1929 г. Т. IX. ВЫП. 3.

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

МЕТОДЫ СТАТИСТИЧЕСКОЙ МЕХАНИКИ[1].

Ричард Тольман, Пасадена.

1. Введение.

В трех лекциях, которые я предполагаю прочесть перед вами, я опишу некоторые методы и результаты, добытые с помощью сравнительно молодой науки — так называемой статистической механики — науки трудной и, если угодно, запутанной, но тем не менее являющейся в настоящее время существенной ветвью математической физики.

Если мы имеем дело с какой-либо сложной системой, как это по большей части бывает при изучении химических или биологических процессов, то очень трудно, если не невозможно, экспериментально наблюдать или теоретически предсказать точно во всех деталях поведение всех элементов какой-нибудь данной системы. Даже в том случае, если бы химик мог указать совершенно точно положение, ориентировку и скорость всех молекул и атомов, из которых состояла реагирующая смесь в какой-нибудь определенный момент, и мог бы отдать себе отчет совершенно точно в законах, управляющих их индивидуальным поведением, то сложность вычислений воспрепятствовала бы ему предвидеть даже для доли следующей секунды положения и химические комбинации, образовавшиеся из этих элементов. Если же речь идет о биологе, имеющем дело с несравненно более сложными системами, состоящими не из

[1] Первая из трех лекций, читанных в Франклиновском институте в Филадельфии. Journ. of the Frankl. Inst. *203*, 489, 1927.

обособленной реагирующей смеси, а из комбинации реагирующих зон, дополняющих и составляющих одно целое в изучаемом биологическом процессе с взаимной игрой физико-химических процессов, лежащих в его основе, то, конечно, проблема становится совершенно неразрешимой.

Тем не менее, несмотря на невозможность точного наблюдения и предсказания, как химик, так и биолог не испугались трудности задачи. Даже если они и не в состоянии точно предвидеть поведение каждого отдельного элемента[1], то они имеют возможность наблюдать и предсказывать с замечательной уверенностью поведение их систем, взятых в целом (макроповедение). Каждый раз, когда химик касается заженной спичкой мыльного пузыря, наполненного смесью водорода и кислорода, он получает взрыв. Всякий раз, когда бактериолог нагревает в автоклаве свои стеклянные пластины, он знает, что бактерии будут в нем убиты, и я думаю, что при наступлении всякой войны любой социолог сможет безошибочно предсказать, что богатые люди на этом хорошо заработают, а трудящиеся обнищают. Все вышеупомянутые запутанные явления не лежат по ту сторону области научного закона и предвидения.

Исследовать законы, с помощью которых можно описать макроповедение систем, состоящих из чрезвычайно большого числа молекул, и является главнейшей целью статистической механики. Сущность методов, применяемых этой наукой, состоит в том, что мы заведомо отказываемся от попытки точного предсказывания «жизнеописания» каждой отдельной молекулы данной системы, чтобы тем вернее определить с помощью статистических методов, каково будет в среднем поведение очень большого числа систем подобного между собой строения. Введение методов математической статистики также и в область физической химии объясняется, следовательно, теми же причинами, вследствие которых статистика нашла применение в биологических науках. Все чаще и чаще химик вынужден пользоваться

---

[1] Автор под элементами понимает здесь отдельные атомы, молекулы и электроны.

методами статистической механики, он должен в дальнейшем теоретически развивать эту науку, так как он всегда имеет дело с настолько сложным конгломератом атомов, что другие методы могут оказаться слишком трудными для применения.

2. Сравнение методов обычной и статистической механики.

Наиболее ясное представление о методах статистической механики мы получим, если сравним ее методы с методами обычной механики, а затем с методами термодинамики. Для конкретной иллюстрации рассмотрим газ, состоящий из большого числа сходных молекул, движущихся во всех направлениях между стенками содержащего их сосуда. Для упрощения предположим, что молекулы являются очень малыми упругими шариками неизменного объема.

Применяя методы обычной механики к такого рода газу, мы должны предполагать известными для какого-нибудь данного момента положения (координаты) и скорости всех молекул. Мы смогли бы тогда предвидеть те столкновения, которые будут иметь место как между самими молекулами, так и между молекулами и стенками сосуда, в котором они содержатся, а применяя законы сохранения энергии и количества движения при расчете этих ударов, мы могли бы предсказать вызванные ими результаты. Таким образом теоретически мы были бы способны духовным оком следовать за дальнейшим поведением газа и предсказать его состояние для всякого мгновения на будущее время. Однако в действительности мы потерялись бы в наших вычислениях даже для ближайшего промежутка в одну тысячную секунды.

Затруднения, возникающие при подобного рода применении методов обычной механики, и заставили ввести в старую кинетическую теорию газов различные упрощающие предположения чрезвычайно искусственного характера, в которых мы теперь не чувствуем необходимости. Так, например, предполагалось, что все молекулы обладают одинаковыми скоростями, но направления их ничем между

собой не связаны, так что тем самым пренебрегали влиянием столкновений между самими молекулами на изменение скорости. С помощью подобного рода упрощений методы обычной механики могли привести к большому числу хотя и приблизительных, но чрезвычайно ценных для науки результатов.

