у нас, конечно, меньше n и даже мало по сравнению с n , что наименьшее a_0 получим, если положим:

$$a_0 = n - m, \quad a_1 = n, \quad a_2 = 0, \quad a_3 = 0, \dots$$

Главный член суммы, таким образом, следующий:

$$\frac{n!}{(n-m)! m!} \frac{m!}{(0!)^{n-m} (1!)^m} f_0^{n-m} f_1^m = \frac{n!}{(n-m)!} f_0^{n-m} f_1^m.$$

Деля $n!$ на $(n-m)!$, получим: $(n-m+1)\dots n$, что для $n \gg m$ приближенно равно n^m . Итак, главный член приближенно равен

$$n^m f_0^{n-m} f_1^m.$$

Оценим теперь сумму остальных членов. Полагаем

$$a_0 = n - m + \delta, \quad a_1 = n + \delta_1, \quad a_2 = \delta_2, \quad a_3 = \delta_3, \dots$$

и получаем для общего члена

$$\frac{n! m!}{(n-m+\delta)! (n+\delta_1)! \delta_2! \dots} f_0^{n-m+\delta} f_1^{m+\delta_1} f_2^{\delta_2} \dots$$

Если каждая из функций $f_s \leq M$, то для $n \gg m$ приближенно получаем для этого общего члена в его зависимости от n значение

$$n^{m-\delta} M^m.$$

δ может принимать значения $\delta = 0$ (это главный член) и $\delta = 1, 2, \dots, m - 1$ (в последнем случае имеем $a_0 = n - 1, a_m = 1$, прочие $a_r = 0$). Итак, сумма остаточных членов будет порядка

$$n^m M^m \left(\frac{1}{n} + \frac{1}{n^2} + \dots + \frac{1}{n^{m-1}} \right),$$

т. е. порядка $n^{m-1} M^m$.

Таким образом, мы получаем

$$\overline{\overline{E^m}} = \frac{1}{f_0^n} n^m f_0^{n-m} f_1^m \left[1 + O\left(\frac{1}{n}\right) \right].$$

Согласно определению,

$$f_1 = \int e^{-\Lambda \varepsilon_1} \varepsilon_1 d\Sigma_1, \quad f_0 = \int e^{-\Lambda \varepsilon_1} d\Sigma_1,$$

т. е.

$$f_1(\Lambda) = -f'_0(\Lambda)$$

и для $\overline{\overline{E^m}}$ имеем:

$$\overline{\overline{E^m}} = n^m \left(-\frac{f'_0}{f_0} \right)^m \left[1 + O\left(\frac{1}{n}\right) \right].$$

Но $-f'_0/f_0 = E_0/n$, как было указано вначале, следовательно,

$$\overline{\overline{E^m}} = E_0^m \left[1 + O\left(\frac{1}{n}\right) \right],$$

что и доказывает наше предложение. Из него же следует возможность заменить каноническое собрание микроканоническим со значением энергии, равным E_0 . В предыдущем мы получили статистическое толкование свободной энергии. Как обстоит дело с *толкованием остальных термодинамических потенциалов*?

Отбрасывая те из них, которые можно назвать смешанными, рассмотрим здесь четыре, так сказать, основных потенциала. Это будут функции $E - TS$ — свободная энергия, уже получившая свое толкование; $E - TS + \sum Aa$ — так называемый термодинамический потенциал (здесь a — внешние параметры, A — соответствующие им обобщенные

силы); E — энергия системы и, наконец, функция $E + \sum Aa$. Функции эти играют роль потенциалов при следующем выборе независимых переменных:

$$\begin{aligned} T, a \dots \psi &= E - TS, \\ T, A \dots \zeta &= E - TS + \sum Aa, \\ S, a \dots \varepsilon &= E, \\ S, A \dots \chi &= E + \sum Aa. \end{aligned}$$

Рассмотрим сперва потенциал $\varepsilon = E$. Здесь E должно быть выражено как функция S и a . Но мы имеем, например,

$$S = k \log V(E, a).$$

Отсюда, решая относительно E , получаем ε . Это есть статистическое толкование, так как мы пользуемся полученным в статистической механике выражением для S .

Остается теперь рассмотреть ζ и χ . Переменные теперь T или S и A . Покажем, что здесь на место E станет функция $E + \sum Aa$. Действительно, для элементарного количества тепла имеем

$$dE + \sum A da$$

или

$$d\left(E + \sum Aa\right) - a dA.$$

Ранее мы рассматривали систему, для которой считались закрепленными внешние параметры a . Теперь нужно считать закрепленными (если это имеет смысл; будем считать, что имеет) силы A . Вышеннаписанное преобразование показывает, что теперь роль E будет играть $E + \sum Aa$. Мы можем теперь образовать функцию V' , определенную так: $V'(\chi, A)$ — объем фазовой протяженности, ограниченной «поверхностью»

$$E + \sum Aa = \text{const} = \chi.$$

Предполагаем, конечно, что этой «поверхностью» выделяется конечный объем. Тогда можем написать:

$$S = k \log V'(\chi, A).$$

Разрешая относительно χ , получаем потенциал

$$\chi = \chi(S, A).$$

Чтобы получить толкование потенциала ζ , строим каноническое собрание с функцией χ вместо E :

$$e^{\frac{\zeta - \chi}{\Theta}} d\Sigma;$$

тогда, как легко убедиться, ζ , стоящее в показателе, и есть наш термодинамический потенциал. Доказательство можно вести так, как это было сделано для свободной энергии ψ . Легко видеть, что

$$-k \frac{\zeta - \chi}{\Theta}$$

есть энтропия S . Тогда, вспоминая, что $\Theta = kT$, получаем

$$\zeta = \chi - TS$$

или

$$\zeta = \overline{\overline{E}} + \sum Aa - TS,$$

что и требовалось показать. Усреднение по каноническому собранию здесь, очевидно, касается энергии E и параметров, так как A считаются закрепленными при свободном движении системы.

