Дж. В. ГИББС

# ОСНОВНЫЕ ПРИНЦИПЫ СТАТИСТИЧЕСКОЙ МЕХАНИКИ

## ИЗЛАГАЕМЫЕ СО СПЕЦИАЛЬНЫМ ПРИМЕНЕНИЕМ К РАЦИОНАЛЬНОМУ ОБОСНОВАНИЮ ТЕРМОДИНАМИКИ

Перевод с английского К. В. НИКОЛЬСКОГО

ОГИЗ
ГОСУДАРСТВЕННОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО
ТЕХНИКО-ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ ЛИТЕРАТУРЫ
МОСКВА 1946 ЛЕНИНГРАД

# СОДЕРЖАНИЕ

**Предисловие к переводу** . . . . . 7
**Предисловие** . . . . . 12

**Глава I. Общие понятия. Принцип сохранения фазового объема** 17

Гамильтоновы уравнения движения. Ансамбль систем, распределевный по фазам. Фазовый объем, фазовая плотность. Основное уравнение статистической механики. Условие статистического равновесин. Принцип сохранения фазовой плотвости. Принцип сохраненин фазового объема. Гидродинамическан аналогин. Фазовый объем являетсн инвариантом. Размерность фазового объема. Различные аналитические выраженин принципа. Коэффициент и показатель веронтности фазы. Принцип сохраненин веронтности фазы. Размерность коэффициента вероятности фазы.

**Глава II. Применение принципа сохранения фазового объема к теории ошибок** . . . . . 32

Приближенное выражение показателя веронтности фазы. Применение принципа сохранения веронтности фазы к постоянным этого выражения.

**Глава III. Применение принципа сохранения фазового объема к интегрированию дифференциальных уравнений движения** . . . . . 37

Случай, в котором силы являютсн функцинми только координат. Случай, в котором силы являютсн функциями координат и времени.

**Глава IV. О так называемом каноническом распределении фаз, при котором показатель вероятности является линейной функцией энергии** . . . . . 42

Условие статистического равновесия. Другие условин, которым должен удовлетворять коэффициент вероятности. Каноническое распределение. Модуль распределения должен быть конечным. Модуль канонического распределения имеет свойства, аналогичные температуре. Другие распределения имеют аналогичные свойства. Распределения, в которых показатель вероятности является линейной функцией энергии и моментов импульсов относительно трех осей. Случай, в котором силы являются линейной функцией сдвигов и показатель является линейной функцией отдельных энергий, относящихся к нормальным типам движения. Дифференциальное уравнение, относящееся к средним значенинм в каноническом ансамбле. Оно идентично по форме с основным дифференциальным уравнением термодинамики.

Глава V. **Средние величины для канонического ансамбля систем** 55

Случай $\nu$ материальных точек. Среднее значение кинетической энергии отдельной точки для данной конфигурации или для всего ансамбля $=\frac{3}{2}\Theta$. Среднее значение общей кинетической энергии для какой-либо заданной конфигурации или для всего ансамбля $=\frac{3}{2}\nu\vartheta$. Система с $n$ степенями свободы. Среднее значение кинетической энергии для какой-либо заданной конфигурации или для всего ансамбля $=\frac{n}{2}\Theta$. Второе доказательство того же положения. Распределение канонического ансамбля по конфигурации. Ансамбли, канонически распределенные по конфигурации. Ансамбли, канонически распределенные по скорости.

Глава VI. **Пространство конфигураций и пространство скоростей** 65

Конфигурационный объем и скоростной объем являются инвариантами. Размерности этих величин. Показатель и коэффициент вероятности конфигурации. Показатель и коэффициент вероятности скорости. Размерности этих коэффициентов. Соотношение между конфигурационным и скоростным объемами. Определение фазового объема, конфигурационного объема и скоростного объема без явного упоминания координат.

Глава VII. **Дальнейшее исследование средних в каноническом ансамбле систем** . . . . . 75

Второе и третье дифференциальные уравнения, относящиеся к средним значениям канонического ансамбля. Они идентичны по форме с термодинамическими уравнениями, полученными Клаузиусом. Средний квадрат флюктуаций энергии—кинетической энергии—потенциальной энергии. Эти флюктуации неощутимы для человеческого наблюдения и опыта, когда число степеней свободы системы очень велико. Средние значения различных степеней энергий. Средние значения различных степеней флюктуаций энергий. Средние значения, относящиеся к силам, действующим на внешние тела. Общие формулы, относящиеся к средним в каноническом ансамбле.

Глава VIII. **О некоторых важных функциях энергии системы** 93

Определения. $V=$фазовому объему ниже предельной энергии $\varepsilon$. $\varphi=\log\frac{dV}{d\varepsilon}$. $V_q=$конфигурационному объему ниже предельного значения потенциальной энергии $\varepsilon_q$. $\varphi_q=\log\frac{dV_q}{d\varepsilon_q}$. $V_p=$скоростному объему ниже предельного значения кинетической энергии $\varepsilon_p$. $\varphi_p=\log\frac{dV_p}{d\varepsilon_p}$. Вычисление $V_p$ и $\varphi_p$. Средние значения функций кинетической энер-

гии. Вычисление $V$ из $V_q$. Приближенные формулы для больших значений. Вычисление $V$ или $\varphi$ для всей системы, когда они заданы для частей. Геометрическое истолкование.

Глава IX. **Функция $\varphi$ и каноническое распределение** . . . . 106

При $n>2$ наиболее вероятное значение энергии в каноническом ансамбле определяется уравнением $\frac{d\varphi}{d\varepsilon}=\frac{1}{\Theta}$. При $n>2$ среднее значение $\frac{d\varphi}{d\varepsilon}$ в каноническом ансамбле равно $\frac{1}{\Theta}$. При большом $n$ значение $\varphi$, соответствующее $\frac{d\varphi}{d\varepsilon}=\frac{1}{\Theta}$ $(\varphi_0)$, почти эквивалентно (не считая аддитивной константы) среднему показателю вероятности с обратным знаком $(-\bar{\eta})$. Приближенные формулы для $\varphi_0+\bar{\eta}$ при большом $n$. При большом $n$ распределение канонического ансамбля по энергии приблизительно следует закону ошибок. Это не имеет места для канонического распределения. Средние в каноническом ансамбле.

Глава X. **О так называемом микроканоническом распределении по фазам, при котором все системы имеют одинаковую энергию** . . . . . 119

Микроканоническое распределение как предельное распределение, полученное различными способами. Средние по микроканоническому ансамблю значения функций кинетической и потенциальной энергии. Если две величины имеют одинаковые средние значения в каждом микроканоническом ансамбле, то они имеют одинаковое среднее значение и в каждом каноническом ансамбле. Средние по микроканоническому ансамблю значения функций энергий частей системы. Средние значения функций кинетической энергии части системы. Средние значения внешних сил в микроканоническом ансамбле. Дифференциальное уравнение, относящееся к этим средним и имеющее форму основного дифференциального уравнения термодинамики.

Глава XI. **Максимальные и минимальные свойства различных фазовых распределений** . . . . . 132

Теоремы I—VI. Минимальные свойства некоторых распределений. Теорема VII. Средний показатель для всей системы по сравнению с суммой средних показателей для частей системы. Теорема VIII. Средний показатель для всего ансамбля по сравнению со средними показателями для частей ансамбля. Теорема IX. Равномерное распределение по фазам в любых границах дает наименьшее значение среднего показателя вероятности.

Глава XII. **О движении систем и ансамблей систем в течение длительных промежутков времени** . . . . . 141

При каких условиях и с какими ограничениями мы можем полагать, что система возвратится с течением времени к ее первоначальной фазе, по крайней мере с любой степенью приближения? Стремление ансамбля изолированных систем к состоянию статистического равновесия.

**Глава XIII. Влияние различных процессов на ансамбль систем** 153

Изменение внешних координат может вызвать только убывание среднего показателя вероятности. Это убывание может быть вообще сделано менее значительным, путем уменьшения скорости изменения внешних координат. Взаимодействие двух ансамблей может только уменьшить сумму их средних показателей вероятности. При взаимодействии двух канонически распределенных ансамблей тот, который имеет больший модуль, будет терять энергию. Повторное взаимодействие между каким-либо ансамблем и другими, распределенными канонически и с одинаковым модулем, будет стремиться распределить первый ансамбль канонически и с тем же самым модулем. Процесс, аналогичный циклу Карно. Аналогичные процессы в термодинамике.

**Глава XIV. Исследование термодинамических аналогий** . . . 165

Априорное обоснование термодинамики средствами рациональной механики требует механических определений температуры и энтропии. Условия, которым должны удовлетворять определенные таким образом величины. Модуль канонического ансамбля $\Theta$ и средний показатель вероятности с обратным знаком $\bar{\eta}$ как аналоги температуры и энтропии. Функции энергии $\frac{d\varepsilon}{d \log V}$ и $\log V$ как аналоги температуры и энтропии. Функции энергии $\frac{d\varepsilon}{d\varphi}$ и $\varphi$ как аналоги температуры и энтропии. Достоинства различных систем. Если система с большим числом степеней свободы микроканонически распределена по фазам, любая очень малая часть ее может быть рассматринаема как канонически распределенная. Сраннение единиц $\Theta$ и $\bar{\eta}$ с единицами температуры и энтропии.

**Глава XV. Системы, состоящие из молекул** . . . . . 181

Определенин фазы рода и фазы вида. Статистическое равнонесие для фаз рода и для фаз нида. Большие ансамбли, малые ансамбли. Канонически распределенный большой ансамбль. Величина $\Omega$ должна быть конечной. Равнонесие относительно приобретения и потери молекул. Среднее значение любой величины в канонически распределенном большом ансамбле. Дифференциальное уравнение, идентичное по форме с основным дифференциальным уравнением термодинамики. Среднее значение $\bar{\nu}$ числа $\nu$ какого-либо нида молекул. Среднее значение $(\nu-\bar{\nu})^2$. Сравнение показателей. Когда число частиц в системе должно быть рассматриваемо как переменное, средний показатель неропятности для фаз рода соответствует энтропии.

## ПРЕДИСЛОВИЕ К ПЕРЕВОДУ

Монография американского физика-теоретика Джосайи Вилларда Гиббса (J. Willard Gibbs) «Основные принципы статистической механики» давно уже стала классической книгой. Первое ее издание, ныне ставшее библиографической редкостью, было опубликовано в 1902 г. В 1905 г., уже после смерти ее автора, вышел ее немецкий перевод в обработке E. Zermelo*). Первое американское издание было перепечатано лишь в 1928 г. во втором томе полного собрания сочинений Гиббса**). Это издание было повторено в 1934 г. и с этого издания и сделан предлагаемый перевод.

Монография Гиббса имела огромное значение для развития теоретической физики, в частности, для развития термодинамических представлений и их приложения к самым разнообразным явлениям. Поэтому знакомство с ней необходимо для каждого физика-теоретика. Однако ее значение выходит далеко за пределы собственно теоретической физики и потому она интересна и не только для физиков-теоретиков.

В своей монографии Гиббс делает значительный шаг вперед в развитии идей статистической физики, зародившейся в работах Клаузиуса, Больцмана и Максвелла, превращая ее в последовательную физическую концепцию.

Гиббс исследует вопрос о соотношении между механическими и термодинамическими концепциями и разрабатывает общий, мощный метод, позволяющий, по меньшей мере принципиально, исследовать все важнейшие задачи данного цикла.