Прилагая методы статистической механики для исследования поведения газа в том смысле, как мы это выше постулировали, мы не пробуем изучать поведение единого образчика газа. Вместо этого мы рассуждаем о бесконечно большом количестве или о множестве (ансамбле) образцов газа, молекулы которых находятся во всевозможных положениях и обладают всевозможными скоростями во всех мыслимых направлениях. Даже если мы не в состоянии предвидеть точного поведения какого-нибудь одного образчика газа, тем не менее, как это на первый взгляд ни покажется удивительным, мы можем, прилагая методы механики, получить сведения о статистическом поведении целого множества (ансамбля) и таким образом вывести заключения о возможном поведении единого образчика. Так, например, из всех образцов ансамбля только бесконечно малая дробь их будет обладать скоростями молекул, распределение которых заметно отличается от данного Максвеллом закона распределения, а отсюда мы заключаем, что каждый данный образец газа вероятно подчиняется максвелловскому распределению скоростей и если, по каким-либо условиям, распределение скоростей отдаляется от максвелловского, то газ, будучи предоставлен самому себе, будет стремиться к нему, т. е. что максвелловское распределение соответствует устойчивому, стационарному состоянию.

На первый взгляд может показаться удивительным, что указанный метод является таким могущественным. Ведь единичный образчик газа с его очень большим количеством молекул оказался такой сложной системой, что мы совершенно не были в состоянии предсказать его будущего поведения, а перейдя к рассмотрению несравненно более сложной системы, состоящей из бесконечного множества подобных

образцов, мы как будто получаем такие большие возможности предвидения его поведения. Однако этот кажущийся парадокс проистекает из того обстоятельства, что в первом из рассмотренных случаев единичного образца мы пробовали предсказать действительное поведение данного единичного образчика, с помощью же нашего нового метода мы довольствуемся определением статистического поведения ансамбля, а следовательно предвидением вероятного поведения отдельного образчика.

Такое же место занимают статистические методы при решении проблем, стоящих перед биологическими науками. Так, например, данный человек в возрасте между 34 и 35 годами является настолько сложной системой атомов и молекул, что является совершенно невозможным делом предсказать, будет ли данный субъект жив или умрет в следующем году. Несмотря на это, в данной стране мы имеем совершенно правильную статистику числа людей на тысячу умирающих в течение одного года в возрасте между 34 и 35 годами, а исходя из этих данных, мы можем достаточно удовлетворительно предсказать вероятность жизни данного человека в течение года. В этом биологическом случае предсказание основывалось на статистических законах, являющихся результатом наблюдения, в то время как в физико-химических проблемах, представляющих интерес для нашей аудитории, статистические законы получатся как следствия дедукции из законов механики. Тем не менее причина, побуждающая нас апеллировать к статистическим методам, является тождественной в обоих случаях, а именно — это будет сложность систем, затрудняющая применение более прямых методов и способов.

Конечно мы не должны думать, что методы статистической механики могут применяться с пользой исключительно к системам, являющимся слишком сложными для применения методов обычной механики. Также и в случае системы с небольшим числом степеней свободы, подчиняющейся простым уравнениям движения, мы можем мысленно себе представить множество таких систем и обсудить статистическое поведение такого ансамбля, как это было в частности указано

проф. Э. Вильсоном [1]. Применение этого способа может принести пользу в том случае, если начальные значения координат и скоростей системы для какого-нибудь данного мгновения нам не известны или не представляют интереса. Но по большей части главной ведущей силой в настоящем развитии статистической механики является возможность ее применения к физико-химическим системам с большим числом степеней свободы, соответствующим большому числу молекул, и руководящей практической целью должно быть достижение возможности освещения законов поведения подобных сложных систем методом, являющимся во многих отношениях лучшим любого другого.

3. Сравнение методов статистической механики и термодинамики.

При теоретической обработке процессов, протекающих в сложных физико-химических системах, в предшествующий период развития науки методы термодинамики применялись чаще статистических. Поэтому сравнение этих обоих методов и некоторая оценка их относительных преимуществ являются не лишенными интереса.

Если мы, во-первых, сравним обе эти науки с точки зрения фактической несомненности их оснований и строгости их развития, то мы, конечно, должны сказать, что все преимущества находятся на стороне термодинамики.

Вся сумма сведений, даваемых классической термодинамикой, всецело основана на двух постулатах, именуемых первым и вторым началом; другими словами, мы должны рассматривать термодинамику как логическую систему теорем, тем или иным способом получающихся из этих постулатов, в процессе применения их к различным типам физико-химических систем. Сверх того достоверность этих обоих основных законов, ограниченных, правда, макроскопическим поведением физико-химических систем, имеет право считаться совершенно несомненной, так как никогда до

---

[1]) E. B. Wilson. Annals of Math. 10, 129, 149, 1909.

сих пор не наблюдалось отклонений от этих законов в макросистемах и вся прошедшая история последовательных успехов термодинамики снабжает нас достаточным количеством доказательств правильности ее отправных точек. Мы должны считать теоремы термодинамики принадлежащими к самым надежным достояниям науки. С другой стороны, если мы обратимся к статистической механике, то мы найдем гораздо менее определенный фундамент и отчасти менее строгое развитие методов, даваемых этой наукой.

Первым предположением, лежащим в основании этой науки, является гипотеза атомистической и молекулярной структуры материи. Эта общая гипотеза в настоящее время не должна больше противостоять нападкам старой школы физико-химиков, руководимой воззрениями Оствальда, состоявшими в том, что ученый должен иметь дело исключительно с явлениями, доступными наблюдению. Однако хотя мы чувствуем справедливость принятия в качестве одного из наших отправных пунктов общей теории атомистического строения, в процессе развития идей статистической механики мы вынуждены прибегать к специальным гипотезам, уточняющим наше представление о природе атомов и молекул, которые в лучшем можно рассматривать как необходимые упрощающие предположения.