Не представляет труда получить толкование и для «смешанных» потенциалов, когда за независимые переменные взяты T или S и далее, часть параметров a и часть сил A .

(См. статью редактора в Zschr. f. Phys. I. c., Докл. Акад. Наук СССР, 1934.)

3. О системах с переменным числом частиц. Системы с переменным числом частиц (например, систему, состоящую из частиц A , частиц B и частиц AB , причем возможна реакция $A + B \rightleftharpoons AB$) можно рассматривать элементарно, развивая для них «комбинаторную» теорию, которая от обычной теории для постоянного числа частиц будет отличаться только «добавочными» условиями: вместо задания числа частиц будем иметь теперь задание числа атомов A и атомов B (см., например, книжку Райса, Статистическая механика; книжка эта, однако, не свободна от ошибок).

Можно, как это сделали Дарвин и Фуллер (см. книгу Фуллера), развить теорию, в которой сперва получаются точные выражения для средних от различных величин, а затем, пользуясь тем обстоятельством, что числа атомов велики, а также велика энергия системы, для этих средних получаются приближенные выражения.

Но еще Гиббс поступил другим образом. Он выставил догматически, обобщая функцию распределения канонического собрания, функцию распределения для «большого собрания», в котором число частиц переменно, пригодную для статистического толкования формул «химической термодинамики». Вот эта функция:

$$\frac{e^{\frac{1}{\Theta}[\Omega + \sum \mu_i \nu_i - \varepsilon]}}{\nu_1! \nu_2! \dots \nu_i! \dots} d\Sigma.$$

Здесь ν_i — числа частиц различных сортов, Ω , Θ и μ_i — постоянные, ε — энергия системы с числами частиц ν_1, ν_2, \dots , $d\Sigma$ — элемент фазовой протяженности для этой системы. Все выражение есть вероятность системы иметь числа частиц ν_1, ν_2, \dots и fazu в элементе $d\Sigma$. При ε и $d\Sigma$, собственно говоря, следовало бы поставить значки ν_1, ν_2, \dots , так как эти величины берутся именно для данной системы значений чисел частиц.

Если нас интересует вероятность системы иметь данные числа частиц и не интересует фаза, то выражение нужно интегрировать по всем fazam при данных ν_1, ν_2, \dots . Вводя обозначение:

$$\int e^{-\frac{\varepsilon}{\Theta}} d\Sigma = e^{-\frac{\Psi}{\Theta}},$$

получаем для искомой вероятности

$$\frac{e^{\frac{1}{\Theta}[\Omega + \sum \mu_i \nu_i - \Psi]}}{\nu_1! \nu_2! \dots \nu_i! \dots}.$$

Для этого выражения мы можем получить простое статистическое толкование.

Допустим, что энергия системы слагается из энергий частиц. Тогда, как легко заключить из формулы для f первого дополнения, имеем

$$\Psi = \sum \psi_i \nu_i,$$

где ψ_i уже не зависит от чисел частиц, относясь к одной частице i -го сорта. Итак, наша вероятность равна

$$\frac{e^{\frac{1}{\Theta}[\Omega + \Sigma(\mu_i - \psi_i)\nu_i]}}{\nu_1! \nu_2! \dots \nu_i! \dots}.$$

Заменим нашу действительную систему другой, фиктивной, где, например, реакции $A + B = AB$ соответствует исчезновение частиц A и B и появление частицы AB . Пусть p_i — вероятность существования частицы i -го сорта в нашей системе, $q_i = 1 - p_i$ — вероятность не существования. Пусть возможное максимальное число частиц этого сорта — N_i . Тогда вероятность, что их существует ν_i и только ν_i , равна

$$w_i = \frac{N!}{\nu_i! (N_i - \nu_i)!} p_i^{\nu_i} q_i^{N_i - \nu_i}.$$

Для малого p_i и большого N_i , таких, что

$$N_i p_i = n_i,$$

имеем вместо этого приближенную формулу Пуассона¹

$$w_i = \frac{e^{-n_i} n_i^{\nu_i}}{\nu_i!}.$$

Вероятность системы иметь числа частиц ν_1, ν_2, \dots равна произведению всех w_i , т. е. равна

$$\frac{e^{-\sum n_i} n_1^{\nu_1} n_2^{\nu_2} \dots n_i^{\nu_i} \dots}{\nu_1! \nu_2! \dots \nu_i! \dots} \quad \text{или} \quad \frac{e^{-\sum n_i + \sum \log n_i \nu_i}}{\nu_1! \nu_2! \dots \nu_i! \dots}.$$

Приравнивая это выражению Гиббса, получаем:

$$-\sum n_i = \frac{\Omega}{\Theta}, \quad \log n_i = \frac{\mu_i - \psi_i}{\Theta}.$$

¹Действительно,

$$\omega_i = \frac{N_i^{\nu_i} \left(1 - \frac{\nu_i - 1}{N_i}\right) \left(1 - \frac{\nu_i - 2}{N_i}\right) \dots 1}{\nu_i!} p_i^{\nu_i} \left(1 - \frac{N_i p_i}{N_i}\right)^{N_i - \nu_i}.$$

Для $p_i \rightarrow \infty, N_i \rightarrow \infty, N_i p_i = n_i$ получаем, так как все скобки в числителе стремятся к единице и последний множитель к e^{-n_i} , формулу Пуассона.