Напомним, что статистическая физика является в сущности последовательным проведением атомистических представлений при анализе различных физических явлений. Работы ее основателей стремятся, как указывает Гиббс, объяснить законы термодинамики, исходя из механических представлений.

---

*) Elementare Grundlagen der statistischen Mechanik entwickelt besonders im Hinblick auf eine rationelle Begründung der Thermodynamik von J. Willard Gibbs. Deutsch bearbeitet von E. Zermelo, Leipzig, A. Barth, 1905.

**) The collected Works of J. Willard Gibbs Ph. D. LLD. in two volumes, Longmans, Green and Co., New York, 1931.

Гиббс обобщает эту задачу и дает метод исследования, основанный на атомистических представлениях, пригодный не только для исследования термодинамических явлений, но позволяющий рассмотреть связь различных физических макроскопических свойств со свойствами индивидуальных, атомных процессов, которые, в соответствии с руководящими идеями его времени, описываются по законам классической механики.

Историческое значение книги Гиббса—прежде всего в этом огромном расширении области правомерности атомистических представлений.

Атомистические представления в сочетании с термодинамическими и приводят к формулировке так называемых статистических задач.

Таким образом, метод Гиббса рассматривает макроскопические свойства тела как свойства ансамбля, состоящего из колоссального числа отдельных атомных объектов, поведение которых полностью описывается законами классической механики. Гиббс выясняет, какие свойства будет иметь такой ансамбль. При этом Гиббс выяснил громадную роль *понятия вероятности* в этих проблемах теории строения вещества и показал, что оно позволяет осуществить очень глубокий анализ макроскопических, в частности, термодинамических свойств. Он показал связь этих свойств со средними статистическими свойствами ансамблей из атомных объектов.

Однако, при этом нет речи о формальном сведении макроскопических свойств целиком на механические свойства атомов и молекул. Известно, что термодинамические понятия не являются чисто механическими понятиями. Более того, например, макроскопическое понятие температуры, использованное в качестве характеристики данного тела, исключает собою детальное описание механического поведения атомов и молекул, из которых состоит это тело. Трактовка свойств тела как чисто механической системы несовместима с определением температуры в качестве свойства этого тела.

Понятие вероятности, как это может усмотреть внимательный читатель Гиббса, как раз оказывается связанным с существованием этих двух различных аспектов одних и тех же явлений. Особенный интерес имеют замечания Гиббса о большей реальности ансамбля в сравнении с чисто механической концепцией отдельной системы. (Заметим в связи с этим, что исследование Гиббса имело большое значение в выявлении роли понятия флюктуации при исследовании молекулярных явлений.)

Громадное значение в этом цикле идей имеет основная идея Больцмана—интерпретировать энтропию в смысле вероятности состояния ансамбля.

Напомним еще, что из общих проблем, возникающих в этом круге представлений, огромную известность получила задача Больцмана, т. е. противоречие, имеющееся между термодинамической необратимостью («закон возрастания энтропии») и полной обратимостью во времени всех чисто механических процессов («обратимость законов движения»). Эта проблема (правильная постановка которой достигается уже и у Гиббса введением понятия вероятности и рассмотрением соотношения двух упомянутых аспектов) и в наши дни является предметом многих работ. Отметим, в частности, недавнее исследование (1939 г.) Вейцзекера и фундаментальные работы Биркгофа и Нейманна (1930 и 1931 гг.).

Несмотря на свои 40 лет, монография Гиббса и сейчас еще весьма актуальна. Ее идеи пропитали почти всю современную теоретическую физику. В самом деле, статистический метод Гиббса исследования задач посредством фазового и конфигурационного пространств ныне—основное орудие атомной и молекулярной физики. Несмотря на свою общеизвестность, метод Гиббса все же имеет особенности, делающие первоисточник весьма важным, даже несмотря на бесчисленное количество компиляций, воспроизводящих эту методику.

Виртуозное оперирование величинами, бесконечно растущими, разумное и чрезвычайно плодотворное использование «несобственных» математических символов, казалось бы, не имеющих смысла с точки зрения строго математической, представляют особенность книги Гиббса. Вся сущность его метода, собственно, и заключается в исследовании получающихся предельных соотношений между величинами, становящимися бесконечно большими или неопределенными, а также в исследовании способов их получения.

Отметим, например, что метод микроскопического ансамбля в сущности является—с математической точки зрения—применением $\delta$-функции Дирака, ставшей ныне столь известной в квантовых методах, где теоретик все время окружен бесконечностями. Это делает, вместе с тем, книгу достаточно трудной, как это отметил в свое время даже такой математик, как А. Пуанкаре.

В 1936 г. в память Гиббса в Америке были изданы очень ценные комментарии (в двух томах) к трудам Гиббса*). Во втором томе имеется ряд статей, имеющих отношение к «Принципам», а именно: краткий общедоступный очерк А. Хааза «Гиббс и ста-

*) «AZ Commentary on the Scientific Writings» of J. W. Gibbs in two volumes, edited by A. Haas, Yale University Press, 1936; A. Haas, «Gibbs and the Statistical Conception of Physics», p. 161—178; A. Haas, «The Chief Results of Gibbs Statistical Mechanics», p. 179—296; A. Haas, Special Commentary on Gibbs Statistical Mechanics», p. 297—460.

тистическая концепция в физике», затем «Важнейшие результаты статистической механики Гиббса» его же и наконец (его же) обстоятельнейшие комментарии к «Принципам», прослеживающие шаг за шагом ход рассуждений Гиббса. К ним отсылаются читатели монографии, желающие ее проштудировать.

Необходимо еще одно замечание, а именно, об отношении методов Гиббса и его представлений к новым, квантовым идеям.

Метод Гиббса имеет громадное значение и для последних, и нельзя противопоставлять классическую и квантовые статистики Бозе и Ферми, как это часто делается.

Статистические методы, в смысле идей исчисления вероятностей, одинаковы там и здесь. Различие, и притом фундаментальное, обусловлено тем, что в то время как в классической статистической физике речь идет о сочетании статистического метода с законами классической механики (т. е. речь идет о статистическом исследовании ансамблей, состоящих из объектов, подчиняющихся законам классической механики), в новой квантовой статистике речь идет о применении статистических методов к изучению элементарных квантовых процессов, течение которых ничего общего не имеет с законами механического движения. Отсюда и происходит различие между квантовой и классической статистической физикой.

В квантовом случае мы имеем принципиальное ограничение возможности последовательного применения классических понятий (в том числе и статистических), при логически-последовательной формулировке физических закономерностей, смысл которого может быть выяснен анализом имеющихся в этом случае изменений (принцип дополнительности Н. Бора).

Очень интересным примером может служить проблема вычисления флюктуаций энергии для квантовой системы, рассмотренная В. Гейзенбергом, показавшим, что последовательная постановка задачи выявляет принципиальную несовместность классической схемы расчета, предполагающей *мысленное* выделение небольшого объема в теле, для которого определяются флюктуации, с квантовой постановкой задачи, более соответствующей действительности, при которой следует проводить принципиальное различие между мысленным выделением этого объема и выделением, выражающимся измерением значений соответствующих величин.

В связи с квантовой проблематикой интересно отметить проницательность Гиббса. Так, он отмечает, что метод ведет к затруднениям в применении к системам с бесконечным числом степеней свободы. Это как раз трудность современной квантовой теории. Далее, он обращает особое внимание на важность вопроса об идентичности частиц. Это опять-таки—одна из важнейших проблем квантовой статистики. Наконец, он отме-

чает трудности с учетом внутренних степеней свободы, что также являлось одним из основных вопросов в годы создания квантовой теории. В книге очень много мелких замечаний, имеющих большой интерес с квантовой точки зрения.

Обращаясь к вопросам, связанным с переводом, прежде всего должно отметить необыкновенную его трудность, проистекающую из-за стиля книги. Стиль книги близок к стенограммам лекций и его очень трудно, почти невозможно, сохранить в переводе. Встречаются фразы—и довольно часто—длиною в полстраницы. Много чисто разговорных оборотов. Передача всех этих особенностей в переводе сделала бы его весьма вычурным и ввела бы черты, не присущие Гиббсу в оригинале.

В связи с этими трудностями переводчик весьма обязан помощи И. М. Горьковой, принявшей участие в переводе некоторых глав, а также внимательно сверившей текст перевода с текстом английского подлинника, с целью возможно большего приближения первого ко второму.

Далее, переводчик обязан большой помощью Э. Г. Ананиашвили, любезно взявшему на себя труд просмотреть упоминавшиеся выше комментарии А. Хааза к «Принципам» и внести в текст русского перевода все необходимые исправления.

*Доктор физико-математических наук*
*К. Никольский*

Москва
30 ноября 1940 г.

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Обычной точкой зрения в изучении механики является та, при которой внимание направлено, главным образом, на изменения, происходящие с течением времени в данной системе. Основной проблемой является определение состояния системы по отношению к скоростям и конфигурации в любой требуемый момент, если ее состояние в этих отношениях было задано для некоторого определенного момента времени и основные уравнения выражают изменения, непрерывно происходящие в системе. Исследования такого рода часто упрощаются путем рассмотрения иных состояний системы, помимо тех, через которые она действительно или по предположению проходит; но наше внимание обычно не выходит за пределы состояний, бесконечно мало отличающихся от тех, которые рассматриваются как действительные.

Для некоторых целей, однако, желательно принять более широкую точку зрения. Мы можем представить себе большое число систем одинаковой природы, но различных по конфигурациям и скоростям, которыми они обладают в данный момент, и различных не только бесконечно мало, но так, что охватывается каждая мыслимая комбинация конфигураций и скоростей. При этом мы можем поставить себе задачей не прослеживать определенную систему через всю последовательность ее конфигураций, а установить, как будет распределено все число систем между различными возможными конфигурациями и скоростями в любой требуемый момент, если такое распределение было задано для какого-либо момента времени. Основным уравнением при таком исследовании является уравнение, дающее скорость изменения числа систем, заключенных внутри определенных малых границ конфигурации и скорости.

Такие исследования Максвелл называл *статистическими*. Они принадлежат к отрасли механики, обязанной своим происхождением стремлению объяснить законы термодинамики, исходя из механических принципов, и основанной, главным образом, Клаузиусом, Максвеллом и Больцманом. Первые исследования в этой области были в действительности несколько у́же, чем описано выше, ибо они применялись скорее к частн-

цам системы, чем к независимым системам. В дальнейшем статистические исследования были распространены на фазы (или состояния по конфигурации и скорости), сменяющие одна другую в данной системе с течением времени. Явное рассмотрение большого числа систем, их распределения по фазам и постоянства или изменения этого распределения с течением времени впервые встречается, вероятно, в статье Больцмана «Zusammenhang zwischen den Sätzen über das Verhalten mehratomiger Gasmoleküle mit Jakobi's Prinzip des letzten Multiplikators» (1871).

Но, несмотря на то, что статистическая механика исторически обязана своим возникновением исследованиям в области термодинамики, она, очевидно, в высокой мере заслуживает независимого развития как в силу элегантности и простоты ее принципов, так и потому, что она приводит к новым результатам и проливает новый свет на старые истины в областях, совершенно чуждых термодинамике. Кроме того, самостоятельное построение этой отрасли механики, повидимому, предоставляет наилучшую основу для изучения рациональной термодинамики и молекулярной механики.