Исходящий от гипотезы атомистической структуры материи метод статистической механики заключается в применении законов динамики для определения поведения множества систем, где каждая система, в свою очередь, составлена из атомов и молекул. Во времена Гибса и Больцмана возникало мало сомнений относительно правильности подобного образа действий. Законы динамики, выраженные, например, в форме гамильтоновского принципа, являются, конечно, здоровым и хорошо обоснованным обобщением наблюдений и действительно выполненных опытов над движущимися телами макроскопических размеров, и опасность применения этих законов к изучению молекул в те времена не была еще ясно осознана. Теперь же развитие теории квантов указывает на то, что наиболее удовлетворительная теория атомов

и молекул требует полного пересмотра законов динамики, равно как, может быть, и наших представлений относительно непрерывности пространства и времени. В настоящий момент мы постараемся обойти эту трудность и дадим сначала элементарное изложение так называемой классической статистической механики, основываясь исключительно на законах динамики. Мы можем потом рассматривать полученные подобным образом результаты как предельный случай, имеющий силу, когда высокие частоты периодического движения не включаются в данную задачу, а затем мы вводим, иногда, может быть и произвольно, те изменения, которые являются наиболее подходящими для теории большой группы квантовых явлений.

Затем мы должны упомянуть еще об одном недостатке метода статистической механики с точки зрения требований теоретической строгости. Уже в самом начале мы вынуждены ввести знаменитую эргодическую гипотезу или принцип непрерывности направления. Введение этой гипотезы, конечно, оправдывается правильностью полученных с ее помощью результатов, и доводы, доказывающие пользу ее введения в подходящей измененной форме, покажутся, как я надеюсь, убедительными. Несмотря на это, вышеупомянутая гипотеза до сих пор представляет запутанную проблему при дальнейшем изучении.

Резюмируем наше перечисление недостатков строгости метода статистической механики. Это будет: во-первых, предпосылка самой атомистической гипотезы, — не столько предположение об атомистическом строении материи вообще, сколько специфические предположения об атомных свойствах, делающиеся от времени до времени, при рассмотрении конкретных проблем, во-вторых приложение законов классической динамики для описания поведения атомистических систем, причем эти законы своеобразно изменяются для необходимого согласования с квантовыми явлениями. и, в-третьих, введение эргодической гипотезы, так как с помощью этой гипотезы целый ряд вопросов статистической механики в применении к физико-химическим системам решается очень просто.

Нужно заметить, что этот недостаток строгости не присущ науке статистической механики per se, но он выявляется только, когда мы приходим к действительным применениям при решении задач физики и химии. Тем не менее интересно сравнить методы термодинамики и статистической механики в приложении к реальным физико-химическим системам, и, конечно, поскольку нашей целью является строгость, не может быть и тени сомнения в том, что термодинамика в настоящее время стоит выше. Однако, если мы обратим наше внимание на результаты, которые могут быть получены тем и другим методом, то наши весы целиком склонятся в сторону более молодой науки.

Во-первых, как это было выяснено трудами Больцмана и Гибса, оба закона термодинамики могут сами по себе быть рассматриваемы как следствия принципов статистической механики и истолкованы как неизбежный результат атомистики. Поэтому всевозможные заключения, получающиеся с помощью термодинамики, по меньшей мере, косвенным путем могут быть получены и с помощью статистической механики, хотя их прямой вывод представляет часто преимущества, так как теоремы получают более интимное атомистическое истолкование.

Во-вторых, свойства вещества, выраженные в уравнениях термодинамики, просто являются эмпирическими параметрами, значения которых определяются действительно выполненными измерениями над макроскопическими системами. Между тем в обработке статистической механики физический смысл этих количеств часто выявляется с помощью их атомистической интерпретации. Так, например, при термодинамическом выводе удельные теплоемкости газов и твердых тел, теплоты реакции и константы равновесия входят в уравнения и приведены в связь друг с другом. Но их абсолютные значения остаются неизвестными. При обработке этих проблем статистической механикой численные значения удельных теплоемкостей получаются из рассмотрения числа степеней свободы рассматриваемой системы и степени их возбуждения; значения теплот реакции постепенно были

приведены в связь с уровнями энергии атомов и молекул, определяемыми спектроскопией; наконец абсолютные значения констант равновесия получаются из рассмотрения относительной вероятности различных расположений атомов, образующих молекулы [1].

В-третьих даже в области равновесий, теория которых является специальностью термодинамики, термодинамика должна принять соответственные данному случаю законы, но не имеет возможности их обосновать. Так, в частности, законы газового состояния и уравнения состояния для материи в любой форме являются для термодинамики только эмпирическими фактами, между тем как для статистической механики они или уже выведены или при известных обстоятельствах выводимы с помощью методов, дальнейшее развитие которых мы можем теперь предвидеть.

В-четвертых в случае системы, не находящейся в равновесии, термодинамика может нам только сказать, что природой разрешены такие изменения, которые влекут за собой увеличение энтропии. Термодинамика не в состоянии нас информировать о скорости, с которой будут протекать эти дозволенные изменения состояния, а отсюда явствует, что в действительности термодинамика не дает нам возможности ни предвидеть, ни, следовательно, предсказать то, что на самом деле будет происходить в системе, не находящейся в равновесии. Такие проблемы, как скорости диффузии или испарения, коэффициенты тепло- и электропроводности, коэффициенты передачи импульсов (сил) и коэффициенты тепловых и фотохимических реакций, совершенно недоступны разрешению с помощью термодинамических рассуждений. Однако они доступны обработке с помощью методов статистической механики. Наконец, когда встают перед нами объекты для исследования исключительно атомистического характера, то ясно, что термодинамика совершенно бессильна нам помочь в таких случаях.