Вместо n_i можем писать $\overline{\nu_i}$, так как, очевидно,

$$n_i = N_i p_i = \overline{\nu_i}.$$

Итак, имеем

$$\nu_i = e^{\frac{\mu_i - \psi_i}{\Theta}}.$$

Легко показать, что система со средними числами частиц $\overline{\nu_1}, \overline{\nu_2}, \dots$ распределена по фазе канонически. Действительно, для этого случая имеем, что логарифм отношения

$$\frac{e^{-\sum n_i + \sum \log n_i \nu_i}}{\nu_1! \nu_2! \dots \nu_i! \dots}$$

для больших $\overline{\nu_i}$ по формуле Стирлинга ($\log(a!) \approx a(\log a - 1)$) приближенно равен единице. Вспоминая, что для нас, собственно говоря, важен только логарифм функции распределения, отсюда заключаем: можно считать систему со средними числами частиц распределенной по фазе согласно закону

$$e^{\frac{\bar{\Psi} - \varepsilon}{\Theta}} d\Sigma,$$

т. е. канонически. $\bar{\Psi}$ здесь, конечно, обозначает $\sum \nu_i \psi_i$.

Для дальнейших подробностей, в частности, для доказательства, что μ_i суть химические потенциалы, см. книгу Гибса: J. W. Gibbs, Elementary Principles in Statistical Mechanics, глава XV и статью редактора: Ж. Р. Ф.-Х. О. Физ. отд. 46, 1914, стр. 344. Теория Дарвина и Фурье: Книга Фурье, главы V и VI. Связь между этой теорией и «большими собраниями» Гибса дается в заметке Шубина: Докл. Акад. Наук СССР 1935. См. также заметку редактора там же. Флуктуации в системах с переменным числом частиц: Гибс, глава XV, Фурье, глава XIX.

4. О флуктуациях числа частиц. Формулы примечания III проще всего получаются следующим образом:

Пусть δ_k равно нулю, если k -я частица не находится в выделенном объеме v_1 , и равно единице, если она там находится. Очевидно, имеем:

$$\sum \delta_k = n_i.$$

Вычисляем среднее $\overline{\delta_k}$:

$$\overline{\delta_k} = 1 \cdot p + 0 \cdot q = p.$$

Отсюда имеем:

$$\overline{n_1} = \sum \overline{\delta_k} = np.$$

Образуем $\overline{\delta_k^2}$:

$$\overline{\delta_k^2} = 1 \cdot p + 0 \cdot q = p;$$

далее вычисляем $\overline{\delta_k \delta_l}$:

$$\overline{\delta_k \delta_l} = 1 \cdot p^2 + 0 \cdot pq \cdot 2 + 0 \cdot q^2 = p^2.$$

Отсюда получаем:

$$\overline{n_1^2} = \left(\overline{\sum \delta_k} \right)^2 = \sum \overline{\delta_k^2} + 2 \sum_{k>l} \overline{\delta_k \delta_l} = np + n(n-1)p^2,$$

так как число членов в первой сумме равно n , а во второй — $\frac{n(n-1)}{2}$.

Мы можем рассмотреть и более сложный случай, а именно следующий: пусть p — вероятность частице попасть в v_1 , q — вероятность не попасть туда; пусть Q — вероятность быть в v_1 и остаться в нем при следующем наблюдении, P — вероятность быть в v_1 и не оказаться там при следующем наблюдении, Q_1 — вероятность не быть при обоих наблюдениях, наконец, P_1 — вероятность не быть при первом наблюдении и появиться при втором. Запишем все это так:

$$\begin{aligned} (+)p; & \quad (+-)P; & \quad (-+)P_1; \\ (-)q; & \quad (++)Q; & \quad (--)Q_1. \end{aligned}$$

Так как $(+)$ при втором наблюдении появляется в двух случаях $(++)$ и $(-+)$, то имеем:

$$p = pQ + qP_1.$$

Вероятность, что из n частиц в объеме v_1 при следующем наблюдении i частиц уже не будут в v_i , но придут туда j новых частиц, очевидно, равна

$$w_i w_j = \frac{n!}{i!(n-i)!} P^i Q^{n-i} \frac{(N-n)!}{j!(N-n-j)!} P_1^j Q_1^{N-n-j},$$

где N — общее число частиц. Чтобы вычислить величины

$$\overline{\Delta_n} = \overline{j - i},$$

$$\overline{\Delta_n^2} = \overline{(j - i)^2},$$

т. е. средний «приход» при начальном «наполнении» n и средний квадрат этого «прихода», замечаем, что

$$\sum_{i=0}^n \sum_{j=0}^{N-n} w_i w_j = (P + Q)^n (P_1 + Q_1)^{N-n},$$

т. е. единица, как сумма всех вероятностей. Однако мы пока не положим справа $P + Q = 1$, $P_1 + Q_1 = 1$, а возьмем производную по P_1 от обеих частей и результат умножим на P_1 .

Тогда слева получим:

$$\sum \sum j w_i w_j = \bar{j},$$

а справа

$$(N - n)(P + Q)^n (P_1 + Q_1)^{N-n-1} P_1,$$

что равно $[P + Q = 1, P_1 + Q_1 = 1] (N - n)P_1$. Применяя затем операцию $P \frac{\partial}{\partial P}$, получим \bar{i} , а именно:

$$\bar{i} = nP.$$

Таким образом, имеем:

$$\overline{j - i} = (N - n)P_1 - nP.$$

Полагая $Q = P_1 = p$, $P = Q_1 = q$, получим частный случай, который рассматривается в тексте, — отсутствие «последействия». Здесь имеем:

$$\overline{j - i} = (N - n)p - nq = Np - n.$$

Применяя еще раз операции $P_1 \frac{\partial}{\partial P_1}$ и $P \frac{\partial}{\partial P}$, легко получить выражение для $\overline{\Delta_n^2}$ (см. статью редактора Zschr. f. Phys. **13**, 1923, 203). Флуктуациям посвящена монография R. Fürt h'a, Schwankungerscheinungen in der Physik; см. также главу XIX книги Ф о у л е р а.

5. К примечанию V. К п. 7. Доказательство, данное здесь для формулы

$$\overline{x_1^2} = Q - \frac{1}{2An},$$

требует пояснения. Дадим его, пользуясь обозначениями Лоренца.