Законы термодинамики, определенные эмпирически, выражают приблизительное и вероятное поведение систем, состоящих из большого числа частиц или, точнее, они выражают законы механики подобных систем так, как они представляются существам, не обладающим достаточной тонкостью восприятия для того, чтобы оценивать величины порядка тех, которые относятся к отдельным частицам, и не могущим повторять свои опыты настолько часто, чтобы получить какие бы то ни было результаты, кроме наиболее вероятных. Законы статистической механики применимы к консервативным системам с любым числом степеней свободы и являются точными. Это не значит, что эти законы труднее установить, нежели приближенные законы для систем с очень большим числом степеней свободы или для специальных классов таких систем. Скорее верно обратное, так как наше внимание не отвлекается от того, что существенно обусловлено особенностями рассматриваемой системы, и мы не вынуждены удовлетвориться предположением, что эффект величин и обстоятельств, которыми мы пренебрегли, в полученном результате можно будет также не принимать во внимание. Законы термодинамики легко могут быть получены из принципов статистической механики, неполным выражением которых они являются, но сами они являются, пожалуй, несколько слепым проводником в наших поисках этих законов. В этом, вероятно, главная причина медленности развития рациональной термодинамики, контрастирующей с быстрым выводом следствий из ее эмпирических законов. К этому необ-

ходимо прибавить, что рациональная основа термодинамики относилась к отрасли механики, основные понятия, принципы и характерные операции которой были равно непривычны исследователям, работавшим в области механики.

Мы можем, следовательно, быть достаточно уверенными, что ничто так не способствует ясному пониманию связи термодинамики с рациональной механикой и истолкованию наблюдаемых явлений с точки зрения молекулярного строения тел, как изучение основных понятий и принципов того отдела механики, которому термодинамика особенно родственна.

Более того, мы избегаем серьезнейших затруднений, когда, отказываясь от попытки очертить гипотезу о строении материальных тел, мы пользуемся статистическими исследованиями как отраслью рациональной механики. В настоящей стадии развития науки едва ли возможно дать динамическую теорию молекулярного действия, охватывающую явления термодинамики, излучения и электрические явления, сопутствующие соединению атомов. Однако, всякая теория, которая не принимает во внимание всех этих явлений, очевидно, является неполноценной. Даже если мы ограничим наше внимание явно термодинамическими явлениями, мы не избегнем затруднений в таком простом вопросе, как число степеней свободы двуатомного газа. Хорошо известно, что хотя теория приписывает каждой молекуле газа шесть степеней свободы, наши опыты с теплоемкостью приводят к учету не более чем пяти степеней. Конечно, тот, кто основывает свою работу на гипотезах, касающихся строения материи, стоит на ненадежном фундаменте.

Затруднения этого рода удержали автора от попыток объяснения тайн природы и заставили его удовлетвориться более скромной задачей вывода некоторых более очевидных положений, относящихся к статистической отрасли механики. При этом здесь уже не может быть ошибки с точки зрения согласия гипотез с фактами природы, ибо в этом отношении ничего и не предполагается. Единственной ошибкой, в которую можно впасть, является недостаточное согласие между предпосылками и выводами, а этого, при некоторой осторожности, можно надеяться в основном избежать.

Предметом настоящей книги являются в значительной мере результаты, полученные упомянутыми выше исследователями, хотя точка зрения и расположение материала могут быть отличными. Эти результаты, предлагаемые нами читателю один за другим в порядке их открытия, в их первоначальном изложении по необходимости не были расположены наиболее логичным образом.

В первой главе мы рассматриваем упомянутую уже общую проблему и находим соотношение, которое может быть названо

основным уравнением статистической механики. Частный случай этого уравнения дает условие статистического равновесия, т. е. условие, которому должно удовлетворять распределение систем по фазам для того, чтобы распределение было постоянным. В общем случае основное уравнение допускает интегрирование, в результате которого мы получаем принцип, который, в зависимости от точки зрения, с какой он рассматривается, можно выражать различно — как принцип сохранения фазовой плотности, фазового объема или вероятности фазы.

Во второй главе мы применяем этот принцип сохранения вероятности фазы к теории ошибок вычисленных фаз системы, когда определение произвольных постоянных интегральных уравнений *) является сомнительным. В этом приложении мы не выходим из пределов обычных приближений. Другими словами, мы сочетаем принцип сохранения вероятности фазы, являющийся точным, с теми приближенными соотношениями, которые обычно принимаются в «теории ошибок».

В третьей главе мы применяем принцип сохранения фазового объема к интегрированию дифференциальных уравнений движения. Таким образом, как показал Больцман, мы получаем «последний множитель» Якоби.

В четвертой и последующих главах мы возвращаемся к рассмотрению статистического равновесия и сосредоточиваем наше внимание на консервативных системах. Мы рассматриваем в особенности ансамбли систем, в которых показатель (или логарифм) вероятности фазы является линейной функцией энергии. Это распределение, благодаря его особенному значению в теории статистического равновесия, я решился назвать *каноническим*, а делитель энергии — *модулем* распределения. Модули ансамблей имеют свойства, аналогичные температуре, в силу того, что равенство модулей является условием равновесия по отношению к обмену энергии, когда такой обмен является возможным.

Мы находим дифференциальное уравнение, относящееся к средним значениям по ансамблю и идентичное по форме с основным дифференциальным уравнением термодинамики, причем средний показатель вероятности фазы с обратным знаком соответствует энтропии и модуль — температуре.

Для среднего квадрата флюктуаций энергии мы находим выражение, исчезающе малое по сравнению с квадратом средней энергии, когда число степеней свободы неопределенно возрастает. Ансамбль систем, в котором число степеней свободы того же порядка, что и число молекул в телах, с которыми мы

*) Гиббс употребляет термин «интегральные уравнения» вместо общепринятого сейчас термина «интегралы уравнения». (*Прим. пер.*)

экспериментируем, при каноническом распределении покажется человеческому наблюдению ансамблем систем, обладающих одинаковой энергией.

При дальнейшем развитии темы мы встречаемся и с другими величинами, которые при очень большом числе степеней свободы в основном совпадают с модулем и с средним показателем вероятности канонического ансамбля, взятым с обратным знаком, и которые, следовательно, также можно считать соответствующими температуре и энтропии. Однако, если число степеней свободы не очень велико, то соответствие является неполным и введение этих величин не имеет никаких оснований кроме того, что они могут считаться более простыми по определению, нежели величины, упомянутые выше. В главе XIV это исследование термодинамических аналогий развивается несколько подробнее.

Наконец, в главе XV предыдущие результаты подвергаются некоторому видоизменению, необходимому, когда мы рассматриваем системы, состоящие из совершенно подобных частиц или даже из частиц нескольких родов, если только все частицы каждого рода совершенно подобны друг другу, и когда одним из подлежащих рассмотрению изменений является изменение чисел частиц различных родов, содержащихся в системе. Это предположение естественно было бы ввести раньше, если бы нашей целью являлось просто выражение законов природы. Нам показалось, однако, желательным четко отделить чисто термодинамические законы от тех их специальных модификаций, которые относятся скорее к теории свойств вещества.

*Дж. В. Г.*

Нью-Хэвен, декабрь 1901

ГЛАВА I

# ОБЩИЕ ПОНЯТИЯ. ПРИНЦИП СОХРАНЕНИЯ ФАЗОВОГО ОБЪЕМА

Мы будем пользоваться гамильтоновой формой уравнений движения системы с $n$ степенями свободы, обозначив через $q_1, \ldots, q_n$ (обобщенные) координаты, через $\dot{q}_1, \ldots, \dot{q}_n$ (обобщенные) скорости и через

$$F_1\,dq_1 + F_2\,dq_2 + \ldots + F_n\,dq_n \tag{1}$$

работу сил. Назовем величины $F_1, \ldots, F_n$ (обобщенными) силами, а величины $p_1, \ldots, p_n$, определенные уравнениями

$$p_1 = \frac{\partial \varepsilon_p}{\partial \dot{q}_1}, \qquad p_2 = \frac{\partial \varepsilon_p}{\partial \dot{q}_2}, \ldots, \tag{2}$$

где $\varepsilon_p$ обоаначает кинетическую энергию системы, назовем (обобщенными) импульсами. Кинетическая энергия рассматривается здесь как функция скоростей и координат. Мы будем обычно рассматривать ее как функцию импульсов и координат*) и поэтому обозначаем ее через $\varepsilon_p$. Это не будет мешать нам употреблять в случае необходимости и такие формулы, как (2), в которой достаточно ясно, что кинетическая энергия рассматривается как функция $\dot{q}$ и $q$. Однако, в выражениях, подобных $\frac{\partial \varepsilon_p}{\partial q_1}$, где знаменатель не позволяет решить вопрос, кинетическая энергия всегда рассматривается при дифференцировании как функция $p$ и $q$. Таким образом,

$$\dot{q}_1 = \frac{\partial \varepsilon_p}{\partial q_1}, \quad \dot{p}_1 = -\frac{\partial \varepsilon_p}{\partial q_1} + F_1, \ldots \tag{3}$$

*) Употребление в качестве независимых переменных импульсов вместо скоростей характерно для метода Гамильтона и сообщает его уравнениям движения особенно простой вид. Мы увидим, что основные понятия статистической механики определяются наиболее просто и выражаются в наиболее простой форме, если пользоваться для описания состояния системы импульсами наряду с координатами.

Эти уравнения справедливы для любых сил. Если силы консервативны, другими словами, если выражение (1) является точным дифференциалом, то мы можем положить

$$F_1 = -\frac{\partial \varepsilon_q}{\partial q_1}, \qquad F_2 = -\frac{\partial \varepsilon_q}{\partial q_2}, \ldots, \tag{4}$$

где $\varepsilon_q$ — функция координат, которую мы назовем потенциальной энергией системы. Если мы обозначим полную энергию через $\varepsilon$, то

$$\varepsilon = \varepsilon_p + \varepsilon_q, \tag{5}$$

и уравнения (3) могут быть написаны в виде

$$\dot{q}_1 = \frac{\partial \varepsilon}{\partial p_1}, \quad \dot{p}_1 = -\frac{\partial \varepsilon}{\partial q_1} \ldots \tag{6}$$

Потенциальная энергия $\varepsilon_q$ может зависеть, кроме координат $q_1, \ldots, q_n$, еще и от других переменных. Часто мы будем допускать зависимость от координат внешних тел, которые мы обозначим через $a_1, a_2, \ldots$ Тогда мы получим полное выражение дифференциала потенциальной энергии*) в виде

$$d\varepsilon_q = -F_1\, dq_1 - \ldots - F_n\, dq_n - A_1\, da_1 - A_2\, da_2 - \ldots \tag{7}$$

где $A_1, A_2, \ldots$ представляют собой силы (в обобщенном смысле), с которыми система воздействует на внешние тела. Для полной энергии $\varepsilon$ мы получим

$$d\varepsilon = \dot{q}_1\, dp_1 + \ldots + \dot{q}_n\, dp_n - \dot{p}_1 dq_1 - \ldots \\ \ldots - \dot{p}_n dq_n - A_1 da_1 - A_2 da_2 - \ldots \tag{8}$$

Необходимо заметить, что кинетическая энергия $\varepsilon_p$ в наиболее общем случае является квадратичной функцией $p$ (или $\dot{q}$), содержащей также и $q$, но не $a$; что потенциальная энергия, когда она существует, является функцией $q$ и $a$ и что полная энергия, когда она существует, является функцией от $p$ (или $\dot{q}$), $q$ и $a$. В выражениях, подобных $\frac{\partial \varepsilon}{\partial q_1}$, в качестве независимых переменных берутся $p$, а не $\dot{q}$, как это уже было установлено для кинетической энергии.