---

[1] Третий закон термодинамики пытается решить эту же задачу об определении абсолютных значений констант равновесия. Как бы то ни было, но правильная формулировка третьего закона включает в себе выводы статистической механики.

Броуновское движение частиц, флуктуации плотности в жидкости, разности в скоростях электронов, вылетающих из накаленной нити, и распределение энергии теплового излучения в зависимости от различных частот, — все эти поставленные нам природой задачи могут быть исследованы с помощью методов статистической механики, но что может предпринять не-атомистическая термодинамика для познавания законов, лежащих в основе этих актуальнейших проблем современного естествознания?

Это несколько затянувшееся изложение далеко не исчерпывает чрезвычайно многообразного содержания статистической механики. Тем не менее я попытаюсь дать некоторое понятие о силе этого метода и о сфере его применения. Будущее теоретической химии зависит от дальнейшего расширения области его применения и несомненно, что взаимодействие обеих наук окажет самое благотворное влияние на их дальнейшее развитие.

Мы теперь подготовлены для следования за развитием статистической механики. В течение короткого времени, которым я располагаю, я надеюсь, что смогу набросать, лишь эскиз основных методов статистической механики, затем изложить ряд произвольно выбранных результатов и рассмотреть некоторые важнейшие применения.

4. Ансамбль (множество) и фаза.

Как уже было выяснено, мы будем рассуждать о поведении не обособленной системы, но о поведении множества или *ансамбля* систем, содержащего громадное количество тождественных систем. Зная поведение этого множества образцов, мы можем затем вывести заключения относительно вероятного поведения каждой системы.

Различные системы, входящие в ансамбль, имеют одинаковую структуру, т. е. состоят из одинакового числа атомов одного или различных видов, заключенных в одинаковые сосуды, но различаются положениями и скоростями составляющих их элементов. По терминологии, введенной

Гибсом, мы должны сказать, что они различаются между собою по фазе.

Если каждая система в ансамбле обладает m обобщенными координатами Q_1, $Q_2 \ldots Q_m$ и m соответствующими моментами P_1, $P_2 \ldots P_m$, то мгновенная фаза системы может быть определена с помощью мгновенных значений этих m координат и моментов. Так, например, если мы имеем газ, состоящий из N точечных частиц, летящих внутри сосуда, мы можем в качестве m координат принять $3N$ декартовых координат x, y, z каждой частицы и в качестве m моментов — величины, соответствующие $3N$ компонентам линейных количеств движения $m\dot{x}$, $m\dot{y}$ и $m\dot{z}$ для каждой частицы. Основания для выбора обобщенных координат и количеств движения, а не обычных координат и скоростей, до некоторой степени будут выяснены при дальнейшем изложении.

5. Фазовые пространства.

Следить за поведением такой системы, т. е. за изменением ее фазы со временем, чрезвычайно удобно, если представлять себе фазу как положение точки (фазовой точки), в $2m$-мерном пространстве (пространство фаз), соответствующем $2m$ координатам и моментам, значения которых нам даны. В течение некоторого времени фазовая точка опишет некоторую траекторию в этом $2m$-мерном пространстве, и можно считать, что фазовые точки всех систем ансамбля опишут сплошные линии в этом пространстве. Такого рода предположение имеет то преимущество, что в нашем распоряжении получается готовый геометрический язык для дискутирования вопроса о поведении данного ансамбля.

Если наша система состоит из молекул, то часто оказывается удобным представлять значения координат и моментов отдельной молекулы в пространстве фаз с меньшим числом измерений, чем это является необходимым для целой системы. Так что фаза отдельной молекулы, имеющей $2n$ координат, и моментов q_1, $q_2 \ldots q_n$, $p_1 \ldots p_n$ может быть пред-

ставлена положением точки в пространстве $2n$ измерений.

Для того чтобы избежать возможности спутать эти два различных „пространства фаз", иногда удобно пользоваться номенклатурой Эренфеста и называть пространство фаз, употребляющееся для представления целой системы или „газа", γ-пространством, а пространство фаз для единственной молекулы — μ-пространством. Например, если наша система создана из N одноатомных молекул, то пространство фаз или μ-пространство для каждой отдельной молекулы будет иметь шесть измерений, соответствующих трем координатам и трем моментам, определяющим состояние каждой молекулы, а γ-пространство — $2m = 6N$ измерений. Таким образом, если я располагаю системой осей, то я могу мыслить γ-координату данной молекулы как абсциссу, а соответствующий момент $m\dot{x}$ — ординатой. Я могу затем провести ось, перпендикулярную к плоскости чертежа, для нанесения значений y-координат, и в четвертом измерении — ось, перпендикулярную первым трем, для мысленного вычерчивания значений $m\dot{y}$, а в таком случае еще две оси в пятом и шестом измерениях для z и $m\dot{z}$. Тот факт, что я не могу строить настоящего шестимерного пространства для составления совокупности значений моей точки, не должен препятствовать применению удобного геометрического языка, представляемого этим мысленным методом.

Покончив с первой молекулой, я могу теперь итти дальше и строить на дальнейших шести осях состояние каждой из оставшихся $N-1$ молекул и так получить $6N$-мерное пространство фаз или γ-пространство для всего газа. Положение точки в этом последнем γ-пространстве будет, значит, изображать мгновенные положения и моменты для всех молекул газа и так как молекулы летают во всех направлениях и соударяются как друг с другом, так и о стенки, то представляющая состояние газа точка будет двигаться кругом в этом γ-пространстве фаз, описывая траекторию, определяемую законами механики.