Так как

$$x_1 + \dots + x_n = 0,$$

то введем новые прямоугольные координаты, такие, что $n-1$ координат лежат в «плоскости» $\sum x_r = 0$ и последняя координата перпендикулярна к ней. Направляющие косинусы этого перпендикуляра, очевидно, равны друг другу и равны

$$\frac{1}{\sqrt{n}}.$$

Таким образом, для последней координаты — назовем ее u — имеем:

$$u = \frac{1}{\sqrt{n}}(x_1 + \dots + x_n).$$

Для $\xi = x_1^2 + \dots + x_n^2$ получаем, так как преобразование ортогональное,

$$\xi = u^2 + \xi',$$

где через ξ' обозначена сумма квадратов остальных новых координат. Для нового элемента объема имеем, соответственно, $du dX'$.

Величина Q определена так:

$$Q = \frac{\int x_1^2 e^{-A\xi} dX}{\int e^{-A\xi} dX}.$$

Для знаменателя имеем:

$$\int e^{-A\xi} dX = \int e^{-A\xi'} dX' \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-Au^2} du = \sqrt{\frac{\pi}{A}} \int e^{-A\xi'} dX'.$$

Если взять производную от $\int e^{-A\xi}$ по A , то получим

$$-\int e^{-A\xi} \xi dX = \int e^{-A(x_1^2 + \dots + x_n^2)} (x_1^2 + \dots + x_n^2) dx_1 \dots dx_n.$$

Ввиду полной симметрии по x , заключаем, что числитель Q равен

$$-\frac{1}{n} \frac{d}{dA} \int e^{A\xi'} dX'$$

или равен

$$\frac{\sqrt{\pi}}{2nA^{\frac{3}{2}}} \int e^{-A\xi'} dX' - \sqrt{\frac{\pi}{A}} \frac{1}{n} \frac{d}{dA} \int e^{-A\xi'} dX';$$

таким образом, Q равно

$$Q = \frac{1}{2An} + \frac{\int e^{-A\xi'} \xi' dX'}{n \int e^{-A\xi'} dX'}.$$

Так как

$$\int e^{-A\xi'} \xi' dX' = n \int e^{-A\xi'} x_1'^2 dX',$$

то получаем

$$Q = \overline{x_1^2} + \frac{1}{2An}.$$

Чтобы в этой последней формуле обосновать замену $\overline{x_1'^2}$ на $\overline{x_1^2}$, вспомним, что все $\overline{x_r^2}$ друг другу равны и что

$$\overline{x_1^2} + \dots + \overline{x_n^2} = \overline{u^2} + \overline{x_1'^2} + \dots + \overline{x_n'^2}.$$

Но

$$u^2 = \frac{1}{n} \left(\sum x_r^2 + 2 \sum x_r x_s \right),$$

где последняя сумма взята для $r > s$. Среднее от $x_r x_s$ равно нулю, если $r \neq s$. Таким образом, имеем

$$n\overline{x_1^2} = \frac{n}{n} \overline{x_1^2} + (n-1) \overline{x_1'^2}$$

(все $\overline{x_r'^2}$ также равны друг другу) и, следовательно,

$$\overline{x_1^2} = \overline{x_1'^2}.$$

6. О броуновском движении. Поставим себе целью вынести две основные формулы теории броуновского движения элементарно, но более тщательно, чем это обычно делается. Вот эти две формулы:

$$\overline{X^2} = 2kTst, \quad (1)$$

$$\overline{\Delta^2} = \frac{2kTt}{s}. \quad (2)$$

Здесь k — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура, s — коэффициент в силе сопротивления среды, равной — sv , где v — скорость, $\overline{X^2}$ обозначает средний квадрат импульса, сообщенного частице беспорядочными ударами молекул окружающей среды за время t ; $\overline{\Delta^2}$ есть средний квадрат смещения частицы за время t ; под импульсом и смещением подразумеваются таковые, взятые для некоторого направления. Как известно, формулы эти справедливы и в более общем смысле — для любой обобщенной координаты q и соответствующего ей обобщенного импульса, если \dot{q} удовлетворяет уравнению типа (4).

1. Обозначим s , деленное на массу частицы, через P и силу, происходящую от ударов окружающих молекул и остающуюся за выделением силы сопротивления — sv , деленную на массу частицы, через F :

$$P = \frac{s}{m}, \quad F = \frac{\text{сила}}{m}. \quad (3)$$

Уравнение движения частицы для некоторого направления гласит:

$$\dot{v} = -Pv + F. \quad (4)$$

Для v имеем:

$$v = v_0 e^{-Pt} + e^{-Pt} \int_0^t e^{P\theta} F(\theta) d\theta; \quad (5)$$

здесь v_0 — значение скорости v в начальный момент $t = 0$.

Разбиваем промежуток $(0, t)$ на n промежутков длины τ . Пользуясь теоремой о среднем значении, можем переписать интеграл так:

$$\int_0^t = \sum_{r=0}^{n-1} F(\xi_r) \int_{r\tau}^{(r+1)\tau} e^{P\theta} d\theta. \quad (6)$$

Здесь

$$r\tau \leqslant \xi_r \leqslant (r+1)\tau. \quad (7)$$

Обозначим $F(\xi_r)$ через F_r ; выполняя интегрирование, получаем

$$v = v_0 e^{-Pt} + e^{-Pt} \sum_{r=0}^{n-1} F_r \frac{e^{(r+1)P\tau} - e^{rP\tau}}{P} \quad (8)$$

или

$$v = v_0 e^{-Pt} + e^{-Pt}(e^{P\tau} - 1) \sum_{r=0}^{n-1} F_r \frac{e^{rP\tau}}{P}. \quad (8')$$