Представим себе большое число независимых систем, тождественных по природе, но различных по фазе, т. е. по кон-

*) Заметим, что хотя мы и называем $\varepsilon_q$ потенциальной энергией рассматриваемой системы, в действительности она определяется таким образом, что включает также энергию, которую можно назвать взаимной энергией системы и внешних тел.

фигурациям и скоростям. Силы предполагаются определенными для каждой системы по одному и тому же закону и являются функциями только координат системы $q_1, \ldots, q_n$ или, кроме того, еще координат $a_1, a_2, \ldots$ тех или иных внешних тел, причем необязательно, чтобы они могли быть выведены из силовой функции. Внешние координаты $a_1, a_2, \ldots$ могут изменяться со временем, однако для любого заданного момента они имеют фиксированные значения. Этим они отличаются от внутренних координат $q_1, \ldots, q_n$, которые для одного и того же момента имеют различные значения в различных рассматриваемых системах.

Рассмотрим, в частности, некоторое число систем, фазы которых в какой-либо заданный момент заключаются между некоторыми пределами, а именно, для которых

$$\left.\begin{array}{ll} p_1' < p_1 < p_1'', & q_1' < q_1 < q_1'', \\ p_2' < p_2 < p_2'', & q_2' < q_2 < q_2'', \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots & \\ p_n' < p_n < p_n'', & q_n' < q_n < q_n'', \end{array}\right\}, \tag{9}$$

где буквами со штрихом обозначены постоянные. Допустим, что разности $p_1'' - p_1', q_1'' - q_1', \ldots$ бесконечно малы и что системы распределены по фазам непрерывно*), так что число систем, имеющих фазы в указанных пределах, можно представить в виде

$$D(p_1'' - p_1') \ldots (p_n'' - p_n')(q_1'' - q_1') \ldots (q_n'' - q_n'), \tag{10}$$

или, короче,

$$D\, dp_1 \ldots dp_n\, dq_1 \ldots dq_n, \tag{11}$$

где $D$ — функция $p$, $q$ и, вообще говоря, также $t$, поскольку с течением времени вместе с изменением фаз отдельных систем и распределение ансамбля по фазам вообще подвергается изменению. В специальных случаях распределение по фазам остается неизменным. Это случаи *статистического равновесия*.

Если мы будем рассматривать совокупность всех возможных фаз как некоторое $2n$-мерное пространство, то мы можем рассматривать произведение дифференциалов в (11) как выра-

*) Строго говоря, конечное число систем не может быть распределено непрерывно по фазам. Однако, увеличивая до бесконечности число систем, мы можем приблизиться к непрерывному закону распределения, подобному описанному здесь. Чтобы избежать утомительного многоречия, способ выражения, подобный принятому выше, хотя бы и страдающий неточностью, является дозволительным, если смысл, в котором он употребляется, достаточно ясен.

жение для элемента объема этого пространства, а $D$ — как плотность систем в этом элементе. Мы назовем произведение

$$dp_1 \dots dp_n\, dq_1 \dots dq_n \tag{12}$$

*элементом фазового пространства* и $D$ — *фазовой плотностью* систем.

Очевидно, что изменения плотности систем, происходящие в любом заданном элементе фазового пространства, зависят от динамической природы систем и их распределения по фазам в рассматриваемое время.

Динамическая природа консервативных систем, с которыми мы будем, главным образом, иметь дело, вполне определяется функцией, выражающей энергию $\varepsilon$ через $p$, $q$ и $a$ (функция эта предполагается одинаковой для всех систем); в более общем случае, рассматриваемом нами, динамическая природа систем определена функциями, выражающими кинетическую энергию $\varepsilon_p$ через $p$ и $q$ и силы через $q$ и $a$. Распределение по фазам выражается для какого-либо момента заданием $D$ в виде функций $p$ и $q$. Чтобы найти значение $\frac{dD}{dt}$ для заданного элемента фазового пространства, мы заметим, что число систем внутри данных границ может изменяться только в результате прохождения систем через данные границы, что может быть осуществлено $4n$ различными способами, а именно, переходом $p_1$ какой-либо системы через границу $p_1'$ или границу $p_1''$, или переходом $q_1$ какой-либо системы через границу $q_1'$ или границу $q_1''$ и т. д. Рассмотрим эти случаи по отдельности.

Рассмотрим, во-первых, несколько систем, входящих за время $dt$ в данный элемент или выходящих из него в результате прохождения $p_1$ через границу $p_1'$. Удобно и, очевидно, допустимо предположить $dt$ столь малым, чтобы величины $\dot{p}_1\, dt$, $\dot{q}_1\, dt$ и т. д., которые представляют собой приращения $p_1$, $q_1$ и т. д. за время $dt$, были бесконечно малы в сравнении с бесконечно малыми разностями $p_1'' - p_1'$, $q_1'' - q_1'$ и т. д., определяющими размер фазового элемента. Системы, для которых $p_1$ за время $dt$ проходит через границу $p_1'$, это те, для которых в начале этого интервала значение $p_1$ лежит между $p_1'$ и $p_1' - \dot{p}_1 dt$, как легко убедиться, рассматривая отдельно случаи, в которых $\dot{p}_1$ положительно и отрицательно. Те системы, для которых $p_1$ лежит между этими границами, а другие $p$ и $q$ лежат в границах (9), будут входить или выходить из рассматриваемого элемента, смотря по тому, будет ли $\dot{p}$ положительным или отрицательным, если, конечно, они не пересекают в течение этого же промежутка времени какой-либо другой

границы из приведенных в (9). Но число систем, которые проходят через любую пару этих границ, представляется выражением, содержащим в качестве множителя квадрат $dt$, и, очевидно, при достаточно малом $dt$ может не приниматься во внимание по сравнению с числом, которое мы желаем вычислить и которое получается (при пренебрежении членами, содержащими $dt^2$) подстановкой $\dot{p}_1 dt$ вместо $p_1'' - p_2'$ в (10) или вместо $dp_1$ в (11).

Выражение

$$D\dot{p}_1 dt\, dp_2 \ldots dp_n dq_1 \ldots dq_n \tag{13}$$

будет поэтому представлять, в зависимости от того, положительно оно или отрицательно, возрастание или убывание числа систем внутри данных границ, обязанное прохождению систем через границу $p_1'$. Подобное же выражение, в котором, однако, $D$ и $\dot{p}$ имеют несколько отличные значения (поскольку они определяются в этом случае для $p_1''$, а не для $p_1'$), представит возрастание или уменьшение числа систем при прохождении через границу $p_1''$. Разность обоих выражений, или

$$\frac{\partial (D\dot{p}_1)}{\partial p_1} dp_1 \ldots dp_n dq_1 \ldots dq_n dt, \tag{14}$$

представляет алгебраически уменьшение числа систем внутри данных границ, обусловленное прохождением систем через границы $p_1'$ и $p_1''$.

Уменьшение числа систем внутри наших границ, обусловленное прохождением систем через границы $q'$ и $q_1''$, можно получить тем же способом. Это дает

$$\left(\frac{\partial (D\dot{p}_1)}{\partial p_1} + \frac{\partial (Dq_1)}{\partial q_1}\right) dp_1 \ldots dp_n dq_1 \ldots dq_n dt \tag{15}$$

для уменьшения, обусловленного прохождением четырех границ $p_1'$, $p_1''$, $q_1'$, $q_1''$. Но так как уравнения движения (3) дают

$$\frac{\partial \dot{p}_1}{\partial p_1} + \frac{\partial \dot{q}_1}{\partial q_1} = 0, \tag{16}$$

то выражение (15) приводится к виду

$$\left(\frac{\partial D}{\partial p_1}\dot{p}_1 + \frac{\partial D}{\partial q_1}\dot{q}_1\right) dp_1 \ldots dp_n dq_1 \ldots dq_n dt. \tag{17}$$

Если мы поставим перед выражением (17) знак $\sum$ для обозначения суммирования по индексам $1, \ldots, n$, то мы получим

полную убыль числа систем внутри данных границ за время $dt$ Оно имеет вид

$$\sum\left(\frac{\partial D}{\partial p_1}\dot{p}_1+\frac{\partial D}{\partial q_1}\dot{q}_1\right)dp_1\ldots dp_n\,dq_1\ldots dq_n\,dt= \\ =-dD\,dp_1\ldots dp_n dq_1\ldots dq_n, \qquad (18)$$

или

$$\left(\frac{dD}{dt}\right)_{p,\,q}=-\sum\left(\frac{\partial D}{\partial p_1}\dot{p}_1+\frac{\partial D}{\partial q_1}\dot{q}_1\right), \qquad (19)$$

где индекс при производной указывает, что все $p$ и $q$ рассматриваются при дифференцировании как постоянные. Условие статистического равновесия, следовательно, имеет вид

$$\sum\left(\frac{\partial D}{\partial p_1}\dot{p}_1+\frac{\partial D}{\partial q_1}\dot{q}_1\right)=0. \qquad (20)$$

Если в какой-либо момент это условие выполнено для всех значений $p$ и $q$, то $\left(\frac{dD}{dt}\right)_{p,\,q}$ исчезает, и, следовательно, условие остается справедливым и распределение по фазам сохраняется постольку, поскольку остаются постоянными внешние координаты. Однако, статистическое равновесие, вообще говоря, будет нарушаться при изменении значений внешних координат, так как последнее сопровождается изменением значений $\dot{p}$, определенных уравнениями (3), и, следовательно, нарушением соотношения, выраженного последним уравнением. Если мы напишем уравнение (19) в виде

$$\left(\frac{dD}{at}\right)_{p,\,q}dt+\sum\left(\frac{\partial D}{\partial p_1}\dot{p}_1\,dt+\frac{\partial D}{\partial q_1}q_1\,dt\right)=0, \qquad (21)$$

то мы увидим, что оно выражает теорему замечательной простоты. Поскольку $D$ является функцией $t$, $p_1, \ldots, p_n$, $q_1, \ldots, q_n$, то ее полный дифференциал состоит из частей, обусловленных изменениями всех этих величин. Далее, первый член уравнения представляет собой приращение $D$, обусловленное приращением $t$ (при постоянных $p$ и $q$), а остальная часть первого члена представляет собой приращение $D$, обусловленное приращениями $p$ и $q$, выраженными через $\dot{p}_1 dt$, $\dot{q}_1 dt$, ... Но это — как раз те приращения, которые $p$ и $q$ получают при движении системы в течение времени $dt$. Все выражение в целом представляет собой полное приращение $D$ для изменяющейся фазы движущейся системы. Мы получаем, следовательно, теорему:

*Для ансамбля механических систем, тождественных по природе и подверженных влиянию сил, определенных тождественными законами, но распределенных по фазам любым непрерывным образом, фазовая плотность постоянна во времени для изменяющихся фаз движущейся системы при условии,*

*что силы системы либо являются функциями только ее координат, либо же зависят еще и от времени*).*

Эту теорему можно назвать *принципом сохранения фазовой плотности*, который можно написать также в виде

$$\left(\frac{dD}{dt}\right)_{a,\ldots,h} = 0, \tag{22}$$

где $a, \ldots, h$ представляют собой произвольные постоянные интегралов уравнений движения и написаны в качестве индексов при производной, чтобы отметить, что они должны рассматриваться при дифференцировании как постоянные.