6. Распределение ансамбля по фазам.

Если мы теперь возвратимся к рассмотрению нашего ансамбля систем, взятого в целом, то очевидно, что каждая система ансамбля дает нам точку в γ-пространстве. Мы можем в начале распределить эти точки желаемым нам образом и затем следить за их движением, так как они описывают непрерывные линии в этом пространстве. Мы определим плотность распределения ρ для какого-нибудь положения в пространстве фаз как число точек в единице $2m$-мерного объема, отображающих положения наших систем.

Мы пользуемся различными способами начального распределения точек в пространстве, в зависимости от различных намерений. Три вида распределения, употребляющиеся наиболее часто, суть: канонический ансамбль, введенный Гибсом, которым воспользовались также и другие исследователи

$$\rho = N e^{\frac{\psi - E}{\theta}}, \tag{1}$$

где N есть полное число систем, входящих в ансамбль, E — энергия одной системы, а ψ и θ являются константами, имеющими размерность энергии [1]; микроканонический ансамбль, употребляющийся Гибсом, Больцманом и другими учеными:

$$\rho = \text{const} \quad (\text{когда значения энергии лежат между } E \text{ и } E + dE)$$
$$\rho = 0 \quad (\text{для других значений энергии}) \tag{2}$$

и поверхностный ансамбль, которым пользуется Эренфест, где фазовые точки распределены на поверхности в пространстве постоянной энергии с поверхностной плотностью:

$$\sigma = \frac{\text{const}}{\sqrt{\left(\frac{\partial E}{\partial Q_1}\right)^2 + \cdots \left(\frac{\partial E}{\partial P_m}\right)^2}}. \tag{3}$$

Всеми этими тремя видами распределения можно пользоваться для получения заключений и выводов относительно вероятного поведения единичной системы.

---

[1] Постоянная θ носит название „модуля“ распределения.

На первый взгляд может показаться, что поверхностный ансамбль является наиболее пригодным методом при нашей работе, так как в этом случае мы предполагаем, что все системы ансамбля обладают той же энергией, что и интересующая нас система.

Однако, с точки зрения математической простоты, распределение на поверхности не так легко рассматривается, как прочие виды распределений, и мы не будем им здесь пользоваться. С разных точек зрения каноническое распределение фаз Гибса является математически наиболее простым и теоретически ясным. Обращаясь к этому распределению для предвидения поведения какой-нибудь единичной системы, мы должны исходить из того положения, что большинство систем ансамбля, очевидно, будет находиться в таком состоянии, при котором их запас энергии без ощутимой погрешности равен среднему значению энергии для всех систем, входящих в рассматриваемый ансамбль, так как флуктуации энергии будут того же порядка, как и возможные колебания, которых мы могли бы ожидать для системы, помещенной в термостат.

Отсюда следует, что любая система из данного ансамбля может быть рассматриваема как образчик единичной системы, предоставленной собственной судьбе. Каноническое распределение фаз имеет, следовательно, очень большое значение, ибо посредством него можно выяснить отношение между статистической механикой и термодинамикой,— тема, к сожалению, лежащая вне поля наших собеседований.

Микроканонического распределения фаз наиболее часто придерживаются при исследованиях, и оно очень сносно удовлетворяет нашей цели. Беря как предел колебаний энергии dE, полагая, что только фазовые точки, удовлетворяющие этому ряду, являются распределенными в γ-пространстве, и уменьшая dE по желанию, мы можем снабдить все системы, в предельном случае, одинаковым количеством энергии без ощутимой погрешности, и, таким образом, мы снова встречаемся с предыдущим выводом, гласившим, что мы имеем право в таком случае рассматривать систему,

выхваченную наугад из этого ансамбля, как образец отдельной системы, предоставленной самой себе с запасом энергии, численная величина которой удовлетворяет вышеуказанной малой сфере колебаний.

7. Изменение плотности распределения в зависимости от времени. Теорема Лиувиля.

До сих пор мы только говорили о том, как нам теория разрешает в начальный момент разместить точки, характеризующие системы, образующие ансамбли, для того, чтобы получить одно из трех распределений, известных под именем канонического, микроканонического и поверхностного, но мы все еще ничего не сказали о поведении этих точек в последующем. Очевидно, что мы должны, по крайней мере, знать, какой окажется плотность распределения ρ, для того, чтобы воспользоваться представлением об ансамбле при выводе заключений. Исследование этой значительной проблемы возможно благодаря тому, что движение точек в пространстве фаз, конечно, непосредственно связано с движением индивидуальной системы ансамбля, а последовательность этого движения управляется законами механики. Эта задача об изменении плотности распределения может быть рассматриваема при каком-нибудь любом начальном распределении точек, и ее решение известно под названием теоремы Лиувиля. Для нашей цели нам будет нужно рассмотреть только один специальный простой случай теоремы Лиувиля, а именно мы будем рассуждать об ансамбле, если начальное распределение точек будет равномерно плотным во всем пространстве фаз.