Образуем теперь v^2 и берем среднее от него для большого числа частиц. Обозначая среднее чертой над буквами, имеем

$$\overline{v_0 F_r} = 0, \quad \overline{F_r F_s} = 0, \quad (9)$$

$$\overline{v^2} = \overline{v_0^2}, \quad (10)$$

$$\overline{F_r^2} = \overline{F^2} \quad (11)$$

(9) следует из независимости величин v_0, F_r, F_s друг от друга, (10) следует из стационарности для большого числа частиц, (11) — наиболее естественное предположение. Таким образом, получаем

$$\overline{v^2} = \overline{v^2} e^{-2Pt} + \frac{1}{P^2} e^{-2Pt} (e^{P\tau} - 1)^2 \overline{F^2} \sum_{r=0}^{n-1} e^{2rP\tau}. \quad (12)$$

Полагая $n\tau = t$, окончательно имеем точную формулу для $\overline{F^2}$:

$$\overline{F^2} = \overline{v^2} P^2 \frac{e^{2P\tau} - 1}{(e^{P\tau} - 1)^2} = \overline{v^2} P^2 \frac{e^{P\tau} + 1}{e^{P\tau} - 1}. \quad (I)$$

Если мы через X обозначим импульс за время τ , то, очевидно, можем положить (см. 3):

$$\overline{X^2} = \tau^2 \overline{F^2} m^2 \quad (13)$$

и соответственно

$$\overline{X^2} = m^2 \overline{v^2} P^2 \tau^2 \frac{e^{2P\tau} - 1}{(e^{P\tau} - 1)^2} = m^2 \overline{v^2} P^2 \tau^2 \frac{e^{P\tau} + 1}{e^{P\tau} - 1}. \quad (I')$$

Чтобы получить обычную формулу Эйнштейна, полагаем

$$P\tau \ll 1 \quad (14)$$

(легко видеть, что $P\tau$ имеет размерность нуль). Тогда получаем:

$$\overline{X^2} = 2m^2 \overline{v^2} P\tau = 2mv \overline{v^2} \sigma \tau. \quad (I'')$$

Подставляя $\overline{mv^2} = kT$, получаем (1).

Таким образом, формула Эйнштейна получается из точной формулы (I') в предположении (14).

2. Переходим к выводу выражения (2) для квадрата смешения.

Из (5) имеем

$$x - x_0 = \frac{v_0}{P} (1 - e^{-Pt}) + \int_0^t e^{-P\eta} d\eta \int_0^\eta e^{P\theta} F(\theta) d\theta. \quad (15)$$

Изменим справа порядок интегрирования. Тогда получим

$$x - x_0 = \frac{v_0}{P} (1 - e^{-Pt}) + \int_0^t e^{P\theta} F(\theta) d\theta \int_\theta^t e^{-P\eta} d\eta \quad (15')$$

и, выполнив интегрирование по η :

$$x - x_0 = \frac{v_0}{P} (1 - e^{-Pt}) + \frac{1}{P} \int_0^t e^{P\theta} F(\theta) (e^{-P\theta} - e^{-Pt}) d\theta \quad (15'')$$

или

$$x - x_0 = \frac{v_0}{P} (1 - e^{-Pt}) + \frac{1}{P} \int_0^t F(\theta) d\theta - \frac{e^{-Pt}}{P} \int_0^t e^{P\theta} F(\theta) d\theta. \quad (15''')$$

И, наконец,

$$x - x_0 = \frac{v_0}{P}(1 - e^{-Pt}) + \frac{\tau}{P} \sum_{r=0}^{n-1} F_r - \frac{e^{-Pt}}{P^2}(e^{P\tau} - 1) \sum_{r=0}^{n-1} F_r e^{rP\tau}. \quad (15''')$$

Образуем $(x - x_0)^2$ и берем среднее по большому числу частиц, пользуясь (9), (10), (11) и (I), получаем:

$$\begin{aligned} \overline{(x - x_0)^2} &= \frac{\overline{v^2}}{P^2}(1 - e^{-Pt})^2 + \\ &+ \overline{v^2} P^2 \frac{e^{2P\tau} - 1}{(e^{P\tau} - 1)^2} \left[\frac{\tau t}{P^2} + \frac{e^{-2Pt}}{P^4} \frac{(e^{P\tau} - 1)^2}{e^{2P\tau} - 1} (e^{2Pt} - 1) - \right. \\ &\quad \left. - 2 \frac{\tau}{P^3} e^{-Pt} (e^{P\tau}) \frac{e^{Pt} - 1}{e^{P\tau} - 1} \right] \end{aligned} \quad (16)$$

или, после простых преобразований, окончательно:

$$\overline{\Delta^2(x - x_0)^2} = \frac{e^{2P\tau} - 1}{(e^{P\tau} - 1)^2} \overline{v^2} \tau t + \frac{2\overline{v^2}}{P} (1 - e^{-Pt}) \left(\frac{1}{P} - \tau \frac{e^{2P\tau} - 1}{(e^{P\tau} - 1)^2} \right). \quad (II)$$

(16) есть точная формула для среднего квадрата смещения.

Введем теперь снова предположение, что $P\tau \ll 1$. Тогда после простых преобразований получаем:

$$\overline{\Delta^2} = \overline{(x - x_0)^2} = \frac{2\overline{v^2}}{P} \left[t - \frac{1 - e^{-Pt}}{P} \right] + \frac{2\overline{v^2}}{P} [P\tau t + 2\tau(1 - e^{-Pt})].$$

Последним членом можно пренебречь. Действительно, обычно мы имеем P большое, а по предположению $P\tau \ll 1$, следовательно, τ весьма мало. Отбрасывая последний член, получаем:

$$\overline{\Delta^2} = \overline{(x - x_0)^2} = \frac{2\overline{v^2}}{P} \left[t - \frac{1 - e^{-Pt}}{P} \right]. \quad (17)$$

¹Относительно (17) см. также L. S. Ornstein, Proc. Amsterdam **21**, 1917, 96; Zschr. f. Phys. **41**, 1927, 848.