Мы можем дать этому принципу, несколько иное выражение. Назовем значение интеграла

$$\int \ldots \int dp_1 \ldots dp_n\, dq_1 \ldots dq_n, \tag{23}$$

взятого в любых границах, *фазовым объемом* внутри этих границ.

*Если фазы, ограничивающие фазовый объем, изменяются с течением времени согласно динамическим законам системы, находящейся под действием сил, которые являются функциями либо только координат, либо координат и времени, то величина ограниченного таким образом фазового объема остается постоянной.* В этой форме наш принцип можно назвать *принципом сохранения фазового объема*. В известном смысле это положение можно рассматривать как простейшее выражение нашего принципа, так как в нем нет явного указания на ансамбль систем.

Поскольку любой фазовый объем можно подразделить на бесконечно малые части, то достаточно будет доказать наш принцип для бесконечно малого объема. Число систем ансамбля, заключенных в данном фазовом объеме, дается интегралом

$$\int \ldots \int D\, dp_1 \ldots dp_n\, dq_1 \ldots dq_n.$$

Если объем бесконечно мал, то мы можем считать $D$ постоянным во всем объеме и написать для числа систем

$$D \int \ldots \int dp_1 \ldots dp_n\, dq_1 \ldots dq_n.$$

---

*) Условие, что силы $F_1, \ldots, F_n$ являются функциями $q_1, \ldots, q_n$ и $a_1, a_2, \ldots$, причем последние зависят от времени, аналитически эквивалентно условию, что $F_1, \ldots, F_n$ являются функциями $q_1, \ldots, q_n$ и времени. Явное введение внешних координат $a_1, a_2, \ldots$ сделано на предыдущих страницах по той причине, что в дальнейшем нам потребуется рассмотреть эти координаты и связанные с ними силы $A_1, A_2, \ldots$, представляющие действия системы на внешние тела.

Величина этого выражения должна быть постоянной во времени, так как ни одна система не предполагается возникающей или исчезающей и ни одна не проходит через границы, поскольку движение границ тождественно с движением систем. Но мы видели, что $D$ постоянно во времени и, таким образом, интеграл

$$\int \ldots \int dp_1 \ldots dp_n\, dq_1 \ldots dq_n,$$

который мы назвали фазовым объемом, также постоянен во времени *).

Поскольку система координат, употреблявшаяся в предыдущих рассуждениях, совершенно произвольна, значения координат, относящиеся к какой-либо определенной конфигурации и непосредственно соседним с ней, не накладывают никаких ограничений на значения, относящиеся к другим конфигурациям. Из того факта, что величина, которую мы назвали фазовой плотностью, постоянна во времени для любой данной системы, следует, что ее значение независимо от координат, использованных для ее вычисления. В самом деле, пусть для одного и того же момента времени и одной и той же фазы $D_1$ — фазовая плотность, вычисленная в одной и $D_2'$ — в другой системе координат. Система, которая обладает в этот момент этой фазой, будет иметь в другое время другую фазу. Пусть плотность, вычисленная для этой второй фазы и второго момента в третьей координатной системе есть $D_3''$. Мы можем

---

*) Если мы будем считать фазу представленной точкой в $2n$-мерном пространстве, то изменения, происходящие со временем в нашем ансамбле систем, будут представлены в подобном пространстве некоторым потоком. Этот поток постоянен, поскольку внешние координаты не подвергаются изменению. В любом случае этот поток удовлетворяет закону, который в своих различных формулировках аналогичен гидродинамическому закону, выражаемому словами *сохранение объемов* или *сохранение плотности в окрестности движущейся точки* или уравнением

$$\frac{\partial \dot{x}}{\partial x} + \frac{\partial \dot{y}}{\partial y} + \frac{\partial \dot{z}}{\partial z} = 0.$$

Аналог этого уравнения в статистической механике, именно, уравнение

$$\frac{\partial \dot{p}_1}{\partial p_1} + \frac{\partial \dot{q}_1}{\partial q_1} + \frac{\partial \dot{p}_2}{\partial p_2} + \frac{\partial \dot{q}_2}{\partial q_2} + \ldots = 0,$$

выводится непосредственно из уравнений (3) или (6) и может быть приведено к теоремам, подобным формулированным выше, если даже не считать, что оно делает эти теоремы интуитивно очевидными. Несколько длинные доказательства, приведенные выше, должны все же по меньшей мере способствовать уточнению употребляемых понятий и облегчению их употребления.

теперь вообразить себе систему координат, совпадающую с первой координатной системой в первой конфигурации и вблизи нее и с третьей системой во второй конфигурации и вблизи нее. Это дает $D_1' = D_3''$. Далее, мы можем вообразить себе систему координат, которая в первой конфигурации и вблизи нее совпадает со второй системой координат, а во второй конфигурации и вблизи нее — с третьей координатной системой. Это дает $D_2' = D_3''$. Следовательно, $D_1' = D_2'$.

Отсюда следует или может быть доказано тем же способом, что величина фазового объема не зависит от системы координат, употребляемой для его вычисления. Это можно легко проверить непосредственно. Если $q_1, \ldots, q_n, Q_1, \ldots, Q_n$ — две координатные системы и $p_1, \ldots, p_n, P_1, \ldots, P_n$ — соответствующие импульсы, то мы должны доказать, что

$$\int \ldots \int dp_1 \ldots dp_n\, dq_1 \ldots dq_n = \int \ldots \int dP_1 \ldots dP_n\, dQ_1 \ldots dQ_n, \tag{24}$$

если кратные интегралы берутся в границах, относящихся к одним и тем же фазам. А это станет очевидным из принципа, по которому мы преобразуем переменные в кратном интеграле, если мы докажем, что

$$\frac{\partial (P_1, \ldots, P_n, Q_1, \ldots, Q_n)}{\partial (p_1, \ldots, p_n, q_1, \ldots, q_n)} = 1, \tag{25}$$

где левая часть уравнения представляет собой якобиан, или функциональный определитель. Поскольку все его элементы вида $\frac{\partial Q}{\partial p}$ равны нулю, определитель сводится к произведению двух других, и мы должны доказать, что

$$\frac{\partial (P_1, \ldots, P_n)}{\partial (p_1, \ldots, p_n)} \frac{\partial (Q_1, \ldots, Q_n)}{\partial (q_1, \ldots, q_n)} = 1. \tag{26}$$

Мы можем преобразовать каждый элемент первого из этих определителей следующим образом. По уравнениям (2) и (3) и ввиду того, что $\dot{Q}$ выражаются линейными функциями $\dot{q}$ и, следовательно, $p$ с коэффициентами, содержащими $q$, так что производные вида $\frac{\partial \dot{Q}_r}{\partial p_y}$ являются функциями одних только $q$, мы получим *)

*) Форма уравнения

$$\frac{\partial}{\partial p_y} \frac{\partial \varepsilon_p}{\partial \dot{Q}_x} = \frac{\partial}{\partial \dot{Q}_x} \frac{\partial \varepsilon_p}{\partial p_y}$$

$$\frac{\partial P_x}{\partial p_y}=\frac{\partial}{\partial p_y}\left(\frac{\partial \varepsilon_p}{\partial \dot{Q}_x}\right)=\sum_{r=1}^{r=n}\left(\frac{\partial^2 \varepsilon_p}{\partial \dot{Q}_r\,\partial \dot{Q}_x}\frac{\partial \dot{Q}_r}{\partial p_y}\right)=$$

$$=\frac{\partial}{\partial \dot{Q}_x}\sum_{r=1}^{r=n}\left(\frac{\partial \varepsilon_p}{\partial \dot{Q}_r}\frac{\partial \dot{Q}_r}{\partial p_y}\right)=\frac{\partial}{\partial \dot{Q}_x}\frac{\partial \varepsilon_p}{\partial p_y}=\frac{\partial \dot{q}_y}{\partial \dot{Q}_x}. \qquad (27)$$

Но так как

$$\dot{q}_y=\sum_{r=1}^{r=n}\left(\frac{\partial q_y}{\partial Q_r}\dot{Q}_r\right),$$

то

$$\frac{\partial \dot{q}_y}{\partial \dot{Q}_x}=\frac{\partial q_y}{\partial Q_x}. \qquad (28)$$

Следовательно,

$$\frac{\partial (P_1,\ldots,P_n)}{\partial (p_1,\ldots,p_n)}=\frac{\partial (\dot{q}_1,\ldots,\dot{q}_n)}{\partial (\dot{Q}_1,\ldots,\dot{Q}_n)}=\frac{\partial (q_1,\ldots,q_n)}{\partial (Q_1,\ldots,Q_n)}, \qquad (29)$$

Уравнение, которое нужно доказать, сводится, таким образом, к

$$\frac{\partial (q_1,\ldots,q_n)}{\partial (Q_1,\ldots,Q_n)}\cdot\frac{\partial (Q_1,\ldots,Q_n)}{\partial (q_1\ldots,q_n)}=1, \qquad (30)$$

которое легко проверить по обыкновенному закону умножения определителей.

Численное значение фазового объема будет, однако, зависеть от единиц, в которых мы измеряем энергию и время, ибо произведение вида $dp\,dq$ имеет размерность энергии, умноженной на время, как это явствует из уравнения (2), определяющего импульсы. Отсюда фазовый объем обладает размерностью $n$-ой степени произведения энергии на время. Другими словами, он обладает размерностью $n$-ой степени *действия* в том смысле, в каком этот термин употребляется в «*принципе наименьшего действия*».

Если мы отметим штрихами значения импульсов и координат, относящиеся к моменту $t'$, нештрихованные же буквы отнесем к моменту $t$, то принцип сохранения фазового объема можно написать в виде

$$\int\cdots\int dp_1\cdots dp_n\,dq_1\cdots dq_n=$$

$$=\int\cdots\int dp_1'\cdots dp_n'\,dq_1'\cdots dq_n', \qquad (31)$$

в (27) напоминает фундаментальное тождество дифференциального исчисления, относящееся к порядку дифференцирования по независимым переменным. Но следует заметить, что здесь переменные $\dot{Q}_x$ и $p_y$ не независимы и что доказательство зависит от *линейности* соотношения между $\dot{Q}$ и $p$.