Для того чтобы выяснить содержание этой теоремы, представим себе мысленно некий кубический элемент в рассматриваемом нами пространстве фаз $dQ_1 dQ_2 \ldots dQ_m dP_1 \ldots dP_m$ и обратим наше внимание на пару противолежащих поверхностей, перпендикулярных оси Q_1. Площадь каждой из этих поверхностей, находящихся на расстоянии dQ_1 друг от друга, очевидно, будет равна выражению $dQ_2 \ldots dP_m$. Следовательно число точек, входящих в каждую секунду через первую из

вышеуказанных поверхностей, находящуюся у Q_1, очевидно, может выразиться следующим образом:

$$\rho \frac{dQ_1}{dt} dQ_2 \ldots dP_m.$$

А для числа точек, оставляющих противоположную поверхность при $Q_1 + dQ_1$, будем иметь:

$$\rho \left(\frac{dQ_1}{dt} + \frac{\partial}{\partial Q_1} \cdot \frac{\partial Q_1}{\partial t} dQ_1 \right) dQ_2 \ldots dP_m.$$

Вычитая второе выражение из первого, мы получаем как прирост числа точек в одну секунду внутри кубического элемента

$$-\rho \left(\frac{\partial}{\partial Q_1} \cdot \frac{dQ_1}{dt} \right) (dQ_1 dQ_2 \ldots dP_m).$$

Мы имеем право теперь, отправляясь из подобных же рассуждений, получить аналогичный результат для другой пары параллельных поверхностей, и, складывая отдельные результаты, мы получим для полного изменения число точек в одну секунду

$$\frac{dN}{dt} = -\rho \left(\frac{\partial}{\partial Q_1} \cdot \frac{dQ_1}{dt} + \cdots + \frac{\partial}{\partial Q_m} \cdot \frac{dQ_m}{dt} + \right.$$
$$\left. + \frac{\partial}{\partial P_1} \cdot \frac{dP_1}{dt} + \cdots + \frac{\partial}{\partial P_m} \cdot \frac{dP_m}{dt} \right) (dQ_1 \cdots dP_m)$$

или, разделив на объем элемента $dQ_1 \ldots dP_m$, мы можем написать для величины изменения плотности внутри рассматриваемого нами элемента

$$\frac{d\rho}{dt} = -\rho \left(\frac{\partial}{\partial Q_1} \cdot \frac{dQ_1}{dt} + \cdots + \frac{\partial}{\partial Q_m} \cdot \frac{dQ_m}{dt} + \right.$$
$$\left. + \frac{\partial}{\partial P_1} \cdot \frac{dP_1}{dt} + \cdots + \frac{\partial}{\partial P_m} \cdot \frac{dP_m}{dt} \right) \qquad (4)$$

Но значения $\frac{dQ_1}{dt}$, $\frac{dP_1}{dt}$ и т. д. нам известны из уравнений движения, каковые для какой-нибудь динамической системы могут быть написаны в гамильтоновской форме

$$\frac{dQ_i}{dt} = \frac{\partial H}{\partial P_i}; \quad \frac{dP_i}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial Q_i}, \qquad (5)$$

где H есть энергия системы, выраженная как функция координат и моментов. Отсюда мы имеем:

$$\frac{\partial}{\partial Q_1} \cdot \frac{dQ_1}{dt} = \frac{\partial}{\partial Q_1} \cdot \frac{\partial H}{\partial P_1} \tag{6}$$

и

$$\frac{\partial}{\partial P_1} \cdot \frac{dP_1}{dt} = -\frac{\partial}{\partial P_1} \cdot \frac{\partial H}{\partial Q_1}.$$

И так как результат не зависит от порядка дифференцирования, то мы видим, что в уравнении (4) члены в скобках попарно уничтожаются и мы получаем:

$$\frac{d\rho}{dt} = 0 \tag{7}$$

Этот результат иногда и называют теоремой Лиувиля или принципом сохранения плотности в фазе.

Другими словами, если мы начинаем с наших символических точек, равномерно распределенных в пространстве фаз, то они будут перманентно оставаться при этом равномерном распределении. Кроме того, так как данная система не может изменить запаса своей энергии в результате только своего движения, то очевидно, что плотность распределения остается неизменяемой с течением времени и в том случае, когда фазовые точки распределены в какой-нибудь функциональной зависимости от энергии, но равномерно в каждой области между пределами E, $E + dE$. Так что мы можем писать

$$\frac{d\rho}{dt} = 0$$

всякий раз, как распределение является только функцией энергии системы.

Такие ансамбли, в которых плотность распределения не изменяется со временем, обозначаются как находящиеся в статистическом равновесии. Необходимо обратить внимание на то обстоятельство, что каноническое и микро-

каноническое распределения, упомянутые выше, очевидно, дают ансамбли, находящиеся в статистическом равновесии, и также можно показать, что поверхностное распределение равным образом будет в статистическом равновесии.

Возможность получения вышеозначенного результата зависит от нашего выбора обобщенных координат и моментов в качестве $2m$ осей для нашего пространства фаз. Если бы мы задумали расположить наши точки в пространстве фаз, оси которого изображали бы координаты и скорости, то, вообще говоря, мы не были бы способны закончить наше исследование таким простым результатом, так как мы не имели бы права написать упрощения, вытекающие из введения уравнений (5), зависящих от употребления уравнений движения в гамильтоновской форме, включающей в себе обобщенные моменты.

Это обстоятельство и является причиной, обусловливающей важность уравнений движения в канонической гамильтоновской форме для статистической механики и объясняющей, почему в трудах по статистической механике пользуются практически моментами предпочтительно перед скоростями. Мы обязаны Больцману выяснением всей важности умения обходиться с выражениями для моментов при обсуждении вопросов статистической механики.

8. Приложения к молекулярным системам.

Вышеупомянутый простой результат дает нам запас почти всех предпосылок, необходимых для употребления методов статистической механики, и мы теперь подготовлены к обсуждению поведения действительно существующих систем молекул.