Рассмотрим теперь два крайних случая. Положим сперва, что $Pt \gg 1$. Тогда имеем:

$$\overline{\Delta^2} = \frac{2\bar{v}^2}{P} \left(t - \frac{1}{P} \right)$$

и для достаточно большого P получаем формулу Эйнштейна:

$$\overline{\Delta^2} = \overline{(x - x_0)^2} = \frac{2\bar{v}^2}{P} t = \frac{2m\bar{v}^2}{s} t = \frac{2kTt}{s}. \quad (18)$$

Положим, с другой стороны, что Pt мало. Тогда получим:

$$\overline{\Delta^2} = \frac{2\bar{v}^2}{P} \left[t - \frac{\frac{1}{2}P^2t^2}{P} \right] = \bar{v}^2 t^2. \quad (19)$$

Это есть вполне разумный результат, так как смещение за малый промежуток времени определяется начальным значением скорости v_0 :

$$\Delta = v_0 t, \quad \Delta^2 = v_0^2 t^2, \quad \overline{\Delta^2} = \overline{v_0^2 t^2} = \bar{v}^2 t^2. \quad (20)$$

Еще раз подчеркнем, что выражения (I) и (II) в предположениях (9), (10), (11) — выражения точные.

3. Пусть x — координата и v — скорость броуновской частицы (ради простоты рассматриваем одномерный случай; трехмерный не представляет никаких принципиальных трудностей). Для изменения этих величин за малое время τ пишем:

$$\left. \begin{aligned} \Delta v &= -Pv\tau + F\tau, \\ \Delta x &= v\tau + \frac{1}{2}F\tau^2. \end{aligned} \right\} \quad (21)$$

Если $f(v, x, t)$ — плотность вероятности для фазы (v, x) во время t и $\psi(v - v', \tau) dv'$ — вероятность перехода от скорости v' к скорости v за промежуток времени τ , то имеем:

$$\begin{aligned} f(v, x, t + \tau) &= f(v(1 + P\tau), x - v\tau, t)(1 + P\tau) - f(v, x, t) + \\ &+ \int_{-\infty}^{+\infty} f\left(v', x - \frac{v - v'}{2}\tau, t\right) \psi(v - v', \tau) dv'. \end{aligned} \quad (22)$$

Пусть λ и μ — чисто мнимые величины, положим:

$$\Phi(\lambda, \mu, t) = \iint_{-\infty}^{+\infty} e^{-\lambda v - \mu x} f(v, x, t) dv dx, \quad (23)$$

$$\varphi(\lambda, \tau) = \iint_{-\infty}^{+\infty} e^{-\lambda \eta} \psi(\eta, \tau) d\eta. \quad (24)$$

Для Φ мы получаем из (22) функциональное уравнение:

$$\begin{aligned} \Phi(\lambda, \mu, t + \tau) &= \Phi(\lambda(1 - P\tau) + \mu\tau, \mu, t) - \Phi(\lambda, \mu, t) + \\ &\quad + \Phi(\lambda, \mu, t)\varphi\left(\lambda + \frac{\mu\tau}{2}, \tau\right) \end{aligned} \quad (25)$$

или, ограничиваясь при разложении по степеням τ линейными членами,

$$\frac{\partial \Phi}{\partial t} + (P\lambda - \mu) \frac{\partial \Phi}{\partial \lambda} = \chi(\lambda)\Phi. \quad (26)$$

Здесь $\chi(\lambda) = \left(\frac{\partial \varphi}{\partial \tau}\right)_{\tau=0} \left[\left(\frac{\partial \varphi}{\partial \lambda}\right)_{\tau=0} \right]$ равно нулю, что легко получается из сингулярности ψ для $\tau = 0$.

Интегрирование (26) дает для $z = \log \Phi$:

$$z = \int_{\left(\lambda - \frac{\mu}{P}\right)e^{-Pt} + \frac{\mu}{P}}^{\lambda} \frac{\chi(\lambda) d\lambda}{P\lambda - \mu} + F\left[\left(\lambda - \frac{\mu}{P}\right)e^{-Pt} + \frac{\mu}{P}, \mu\right], \quad (27)$$

где F — произвольная функция. Обращение (23) дает:

$$f(v, x, t) = \frac{1}{(2\pi i)^2} \iint_{-i\infty}^{+i\infty} e^{z + \lambda v + \mu x} d\lambda d\mu. \quad (28)$$

Исходя из (28) и принимая во внимание (26), легко убеждаемся в том, что f удовлетворяет обобщенному уравнению Эйнштейна-Фоккера:

$$\frac{\partial f}{\partial t} = Pf + Pv \frac{\partial f}{\partial v} + v \frac{\partial f}{\partial x} + \chi\left(\frac{\partial}{\partial v}\right)f. \quad (29)$$

4. Функции распределения для скоростей и для координат получаются из $f(v, x, t)$ интегрированием:

$$f_1(v, t) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(v, x, t) dx, \quad f_2(x, t) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(v, x, t) dv. \quad (30)$$

Из (28) они получаются, если положить μ (или λ) равным нулю и опустить множитель $\frac{1}{2\pi i}$ и соответствующее интегрирование [что следует из известного представления функции δ : $\int_{-\infty}^{+\infty} e^{i\xi\eta} d\xi = 2\pi\delta(\eta)$].

Можно также без труда внести в (28) вместо произвольной функции F начальное значение $f(v, x, 0)$:

$$\begin{aligned} f(v, x, t) = & \frac{1}{(2\pi i)^2} \iiint \exp \left[\int +\lambda v + \mu x - \right. \\ & \left. - \left\{ \left(\lambda - \frac{\mu}{P} \right) e^{-Pt} + \frac{\mu}{P} \right\} u - \mu y \right] f(u, y, 0) d\lambda d\mu du dy, \end{aligned} \quad (31)$$

где пределы интегрирования по λ и μ равны $\pm i\infty$, по u и по y равны $\pm\infty$, $\exp \xi$ обозначает e^ξ и знак \int стоит вместо интеграла формулы (27).