или, короче,

$$\int \cdots \int dp_1 \cdots dq_n = \int \cdots \int dp_1' \cdots dq_n', \tag{32}$$

причем граничными фазами являются те, которые принадлежат в моменты $t$ и $t'$ одним и тем же системам. Однако, для таких границ мы имеем тождественно

$$\int \cdots \int dp_1 \cdots dq_n = \int \cdots \int \frac{\partial (p_1 \ldots q_n)}{\partial (p_1' \ldots q_n')} dp_1' \cdots dq_n'.$$

Отсюда принцип сохранения фазового объема можно выразить в виде

$$\frac{\partial (p_1, \ldots, q_n)}{\partial (p_1', \ldots, q_n')} = 1. \tag{33}$$

Это уравнение легко доказать непосредственно. В самом деле, мы имеем тождественно

$$\frac{\partial (p_1, \ldots, q_n)}{\partial (p_1', \ldots, q_n'')} = \frac{\partial (p_1, \ldots, q_n)}{\partial (p_1'', \ldots, q_n'')} \frac{\partial (p_1'', \ldots, q_n'')}{\partial (p_1', \ldots, q_n')},$$

где двойные штрихи отмечают значения импульсов и координат для момента $t''$. Если мы изменяем $t$, тогда как $t'$ и $t''$ остаются постоянными, то

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial (p_1, \ldots, q_n)}{\partial (p_1', \ldots, q_n')} = \frac{\partial (p_1'', \ldots, q_n'')}{\partial (p_1', \ldots, q_n')} \frac{d}{dt} \frac{\partial (p_1, \ldots, q_n)}{\partial (p_1'', \ldots, q_n'')}. \tag{34}$$

Далее, поскольку момент $t''$ совершенно произволен, ничто не мешает нам сделать $t''$ тождественным с $t$ в рассматриваемый момент. Тогда в определителе

$$\frac{\partial (p_1, \ldots, q_n)}{\partial (p_1'', \ldots, q_n'')}$$

все члены, расположенные по главной диагонали, будут равны единице, остальные же будут равны нулю. Поскольку каждый член определителя, исключая произведение элементов главной диагонали, содержит два множителя, равных нулю, то дифференциал определителя сводится к дифференциалу этого произведения, т. е. к сумме дифференциалов этих элементов. Это дает уравнение

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial (p_1, \ldots, q_n)}{\partial (p_1'', \ldots, q_n'')} = \frac{\partial \dot{p}_1}{\partial p_1''} + \cdots + \frac{\partial \dot{p}_n}{\partial p_n''} + \frac{\partial \dot{q}_1}{\partial q_1''} + \cdots + \frac{\partial \dot{q}_n}{\partial q_n''}.$$

Но, поскольку $t = t'$, двойные штрихи во втором члене уравнения можно, очевидно, отбросить. Это дает, в силу соотношений, подобных (16),

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial (p_1, \ldots, q_n)}{\partial (p_1'', \ldots, q_n'')} = 0,$$

что после подстановки в (34) дает

$$\frac{d}{dt}\frac{\partial(p_1, \ldots, q_n)}{\partial(p_1', \ldots, q_n')} = 0.$$

Определитель в этом уравнении является, таким образом, константой, значение которой может быть определено в момент, для которого $t = t'$, когда она, очевидно, равна единице. Уравнение (33), таким образом, доказано.

Далее, если мы обозначим через $a, \ldots, h$ систему $2n$ произвольных постоянных в интеграле уравнений движения, то $p_1, q_1, \ldots$ будут функциями $a, \ldots, h$ и $t$, и мы можем написать выражение фазового объема в форме

$$\int \ldots \int \frac{\partial(p_1, \ldots, q_n)}{\partial(a, \ldots, h)}\, da \ldots dh. \tag{35}$$

Если мы предположим, что границы задаются значениями $a, \ldots, h$, то система, находящаяся первоначально в границах, останется и в дальнейшем в границах. Принцип сохранения фазового объема требует, чтобы объем, ограниченный таким образом, имел постоянное значение. Из этого следует, что определитель под знаком интеграла должен быть постоянным, что можно написать так:

$$\frac{d}{dt}\frac{\partial(p_1, \ldots, q_n)}{\partial(a, \ldots, h)} = 0. \tag{36}$$

Это уравнение, которое можно рассматривать как выражение принципа сохранения фазового объема, может быть выведено непосредственно из тождества

$$\frac{\partial(p_1, \ldots, q_n)}{\partial(a, \ldots, h)} = \frac{\partial(p_1, \ldots, q_n)}{\partial(p_1', \ldots, q_n')}\frac{\partial(p_1', \ldots, q_n')}{\partial(a, \ldots, h)}$$

в совокупности с уравнением (33).

Поскольку координаты и импульсы являются функциями $a, \ldots, h$ и $t$, определитель в (36) должен быть функцией тех же переменных и так как он не изменяется во времени, он должен быть функцией только $a, \ldots, h$. Таким образом,

$$\frac{\partial(p_1, \ldots, q_n)}{\partial(a, \ldots, h)} = f(a, \ldots, h). \tag{37}$$

Нас будет интересовать по преимуществу не абсолютное, а относительное число систем, заключенных внутри тех или иных границ. В самом деле, рассуждения, подобные предыдущим, применимы в точности лишь к относительным числам, так как по самому существу наших рассуждений число систем в самых маленьких из рассматриваемых нами пространственных элементов весьма велико. Это, очевидно, несовместимо

с конечным значением общего числа систем или фазовой плотности. Но если значение $D$ бесконечно, то мы не можем говорить о каком-либо определенном числе систем внутри каких-либо конечных границ, так как все такие числа будут бесконечными. Однако, отношения между этими бесконечными числами могут быть вполне определенными. Если мы обозначим через $N$ полное число систем и положим

$$P=\frac{D}{N}, \tag{38}$$

то $P$ может оставаться конечным при бесконечных $N$ и $D$. Интеграл

$$\int \cdots \int P dp_1 \ldots dq_n, \tag{39}$$

взятый в любых границах, должен, очевидно, выражать отношение числа систем, заключенных внутри этих границ, к полному числу систем. Это отношение — то же самое, что *вероятность* того, что произвольная система ансамбля (т. е. такая, о которой мы знаем только, что она относится к ансамблю) находится внутри данных границ. Произведение

$$P dp_1 \ldots dq_n \tag{40}$$

выражает вероятность того, что произвольная система ансамбля найдется в элементе фазового пространства $dp_1, \ldots, dq_n$. Мы назовем $P$ *коэффициентом вероятности* рассматриваемой фазы. Его натуральный логарифм мы назовем *показателем вероятности* и обозначим буквой $\eta$.

Если мы подставим $NP$ и $Ne^{\eta}$ вместо $D$ в уравнение (19), мы получим

$$\left(\frac{dP}{dt}\right)_{p,q}=-\sum\left(\frac{\partial P}{\partial p_1}\dot{p}_1+\frac{\partial P}{\partial q_1}\dot{q}_1\right) \tag{41}$$

и

$$\left(\frac{d\eta}{dt}\right)_{p,q}=-\sum\left(\frac{\partial \eta}{\partial p_1}\dot{p}_1+\frac{\partial \eta}{\partial q_1}\dot{q}_1\right). \tag{42}$$

Условие статистического равновесия может быть выражено путем приравнивания нулю правой стороны какого-либо из этих уравнений.

Та же подстановка в (22) дает

$$\left(\frac{dP}{dt}\right)_{a,\ldots,h}=0 \tag{43}$$

и

$$\left(\frac{d\eta}{dt}\right)_{a,\ldots,h}=0, \tag{44}$$

т. е. значения $P$ и $\eta$, подобно значению $D$, постоянны во времени для движущихся систем ансамбля. С этой точки зрения принцип, который в ином понимании был назван принципом сохранения фазовой плотности или сохранения фазового объема, может быть назван принципом сохранения коэффициента (или показателя) вероятности фазы, изменяющейся согласно динамическим законам, или, короче, принципом *сохранения вероятности фазы*. Он ограничен тем обстоятельством, что силы должны являться функциями либо только координат системы, либо координат и времени.

Применение этого принципа не ограничено случаями, в которых имеется формальное и явное указание на ансамбль систем. Однако, концепция такого ансамбля может служить для уточнения понятия вероятности. В самом деле, при вероятностных исследованиях принято описывать все, что не вполне известно, как нечто, произвольно извлеченное из большого числа вполне определенных объектов. Но если мы предпочтем обойтись без какого-либо указания на ансамбль систем, мы увидим, что вероятность нахождения фазы системы в некоторый определенный момент внутри определенных границ равна вероятности нахождения фазы в какой-либо другой момент внутри границ, образованных фазами, соответствующими первому моменту. В самом деле, одно из этих событий влечет с необходимостью другое. А именно, если мы обозначим через $P'$ коэффициент вероятности фазы $p_1', \ldots, q_n'$ в момент $t'$ и через $P''$ — коэффициент вероятности фазы $p_1'', \ldots, q_n''$ в момент $t''$, то

$$\int \ldots \int P' dp_1' \ldots dq_n' = \int \ldots \int P'' dp_1'' \ldots dq_n'', \tag{45}$$

причем границы в обоих случаях образованы соответствующими фазами. Если интегрирование распространено на бесконечно малые изменения импульсов и координат, мы можем считать при интегрировании $P'$ и $P''$ постоянными и написать

$$P' \int \ldots \int dp_1' \ldots dq_n' = P'' \int \ldots \int dp_1'' \ldots dq_n''.$$

Но принцип сохранения фазового объема, который был доказан именно во втором из приведенных выше доказательств, независимо от какого бы то ни было указания на ансамбль систем, требует, чтобы значения кратных интегралов в этом уравнении были равны друг другу. Это дает

$$P'' = P'.$$

По отношению к важному классу случаев этот принцип может быть высказан следующим образом:

*Когда дифференциальные уравнения движения в точности известны, но постоянные интегральных уравнений не вполне определены, коэффициент вероятности какой-либо фазы в какой-либо момент равен коэффициенту вероятности соответствующей фазы в любой другой момент.* Под соответствующими фазами разумеются фазы, вычисляемые для различных моментов времени из одних и тех же значений произвольных постоянных (интегральных уравнений).

Поскольку сумма вероятностей всех возможных случаев необходимо равна единице, то, очевидно,

$$\int_{\text{фазы}}^{\text{все}} \dots \int P\, dp_1 \dots dq_n = 1, \tag{46}$$

где интегрирование производится по всем фазам. Это — по существу лишь другая форма уравнения

$$N = \int_{\text{фазы}}^{\text{все}} \dots \int D\, dp_1 \dots dq_n,$$

которое можно рассматривать как определение $N$.

Значения коэффициентов и показатель вероятности фазы, подобно тем же величинам для фазовой плотности, независимы от системы координат, в которой выражено распределение по фазам данного ансамбля.

По размерности коэффициент вероятности обратен фазовому объему, т. е. имеет размерность, обратную $n$-ой степени произведения энергии на время. При изменении единиц времени и энергии показатель вероятности, следовательно, изменяется на аддитивную постоянную. Если единица времени умножается на $c_1$, а единица энергии — на $c_2$, то все показатели вероятности, относящиеся к системам с $n$ степенями свободы, возрастут на слагаемое

$$n \log c_1 + n \log c_2. \tag{47}$$

ГЛАВА II

# ПРИМЕНЕНИЕ ПРИНЦИПА СОХРАНЕНИЯ ФАЗОВОГО ОБЪЕМА К ТЕОРИИ ОШИБОК

Теперь поставим себе задачу связать принцип, который мы доказали в предыдущей главе и который в его различных применениях и при рассмотрении с различных точек зрения обозначался соответственно как сохранение фазовой плотности, фазового объема или вероятности фазы, с теми приближенными соотношениями, которые вообще употребительны в «теории ошибок».

Предположим, что дифференциальные уравнения движения системы известны точно, но постоянные в интегральных уравнениях определены лишь приближенно. Вероятность того, что импульсы и координаты в момент $t'$ заключены между границами $p_1$ и $p_1'+dp_1'$, $q_1'$ и $q_1'+dq_1'$ и т. д., может быть, очевидно, выражена формулой

$$e^{\eta'}\,dp_1'\ldots dq_n', \tag{48}$$

где $\eta'$ (показатель вероятности рассматриваемой фазы) — функция координат, импульсов и времени.