Предположим, что мы рассматриваем систему молекул, заключенных в соответствующий сосуд; запас энергии этой системы мы обозначим буквою E. В общем эта энергия и компоненты линейных и угловых моментов системы, взятой целиком, каковые мы будем считать равными нулю, будут единственными динамическими количествами, относительно которых мы можем определенно говорить, так как движения

индивидуальных частиц слишком сложны для того, чтобы мы могли следить за ними [1]. Следовательно, так как мы не знаем точно молекулярной конфигурации и скоростей нашей системы, то мы должны рассмотреть все возможные фазы, в которых может пребывать данная система, обладающая известным запасом энергии E, и чтобы выполнить это, мы имеем право обратиться за помощью к микроканоническому ансамблю систем, сходных с системой нас интересующей, с характеризующими их точками, равномерно распределенными повсюду внутри оболочки, ограниченной поверхностями, определяемыми в пространстве $2m$ измерений величинами энергии E и $E+dE$.

9. Введение эргодической гипотезы (Ergodenhypothese).

До сих пор мы не вводили какой-либо гипотезы, за исключением того, что система повинуется законам динамики в канонической форме. Для того, чтобы итти дальше, мы обязаны ввести предположение, заключающееся в том, что таковой микроканонический ансамбль систем, обладающих энергиями, величина которых находится в пределах между E и $E+dE$, дает истинное представление относительно различных фаз, которые может проходить с течением времени отдельная система с запасом энергии, заключающимся между E и $E+dE$. Для того чтобы формулировать эту гипотезу более специальным образом, мы должны принять, что результаты, добытые из множества систем, выбранных наугад из ансамбля, будут практически такими же, как в том случае, когда мы будем рассматривать данную систему в моменты, выбранные совершенно произвольным образом.

Некое эмпирическое оправдание для принятия такого рода гипотезы мы получаем, исходя из того обстоятельства,

---

[1] Тот факт, что эти движения находятся вне области наших методов наблюдения, имеет второстепенное значение. Статистический метод был бы также необходим при исследовании систем одинаковой сложности и в том случае, если бы составляющие эти системы частицы могли быть легко наблюдаемы.

что многие развивающиеся на этой основе заключения действительно нашли свое подтверждение в опыте.

Теоретическое обоснование этой гипотезы является более трудным и менее определенным делом, несмотря на ее правдоподобность. На первом месте следует заметить, что состояние равномерной плотности при микроканоническом распределении фаз, обеспеченное уравнением (7), означает, что точки, изображающие состояние систем, не будут обладать тенденцией сгущаться хоть сколько-нибудь в особых областях пространства фаз. Если бы такого рода скопление имело место, то точка, представляющая одну из данных систем, могла бы очутиться, во всяком случае, в какой-нибудь момент с большей степенью вероятности в подобной области сгущения, чем где-нибудь в другом месте пространства фаз. При отсутствии такого рода сгущения мы можем определенно утверждать, что заданная система, взятая в выбранный наугад момент, имеет равные шансы находиться в любом из различных микроскопических состояний, через которое она действительно проходит в течение своего бытия.

Это совершенно законное заключение, конечно, не тождественно с утверждением, что система имеет одинаковые шансы находиться во всяком микроскопическом состоянии, находящемся в пространстве фаз, определяемом пределами E и $E+dE$, так как данная система, даже при рассмотрении ее полной истории, может не быть способной простирать свою траекторию через всю область, заключающуюся между энергиями E и $E+dE$. Принять эту гипотезу об „эргодических системах“, как она была названа Больцманом, или „принцип непрерывности траектории“, как его обозначил Максвелл, значит явно принять, что система, состоящая из молекул, фактически должна пройти через все микроскопические состояния, согласованные с содержащейся в ней энергией, прежде, чем она полностью завершит свой цикл движений. Если эта гипотеза верна, то результаты выборки наугад образчиков из микроканонического ансамбля должны быть абсолютно тождественными с результатами, получаемыми при рассмотрении данной системы в моменты

времени, взятые совершенно произвольно, а отсюда следует обоснование наших дальнейших рассуждений, к которым мы и переходим.

Как бы то ни было, но нужно признаться, что „эргодическая“ гипотеза в своей наиболее несложной форме мало правдоподобна. Правда замкнутые орбиты в астрономии сделали для нас привычной возможность бесконечно большого числа замкнутых орбит для данной динамической системы, причем все они обладают одинаковым запасом энергии. Однако, мы не можем указать ни одного примера динамической системы, обладающей более, чем одной степенью свободы, где бы система при своем движении проходила бы через все возможные фазы, находящиеся в соответствии с содержащейся в ней энергией. Кажется очевидным, что мы должны отвергнуть эргодическую гипотезу в ее элементарной форме как недостаточно правдоподобную и исследовать другие подобные предположения, которыми мы могли бы руководствоваться, чтобы добиться равноценных результатов. Мы можем рассмотреть три добавочных, сравнительно простых возможности:

a) Можно предположить, что для молекулярной системы, содержащей в себе данное количество энергии, имеется известное число возможных замкнутых путей, но что один из них бесконечно длиннее, чем все остальные, взятые вместе, так что мы можем пренебречь возможностью пребывания системы на любой траектории, кроме самой длинной, и микроскопические состояния, соответствующие этой траектории, будут включать в себе практически все микроскопические состояния в области между E и $E+dE$.