5. Для $\lambda = 0$ (27) имеет вид:

$$\log \Phi \Big|_{\mu=0} = \int_{\frac{\mu}{P}(1-e^{-Pt})}^0 \frac{\chi(\lambda) d\lambda}{P\lambda - \mu} + F \left[\frac{\mu}{P} (1 - e^{-Pt}), \mu \right], \quad (32)$$

для $\mu = 0$ имеем:

$$\log \Phi \Big|_{\mu=0} = \int_{\lambda e^{-Pt}}^{\lambda} \frac{\chi(\lambda) d\lambda}{P\lambda} + F(\lambda e^{-Pt}, 0). \quad (33)$$

Из (32) и (33) следует для таких времен t , что можно пренебречь членами, имеющими множитель e^{-Pt} :

$$\frac{\partial}{\partial t} \Phi \Big|_{\mu=0} = 0, \quad (34)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \Phi \Big|_{\lambda=0} = \chi \left(\frac{\mu}{P} \right) \Phi \Big|_{\lambda=0}, \quad (35)$$

т. е. для рассматриваемых времен уже установилось предельное ($t \rightarrow \infty$) распределение для скоростей и, с другой стороны, для координат это не имеет места. Уравнение (35), как легко видеть, эквивалентно обычному уравнению диффузии для $f_2(x, t)$:

$$\frac{\partial f_2}{\partial t} = D \frac{\partial^2 f_2}{\partial x^2}, \quad (36)$$

если еще положить

$$\chi\left(\frac{\mu}{P}\right) = \frac{P}{2a}\left(\frac{\mu}{P}\right)^2, \quad (37)$$

причем $\frac{1}{2a}$ есть средний квадрат скорости $\overline{v^2}$. Для коэффициента диффузии получается верное значение:

$$D = \frac{1}{2aP} = \frac{v^2}{P} \quad (38)$$

(для закона Стокса имеем: $P = \frac{6\pi a \zeta}{m}$ и $D = \frac{\overline{mv^2}}{6\pi a \zeta} = \frac{kT}{6\pi a \zeta}$).

Таким образом, для времен от $t = 0$ до « e^{-Pt} не мало» нужно рассматривать $f(v, x, t)$, удовлетворяющую (29); если $e^{-Pt} \sim 0$, то имеем уже Максвелло распределение скоростей, а функция $f_2(x, t)$ удовлетворяет уравнению диффузии; наконец, для $t \rightarrow \infty$ получается стационарное распределение для координат.

6. Мы получили для плотности вероятности фазы (состояния движения) свободной броуновской частицы следующее выражение:

$$f(v, x, t) = \frac{1}{(2\pi i)^2} \iint_{-i\infty}^{+i\infty} e^{z+\lambda v + \mu x} d\lambda d\mu, \quad (39)$$

где

$$z = \int_{\left(\lambda - \frac{\mu}{P}\right)e^{-Pt} + \frac{\mu}{P}}^{\lambda} \frac{\chi(\lambda) d\lambda}{P\lambda - \mu} + F\left[\left(\lambda - \frac{\mu}{P}\right)e^{-Pt} + \frac{\mu}{P}, \mu\right]. \quad (40)$$

Полагаем $t = 0$ и вводим обозначение:

$$f(v, x, 0) = g(v, x). \quad (41)$$

Тогда имеем:

$$z|_{t=0} = F(\lambda, \mu) \quad (42)$$

и обращение (39) дает нам

$$e^{F(\lambda, \mu)} = \iint_{-\infty}^{+\infty} e^{-\lambda v - \mu x} g(v, x) dv dx \quad (43)$$

и, следовательно,

$$\begin{aligned} & \exp F \left[\left(\lambda - \frac{\mu}{P} \right) e^{-Pt} + \frac{\mu}{P}, \mu \right] = \\ & = \iint_{-\infty}^{+\infty} \exp \left[- \left\{ \left(\lambda - \frac{\mu}{P} \right) e^{-Pt} + \frac{\mu}{P} \right\} v - \mu x \right] g(v, x) dv dx. \end{aligned} \quad (44)$$

Отсюда имеем окончательно:

$$\begin{aligned} f(v, x, t) = & \frac{1}{(2\pi i)^2} \iiint \exp \left[I + \lambda v + \mu x - \right. \\ & \left. - \left\{ \left(\lambda - \frac{\mu}{P} \right) e^{-Pt} + \frac{\mu}{P} \right\} u - \mu y \right] g(u, y) d\lambda d\mu du dy, \end{aligned} \quad (45)$$

где интегрировать по λ и μ следует от $-i\infty$ до $+i\infty$, а по u и y от $-\infty$ до $+\infty$ и обозначает интеграл в (40). (45) есть данное без доказательства выражение (31). Полагаем теперь функцию $\chi(\lambda)$ равной

$$\chi(\lambda) = \frac{P}{2a} \lambda^2, \quad (46)$$

где $\frac{1}{2a}$ равно среднему квадрату скорости при равновесии. После простой выкладки имеем:

$$I = \alpha \lambda^2 + \beta \mu^2 + \gamma \lambda \mu, \quad (47)$$

где

$$\left. \begin{aligned} \alpha &= \frac{1}{4a} (1 - e^{-2Pt}), \\ \beta &= \frac{1}{4aP^2} [2Pt - 3 + 4e^{-Pt} - e^{-2Pt}], \\ \gamma &= \frac{1}{2aP} [1 - 2e^{-P} + e^{-2Pt}] = \frac{1}{2aP} (1 - e^{-Pt})^2. \end{aligned} \right\} \quad (48)$$

Показатель в (45) имеет, таким образом, вид:

$$\alpha\lambda^2 + \beta\mu^2 + \gamma\lambda\mu + \xi\lambda + \eta\mu, \quad (49)$$