Пусть $Q_1'$, $P_1'$, ... суть значения координат и импульсов, соответствующие максимальному значению $\eta'$, и пусть общее выражение для $\eta'$ разложено в ряд Тэйлора по возрастающим степеням и произведениям разностей $p_1'-P_1'$, $q_1'-Q_1'$, ...; предположим также, что достаточная степень точности получается уже без учета членов выше второго порядка в этих разностях. Мы можем тогда положить

$$\eta' = c - F', \tag{49}$$

где $c$ не зависит от разностей $p_1'-P_1'$, $q_1'-Q_1'$, ... и $F'$ — однородная квадратичная функция этих разностей. Члены первой степени исчезают в силу условия максимума, требующего также, чтобы $F'$ имело положительное значение, если только все упомянутые разности не равны нулю. Если мы положим

$$C = e^c, \tag{50}$$

мы можем вероятность того, что фазы заключены в рассматриваемых границах, выразить в виде

$$Ce^{-F'}dp_1' \dots dq_n'. \tag{51}$$

$C$ является, очевидно, максимальным значением коэффициента вероятности в рассматриваемый момент.

В отношении степени приближения, даваемой этими формулами, необходимо отметить, что определение (явное или неявное) постоянных движения, как это обычно принято в «теории ошибок», предполагается имеющим такую точность, что коэффициент вероятности $e^{\eta'}$ или $Ce^{-F'}$ практически равен нулю, за исключением случая очень малых значений разностей $p_1'-P_1'$, $q_1'-Q_1'$, .... Для очень малых значений этих разностей приближение, очевидно, вообще говоря, достаточно; для бо́льших значений этих разностей $Ce^{-F'}$ будет почти равно нулю, как это и должно быть, и в этом смысле формула соответствует действительности.

Допустим, что силы, которые воздействуют на систему, являются функциями только координат или координат и времени. Тогда имеет силу принцип сохранения вероятности фазы, который требует, чтобы в любой другой момент $t''$ максимальное значение коэффициента вероятности было таким же, как в момент $t'$, и чтобы фаза $(P_1'', Q_1'', \dots)$, обладающая этим наибольшим коэффициентом вероятности, была та, которая соответствует фазе $(P_1', Q_1', \dots)$, т. е. фазе, вычисляемой из тех же значений постоянных интегралов уравнений движения.

Мы можем поэтому выразить вероятность того, что фаза в момент $t''$ заключена между границами $p_1''$ и $p_1''+dp_1''$, $q_1$ и $q_1''+dq_1''$ и т. д. в виде

$$Ce^{-F''}dp_1'' \dots dq_n'', \tag{52}$$

где $C$ имеет то же значение, что и в предыдущей формуле, т. е. постоянное значение максимального коэффициента вероятности, $F''$ — квадратичная функция разностей $p_1''-P_1''$, $q_1''-Q_1''$, ..., а $(P_1'', Q_1'', \dots)$ — фаза, которая в момент $t''$ соответствует фазе $(P_1', Q_1', \dots)$ в момент $t'$.

Далее, необходимо должно быть

$$\int \dots \int Ce^{-F'}\,dp_1' \dots dq_n' = \int \dots \int Ce^{-F''}\,dp_1'' \dots dq_n'' = 1, \tag{53}$$

причем интегрирование производится по всем возможным фазам. Границы всех координат и импульсов допустимо положить равными $\pm\infty$ не потому, что эти значения представляют собой действительные пределы возможных фаз, но потому, что части

интегралов, лежащие вне границ всех возможных фаз, практически имеют нулевое значение. При границах, равных $\pm\infty$, наше уравнение дает

$$\frac{C\pi^n}{\sqrt{f'}}=\frac{C\pi^n}{\sqrt{f''}}=1, \tag{54}$$

где $f'$—дискриминант*) $F'$ и $f''$—дискриминант $F''$. Этот дискриминант, таким образом, постоянен во времени и является, подобно $C$, абсолютным инвариантом по отношению к используемой системе координат. По размерности он, подобно $C^2$, обратен $2n$-ой степени произведения энергии на время.

Рассмотрим точно, как функции $F'$ и $F''$ связаны между собой. Принцип сохранения коэффициента вероятности требует, чтобы любые значения координат и импульсов в момент $t'$ сообщали функции $F'$ то же значение, какое соответствующие координаты и импульсы в момент $t''$ сообщают функции $F''$. Поэтому $F''$ может быть выведено из $F'$ путем подстановки вместо $p_1', \ldots, q_n'$ их выражений через $p_1'', \ldots, q_n''$. Далее, мы имеем приближенно

$$\left.\begin{aligned} p_1'-P_1'&=\frac{\partial P_1'}{\partial P_1''}(p_1''-P_1'')+\ldots+\frac{\partial P_1'}{\partial Q_n''}(q_n''-Q_n''),\\ &\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\\ q_n'-Q_n'&=\frac{\partial Q_n'}{\partial P_1''}(p_1''-P_1'')+\ldots+\frac{\partial Q_n'}{\partial Q_n''}(q_n''-Q_n''), \end{aligned}\right\} \tag{55}$$

и так как в $F''$ членами степеней выше второй можно пренебречь, эти уравнения можно рассматривать для целей требуемого преобразования как точные. Поскольку по уравнению (33) результирующая этих уравнений равна единице, то дискриминант $F''$ должен быть равен дискриминанту $F'$, как это уже было получено в результате рассмотрения принципа сохранения фазы, выражающего по существу то же самое, что и уравнение (33).

В момент $t'$ фазы, удовлетворяющие уравнению

$$F'=k, \tag{56}$$

где $k$ — произвольная положительная постоянная, имеют коэффициент вероятности $Ce^{-k}$. В момент $t''$ соответствующие фазы удовлетворяют уравнению

$$F''=k \tag{57}$$

и обладают тем же коэффициентом вероятности. Поэтому фазы, заключенные внутри границ, определяемых одним из этих

*) Этим термином обозначается определитель, элементы которого по главной диагонали представляют собой коэффициенты квадратов в квадратичной функции $F'$, а остальные элементы — половины коэффициентов произведений в $F'$.

двух уравнений, также являются соответствующими фазами и имеют коэффициенты вероятности, бо́льшие $Ce^{-k}$, тогда как фазы, находящиеся вне этих границ, имеют меньшие коэффициенты вероятности. Вероятность того, что какая-либо фаза в момент $t'$ находится в границах $F' = k$, такова же, как вероятность того, что она оказывается в границах $F'' = k$ в момент $t''$, так как одно из этих событий необходимо влечет за собой другое. Эту вероятность можно вычислить следующим образом.

Мы можем опустить штрихи, так как нам необходимо рассмотреть только один момент времени. Обозначим фазовый объем внутри границ $F = k$ через $U$ и вероятность нахождения фазы внутри этих границ через $R$, а фазовый объем внутри границ $F = 1$ через $U_1$. По определению

$$U = \int\limits_{F=k} \dots \int dp_1 \dots dq_n, \tag{58}$$

$$R = \int\limits_{F=k} \dots \int Ce^{-F} dp_1 \dots dq_n, \tag{59}$$

$$U_1 = \int\limits_{F=1} \dots \int dp_1 \dots dq_n. \tag{60}$$

Однако, поскольку $F$ — однородная квадратичная функция разностей

$$p_1 - P_1,\ p_2 - P_2,\ \dots,\ q_n - Q_n,$$

то тождественно

$$\begin{aligned} &\int\limits_{kF=k} \dots \int d(p_1 - P_1) \dots d(q_n - Q_n) = \\ &= \int\limits_{F=1} \dots \int k^n d(p_1 - P_1) \dots d(q_n - Q_n) = \\ &= k^n \int\limits_{F=1} \dots \int d(p_1 - P_1) \dots d(q_n - Q_n). \end{aligned}$$

Отсюда

$$U = k^n U_1 \tag{61}$$

и поэтому

$$dU = U_1 n k^{n-1} dk. \tag{62}$$

Но при изменении $k$ уравнения (58) и (59) дают

$$dU = \int\limits_{F=k}^{F=k+dk} \dots \int dp_1 \dots dq_n, \tag{63}$$

$$dR = \int\limits_{F=k}^{F=k+dk} \dots \int Ce^{-F} dp_1 \dots dq_n. \tag{64}$$

Так как множитель $Ce^{-F}$ в последнем кратном интеграле имеет постоянное значение $Ce^{-k}$, мы получаем

$$dR = Ce^{-k}\,dU = CU_1 n e^{-k} k^{n-1}\,dk_1, \tag{65}$$

$$R = -CU_1 n! e^{-k}\left(1 + k + \frac{k^2}{2!} + \ldots + \frac{k^{n-1}}{(n-1)!}\right) + \text{const}. \tag{66}$$

Мы можем определить постоянные интегрирования условием, что $R$ исчезает вместе с $k$. Это дает

$$R = CU_1 n! - CU_1 n! e^{-k}\left(1 + k + \frac{k^2}{2!} + \ldots + \frac{k^{n-1}}{(n-1)!}\right). \tag{67}$$

Мы можем определить значение константы $U_1$ условием, что $R = 1$ для $k = \infty$. Это дает $CU_1 n! = 1$ и

$$R = 1 - e^{-k}\left(1 + k + \frac{k^2}{2!} + \ldots + \frac{k^{n-1}}{(n-1)!}\right). \tag{68}$$

$$U = \frac{k^n}{Cn!}. \tag{69}$$

Целесообразно отметить, что форма этих уравнений зависит только от числа степеней свободы системы, будучи в других отношениях независимой от ее динамической природы, — исключая то, что силы должны быть функциями одних координат или координат и времени.

Если мы обозначим через

$$k_{R=1/2}$$

значение $k$, дающее при подстановке в уравнение (67) $R = {}^1/_2$, то фазы, определенные уравнением

$$F = k_{R=1/2}, \tag{70}$$

будут обладать следующими свойствами.

Вероятность того, что какая-либо фаза находится внутри границ, образованных этими фазами, больше, чем вероятность того, что она находится внутри каких-либо других границ, заключающих равный фазовый объем. Она равна вероятности того, что фаза находится вне этих же самых границ.

Эти свойства аналогичны свойствам, которыми в теории ошибок при определении какой-либо отдельной величины обладают значения, выражаемые в виде $A \pm a$, где $A$ — наиболее вероятное значение, а $a$ — «вероятная ошибка».

ГЛАВА III

# ПРИМЕНЕНИЕ ПРИНЦИПА СОХРАНЕНИЯ ФАЗОВОГО ОБЪЕМА К ИНТЕГРИРОВАНИЮ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫХ УРАВНЕНИЙ ДВИЖЕНИЯ *)

Мы видели, что принцип сохранения фазового объема можно выразить в виде дифференциального соотношения между координатами и импульсами и произвольными постоянными интегральных уравнений движения**). Но интегрирование дифференциальных уравнений движения состоит в определении этих постоянных в виде функций координат, импульсов и времени, и соотношение, выражаемое принципом сохранения фазового объема, может помочь при этом определении.

Для удобства воспользуемся обозначением, в котором не делается различия между координатами и импульсами. Если мы обозначим через $r_1, \ldots, r_{2n}$ координаты и импульсы, а через $a, \ldots, h$, как и раньше, произвольные постоянные, то принцип, которым мы хотим воспользоваться и который выражается уравнением (37), может быть написан в виде

$$\frac{\partial (r_1, \ldots, r_{2n})}{\partial (a, \ldots, h)} = f(a, \ldots, h). \tag{71}$$

Рассмотрим сначала случай, в котором силы определяются только координатами. Являются ли силы «консервативными» или нет, — несущественно. Благодаря тому, что дифференциальные уравнения движения не содержат времени $t$ в конечной форме, если мы исключим $dt$ из этих уравнений, мы получим $2n-1$ уравнение в $r_1, \ldots, r_{2n}$ и их дифференциалах, интегрирование которых введет $2n-1$ произвольную постоянную; последние мы обозначим через $b, \ldots, h$. Если мы сможем осуществить это интегрирование, то остающаяся постоянная $a$ войдет при последнем интегрировании (именно, при интегриро-

*) См. Boltzmann, Zusammenhang zwischen den Sätzen über das Verhalten mehratomiger Gasmoleküle mit Jacobi's Prinzip des letzten Multiplicators, *Sitzb. der Wiener Akad.*, Bd. LXIII, Abt. II, S. 679 (1871).