Такого рода возможность, кажется, впервые была высказана Джинсом, но мы должны отказаться от этого предположения, так как по существу оно является не более правдоподобным, чем присвоение системе только единственной замкнутой траектории.

b) Другая возможность состоит в том, что при данном запасе энергии, заключающейся в системе молекул, движение может происходить по какой-нибудь одной из многочисленных замкнутых траекторий, но система не может сама по себе

перейти с одной из этих замкнутых траекторий на другую. Тем не менее она может быть случайно переведена из одной траектории на другую под воздействием внешних причин таким образом, что получается одинаковая вероятность для существования всякого микроскопического состояния, принадлежащего к любой системе соответственного микроканонического ансамбля. Эта точка зрения также была высказана Джинсом, который, развив ее более подробно, показал вероятность того, что одна из молекул может являться внешней пертурбационной причиной, воздействующей на систему, которую в таком случае нужно рассматривать состоящей из всех прочих существующих молекул. Действительно, такого рода предположение приводит к желаемым результатам.

c) Третья возможность, которая кажется мне наиболее удовлетворительной и наиболее способствующей осуществлению поставленной нами цели, заключается в том, что мы соглашаемся с фактом существования в действительности более одной замкнутой траектории для движения системы молекул, заключающей в себе данное количество энергии, — может быть даже и большого числа таких траекторий. Вдоль каждой из замкнутых траекторий мы имеем последовательность микроскопических состояний, через которые должна пройти система, прежде чем она вернется к исходной точке: этот процесс совершенно неизбежен, так как мы должны взять области $dQ_1 \ldots dP_m$, определяющие различные состояния, хотя и очень малых размеров, но, несмотря на это, конечные, что исключает возможность бесконечно большого числа возможных состояний.

Перейдем теперь к обсуждению движения данной системы, предоставленной своей собственной судьбе. Точка, ее символизирующая, будет двигаться по одной из возможных траекторий, соответствующих энергии, заключающейся в данной системе. Мы не можем указать точно — по какой траектории, но, как мы выше указали, мы имеем право сказать, что в любой момент, взятый совершенно произвольно, она имеет равные шансы пребывать в любом

из микроскопических состояний, расположенных вдоль этой траектории.

Рассуждая таким образом, мы пока не приняли какой-либо гипотезы. Теперь мы примем во внимание возможный характер различных замкнутых траекторий. Очевидно, что для реально существующей системы, состоящей из большого числа молекул, большая часть этих замкнутых траекторий будет чрезвычайно протяженной. Предположим, например, что мы имеем дело с газом, состоящим из большого числа молекул, летающих взад и вперед, между стенками заключающего их сосуда. Если бы даже молекулы сталкивались исключительно с этими стенками и совершенно не сталкивались между собою, то совершенно очевидно, что в этом случае протекло бы чрезвычайно много времени, прежде чем мы могли бы снова найти каждую индивидуальную молекулу в ее исходном положении, а если мы примем во внимание также и столкновения, имеющие место и между самими молекулами, то этот период удлинится в громадной степени. Отсюда явствует, что громадное большинство траекторий будет состоять из чрезвычайно большого числа микроскопических состояний из расположенных во всем слое между энергиями E и $E+dE$.

Таким образом мы в итоге застаем множество состояний и, следовательно, имеем право предполагать, что микроскопические состояния, расположенные вдоль специальной замкнутой траектории, по которой интересующая нас система движется, представляют полный набор всех различных видов состояний, имеющихся во всей области пространства фаз между пределами E и $E+dE$. Если мы согласимся с этой предпосылкой, то любая значительная совокупность образчиков, выбранных наугад из микроканонического ансамбля между E и $E+dE$, будет иметь практически те же свойства, что и совокупность, добытая нами при наблюдении данной системы в произвольно выбранные моменты; использование микроканонического ансамбля как дающего совершенно точное изображение последовательности состояний, проходимых во времени одной системой, таким образом, является оправданным.

Таким образом, например, в случае газа является возможным показать, что громадное большинство всех состояний соответствующего микроканонического ансамбля будет обладать распределением скоростей молекул, не отличающимся заметным образом от максвелловского закона. Отсюда мы утвердимся в убеждении, что это будет, вероятно, справедливо для чрезвычайно большого числа состояний, лежащих вдоль индивидуальной траектории, на которой находится данный образчик газа.

Мы можем поэтому принять, что микроканонический ансамбль дает возможность получить правильное изображение последовательных состояний действительно существующей молекулярной системы.

Я надеюсь, что данное здесь описание отправного положения в исследованиях статистической механики не представляется вам слишком запутанным или заключающим в себе излишние технические подробности. Применение пространства измерений больше трех, фактически пространства $6N$ измерений, где N является числом триллионного порядка, для построения положения точки, кажется, на первый взгляд, чрезвычайно ужасающим. Тем не менее это понятие вводится исключительно для получения возможности пользоваться известным всем языком геометрии, дающим возможность стенографически излагать аналитические выкладки, и, как было с самого начала указано Гибсом, этими результатами можно пользоваться, хотя они и выражены на языке, чуждом анализу в тесном смысле этого слова. Я ощущаю уверенность в том, что во всяком случае вы ухватили главную сущность этого метода. Единая система, состоящая из многочисленных атомов и молекул, является настолько сложной, что мы не можем надеяться на то, что окажемся в состоянии понять или описать ее поведение во всех деталях.

Отсюда явствует, что мы должны изменить метод наших размышлений и рассматривать множество систем, построенных совершенно сходно с интересующей нас системой, но молекулы коих расположены всевозможным образом, конечно, в согласии с энергией системы. При изучении

статистического поведения такого рода ансамбля мы можем делать предсказания относительно вероятного поведения единичной системы. Вы непосредственно можете усмотреть, что подобный прием является могущественным методом исследования этого очень трудного участка науки. Будущее развитие, главнейшим образом, теоретической химии, а также большой части теоретической физики, я уверен, теснейшим образом зависит от удачного пользования методами статистической механики.