где ξ и η имеют следующие значения:

$$\left. \begin{aligned} \xi &= v - ue^{-Pt}, \\ \eta &= x - y - \frac{u}{P}(1 - e^{-Pt}). \end{aligned} \right\} \quad (50)$$

Выполняя в (45) интегрирование по λ и μ , получаем:

$$f(v, x, t) = \frac{1}{2\pi\sqrt{4\alpha\beta - \gamma^2}} \iint_{-\infty}^{+\infty} \exp\left[-\frac{\beta\xi^2 + \alpha\eta^2 - \gamma\xi\eta}{4\alpha\beta - \gamma^2}\right] g(u, y) du dy. \quad (51)$$

Это общая формула, позволяющая вычислить плотность вероятности фазы для любого $t \geq 0$ по ее начальному значению. Для $4\alpha\beta - \gamma^2$ получаем:

$$4\alpha\beta - \gamma^2 = \frac{1}{2a^2 P^2} [Pt(1 - e^{-2Pt}) - 2(1 - e^{-Pt})^2]. \quad (52)$$

Если в момент $t = 0$ все частицы находятся в точке $x = x_0$ и все имеют скорость $v = v_0$, то следует положить

$$g(u, y) = \delta(u - v)\delta(x - x_0), \quad (53)$$

и (51) дает нам в этом случае:

$$f(v, x, t; v_0, x_0) = \frac{1}{2\pi\sqrt{4\alpha\beta - \gamma^2}} \exp\left[-\frac{\beta\xi^2 + \alpha\eta^2 - \gamma\xi\eta}{4\alpha\beta - \gamma^2}\right], \quad (54)$$

причем

$$\left. \begin{aligned} \xi &= v - v_0 e^{-Pt}, \\ \eta &= x - x_0 - \frac{v_0}{P}(1 - e^{-Pt}). \end{aligned} \right\} \quad (55)$$

7. Функции распределения для скоростей и смещений получаются из (45) интегрированием по x и v соответственно:

$$f_1(v, t) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(v, x, t) dx, \quad f_2(x, t) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(v, x, t) dv. \quad (56)$$

Так как x и v в (45) стоят только в показателе в виде λv и μx , то в силу известного представления δ -функции

$$\delta(\xi) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i\xi\eta} d\eta,$$

функции f_1 и f_2 получаются, если мы в (45) полагаем равными нулю μ или λ и отбрасываем соответствующее интегрирование и делитель $2\pi i$.

Простая выкладка дает нам:

$$f_1(v, t) = \sqrt{\frac{a}{\pi\Theta}} \int_{-\infty}^{+\infty} g(u, y) e^{-\frac{a\xi^2}{\Theta}} du dy = \sqrt{\frac{a}{\pi\Theta}} \int_{-\infty}^{+\infty} g(u) e^{-\frac{a\xi^2}{\Theta}} du, \quad (a)$$

где

$$\begin{aligned} \Theta &= 1 - e^{-2Pt}, \quad g(u) = \int_{-\infty}^{+\infty} g(u, y) dy, \\ f_2(x, t) &= P \sqrt{\frac{a}{\pi\vartheta}} \int_{-\infty}^{+\infty} g(u, y) e^{-\frac{aP^2\eta^2}{\vartheta}} du dy, \end{aligned} \quad (b)$$

где

$$\vartheta = 4aP^2\beta = 2Pt - 3 + 4e^{-Pt} - e^{-2Pt}.$$

Если положить $g(u, y) = \delta(u - v_0)\delta(y - x_0)$, то получаем:

$$f_1(v, t, v_0) = \sqrt{\frac{a}{\pi\Theta}} e^{-\frac{a(v-v_0 e^{-Pt})^2}{\Theta}}$$

и

$$f_2(x, t; v_0, x_0) = P \sqrt{\frac{a}{\pi\vartheta}} \exp \left[-\frac{aP^2 \left\{ x - x_0 - \frac{v_0}{P}(1 - e^{-Pt}) \right\}^2}{\vartheta} \right].$$

Г. А. Лоренц

СТАТИСТИЧЕСКИЕ ТЕОРИИ В ТЕРМОДИНАМИКЕ

Дизайнер М. В. Ботя

Технический редактор А. В. Широбоков

Компьютерная подготовка: Ю. М. Шарычева

Корректор М. А. Ложкина

Подписано в печать 02.03.01. Формат 60 × 84 $\frac{1}{16}$.

Печать офсетная. Усл. печ. л. 11,16. Уч. изд. л. 11,94.

Гарнитура Computer Modern Roman. Бумага офсетная № 1.

Тираж 1000 экз. Заказ №

Научно-издательский центр «Регулярная и хаотическая динамика»

426057, г. Ижевск, ул. Пастухова, 13.

Лицензия на издательскую деятельность ЛУ № 084 от 03.04.00.

Отпечатано в полном соответствии с качеством
предоставленных диапозитивов в ФГУП «Полиграф-ресурсы».
101429, г. Москва, ул. Петровка, 26.

Г. А. Лоренц

СТАТИСТИЧЕСКИЕ ТЕОРИИ В ТЕРМОДИНАМИКЕ

Дизайнер М. В. Ботя

Технический редактор А. В. Широбоков

Компьютерная подготовка: Ю. М. Шарычева

Корректор М. А. Ложкина

Подписано в печать 02.03.01. Формат 60 × 84¹/₁₆.

Печать офсетная. Усл. печ. л. 11,16. Уч. изд. л. 11,94.

Гарнитура Computer Modern Roman. Бумага офсетная № 1.

Тираж 1000 экз. Заказ №

Научно-издательский центр «Регулярная и хаотическая динамика»

426057, г. Ижевск, ул. Пастухова, 13.

Лицензия на издательскую деятельность ЛУ № 084 от 03.04.00.

Отпечатано в полном соответствии с качеством
предоставленных диапозитивов в ФГУП «Полиграф-ресурсы».
101429, г. Москва, ул. Петровка, 26.