**) Гиббс пользуется термином «интегральные уравнения движения» вместо термина «интегралы движения». (*Прим. пер.*)

вании уравнения, содержащего $dt$) и будет прибавляться к $t$ в интегральном уравнении или вычитаться из него. Пусть она вычитается из $t$. Тогда очевидно, что

$$\frac{\partial r_1}{\partial a} = -\dot{r}_1, \quad \frac{\partial r_2}{\partial a} = -\dot{r}_2, \ldots \tag{72}$$

Более того, поскольку $b, \ldots, h$ и $t-a$ — независимые функции $r_1, \ldots, r_{2n}$, последние переменные являются функциями первых. Якобиан в (71) является поэтому функцией $b, \ldots, h$ и $t-a$, и, поскольку он не изменяется с $t$, он не может также изменяться и с $a$. Мы получаем, таким образом, в рассматриваемом случае, т. е. когда силы суть функции только координат,

$$\frac{\partial (r_1, \ldots, r_{2n})}{\partial (a, \ldots, h)} = f(b, \ldots, h). \tag{73}$$

Допустим теперь, что из числа $2n-1$ первых интегрирований мы осуществили все, кроме одного, определив $2n-2$ произвольные постоянные (скажем, $c, \ldots, h$) в виде функций $r_1, \ldots, r_{2n}$, так что остается еще определить $b$ и $a$. Наши $2n-2$ конечных уравнения позволяют нам рассматривать все переменные $r_1, \ldots, r_{2n}$ и все функции этих переменных как функции двух из них (скажем, $r_1$ и $r_2$), с произвольными постоянными $c, \ldots, h$. Чтобы определить $b$, мы имеем следующие уравнения для постоянных значений $c, \ldots, h$:

$$dr_1 = \frac{\partial r_1}{\partial a}\, da + \frac{\partial r_1}{\partial b}\, db, \quad dr_2 = \frac{\partial r_2}{\partial a}\, da + \frac{\partial r_2}{\partial b}\, db$$

и отсюда

$$\frac{\partial (r_1, r_2)}{\partial (a, b)}\, db = -\frac{\partial r_2}{\partial a}\, dr_1 + \frac{\partial r_1}{\partial a}\, dr_2. \tag{74}$$

Но по обычной формуле для замены переменных

$$\int \ldots \int \frac{\partial (r_1, r_2)}{\partial (a, b)}\, da\, db\, dr_3 \ldots dr_{2n} = \int \ldots \int dr_1 \ldots dr_{2n} =$$
$$= \int \ldots \int \frac{\partial (r_1, \ldots, r_{2n})}{\partial (a, \ldots, h)}\, da \ldots dh =$$
$$= \int \ldots \int \frac{\partial (r_1, \ldots, r_{2n})}{\partial (a, \ldots, h)} \cdot \frac{\partial (c, \ldots, h)}{\partial (r_3, \ldots, r_{2n})}\, da\, db\, dr_3 \ldots dr_{2n},$$

причем границы кратных интегралов образованы теми же фазами. Поэтому

$$\frac{\partial (r_1, r_2)}{\partial (a, b)} = \frac{\partial (r_1, \ldots, r_{2n})}{\partial (a, \ldots, h)} \cdot \frac{\partial (c, \ldots, h)}{\partial (r_3, \ldots, r_{2n})}. \tag{75}$$

С помощью этого уравнения, являющегося тождеством, и

уравнения (72) мы можем переписать уравнение (74) в форме

$$\frac{\partial(r_1, \ldots, r_{2n})}{\partial(a, \ldots, h)} \frac{\partial(c, \ldots, h)}{\partial(r_3, \ldots, r_{2n})} db = \dot{r}_2\, dr_1 - \dot{r}_1\, dr_2. \tag{76}$$

Теперь разделение переменных осуществляется просто. Дифференциальные уравнения движения дают выражение $\dot{r}_1$ и $\dot{r}_2$ через $r_1, \ldots, r_{2n}$. Полученные уже интегральные уравнения дают $c, \ldots, h$ и, следовательно, якобиан $\frac{\partial(c, \ldots, h)}{\partial(r_3, \ldots, r_{2n})}$ в виде функций тех же переменных. Однако, в силу этих же интегральных уравнений, мы можем рассматривать функции от $r_1, \ldots, r_{2n}$ как функции от $r_1$ и $r_2$ с постоянными $c, \ldots, h$. Следовательно, если мы перепишем уравнение (76) в виде

$$\frac{\partial(r_1, \ldots, r_{2n})}{\partial(a, \ldots, h)} db = \frac{\dot{r}_2}{\frac{\partial(c, \ldots, h)}{\partial(r_3, \ldots, r_{2n})}} dr_1 - \frac{\dot{r}_1}{\frac{\partial(c, \ldots, h)}{\partial(r_3, \ldots, r_{2n})}} dr_2, \tag{77}$$

коэффициенты при $dr_1$ и $dr_2$ могут быть рассматриваемы в качестве известных функций от $r_1$ и $r_2$ с постоянными $c, \ldots, h$. Коэффициент при $db$ в силу (73) есть функция от $b, \ldots, h$. Правда, он не является известной функцией этих величин, но, поскольку $c, \ldots, h$ рассматриваются в уравнении (77) как постоянные, мы знаем, что первый член должен представлять собой дифференциал некоторой функции от $b, \ldots, h$, которую мы обозначим через $b'$. Таким образом мы получаем уравнение

$$db' = \frac{\dot{r}_2}{\frac{\partial(c, \ldots, h)}{\partial(r_3, \ldots, r_{2n})}} dr_1 - \frac{\dot{r}_1}{\frac{\partial(c, \ldots, h)}{\partial(r_3, \ldots, r_{2n})}} dr_2, \tag{78}$$

которое может быть проинтегрировано в квадратурах и дает $b'$ в виде функции $r_1, r_2, \ldots, c, \ldots, h$ и, следовательно, в виде функции $r_1, \ldots, r_{2n}$.

Это интегрирование дает нам последнюю из произвольных постоянных, являющихся функциями координат и импульсов без времени. Заключительное интегрирование, которое вводит последнюю остающуюся постоянную $a$, является также квадратурой, поскольку интегрируемое уравнение может быть выражено в виде

$$dt = F(r_1)\, dr_1.$$

Далее, отвлекаясь от всяких соображений, подобных приведенным, и ограничиваясь изменением во времени, мы имеем тождественно

$$\dot{r}_2\, dr_1 - \dot{r}_1\, dr_2 = 0,$$

и $\dot{r}_1$ и $\dot{r}_2$ выражены через переменные $r_1, \ldots, r_{2n}$ посредством

дифференциальных уравнений движения. После того, как мы получили $2n-2$ интеграла, мы можем рассматривать $\dot{r}_2$ и $\dot{r}_1$ как известные функции переменных $r_1$ и $r_2$. Единственное остающееся затруднение заключается в интегрировании этого уравнения. Если случай настолько прост, что не представляет затруднений, или если нам удалось найти или посчастливилось заметить, что множитель

$$\frac{1}{\frac{\partial(c, \ldots, h)}{\partial(r_3, \ldots, r_{2n})}} \tag{79}$$

или какой-либо другой обращает левую часть уравнения в полный дифференциал, то мы можем обойтись без достаточно длинных рассуждений, которые были приведены выше. Полезность принципа сохранения фазового объема состоит в том, что он дает нам «множитель», который делает уравнение интегрируемым и который иначе было бы трудно или невозможно найти.

Заметим, что функция, обозначенная через $b'$, является частным случаем функции, обозначенной через $b$. Система произвольных постоянных $a$, $b'$, $c$, ..., $h$ имеет некоторые, замечательные по своей простоте, свойства. Если мы напишем $b'$ вместо $b$ в (77) и сравним результат с (78), то мы получим

$$\frac{\partial(r_1, \ldots, r_{2n})}{\partial(a, b', c, \ldots, h)} = 1. \tag{80}$$

Таким образом, кратный интеграл

$$\int \ldots \int da\, db'\, dc \ldots dh, \tag{81}$$

взятый внутри границ, которые образованы фазами, рассматриваемыми как одновременные, представляет собой фазовый объем внутри этих границ.

Несколько иной случай получается, если силы определяются не только координатами, но являются функциями координат и времени. Все произвольные постоянные интегральных уравнений должны тогда рассматриваться в общем случае как функции переменных $r_1, \ldots, r_{2n}$ и $t$. Мы не можем уже воспользоваться принципом сохранения фазового объема раньше, чем осуществлено $2n-1$ интегрирование. Допустим, что постоянные $b, \ldots, h$ в результате интегрирования определены в виде функций переменных $r_1, \ldots, r_{2n}$ и $t$, и, таким образом, остается лишь одна постоянная $a$, которую еще нужно определить. Наши $2n-1$ конечные уравнения позволяют нам рассматривать все переменные $r_1, \ldots, r_{2n}$, как функции одной из них, скажем, $r_1$.

Для постоянных значений $b, \ldots, h$ мы имеем

$$dr_1 = \frac{\partial r_1}{\partial a}\, da + \dot{r}_1\, dt. \tag{82}$$

Далее,

$$\int \cdots \int \frac{\partial r_1}{\partial a}\, da\, dr_2 \ldots dr_{2n} = \int \cdots \int dr_1 \ldots dr_{2n} =$$
$$= \int \cdots \int \frac{\partial (r_1, \ldots, r_{2n})}{\partial (a, \ldots, h)}\, da \ldots dh = \quad .$$
$$= \int \cdots \int \frac{\partial (r_1, \ldots, r_{2n})}{\partial (a, \ldots, h)} \frac{\partial (b, \ldots, h)}{\partial (r_2, \ldots, r_{2n})}\, da\, dr_2 \ldots dr_{2n},$$

где границы интегралов образованы теми же фазами. Отсюда

$$\frac{\partial r_1}{\partial a} = \frac{\partial (r_1, \ldots, r_{2n})}{\partial (a, \ldots, h)} \frac{\partial (b, \ldots, h)}{\partial (r_2, \ldots, r_{2n})}, \tag{83}$$

так что уравнение (82) может быть приведено к виду

$$\frac{\partial (r_1, \ldots, r_{2n})}{\partial (a, \ldots, h)}\, da = \frac{1}{\dfrac{\partial (b, \ldots, h)}{\partial (r_2, \ldots, r_{2n})}}\, dr_1 - \frac{\dot{r}_1}{\dfrac{\partial (b, \ldots, h)}{\partial (r_2, \ldots, r_{2n})}}\, dt. \tag{84}$$

Но мы знаем из (71), что коэффициент при $da$ является функцией $a, \ldots h$. Следовательно, поскольку, $a, \ldots, h$ рассматриваются в уравнении как постоянные, левая сторона представляет собой дифференциал некоторой функции $a, \ldots, h$, которую мы обозначим через $a'$. Тогда

$$da' = \frac{1}{\dfrac{\partial (b, \ldots, h)}{\partial (r_2, \ldots, r_{2n})}}\, dr_1 - \frac{\dot{r}_1}{\dfrac{\partial (b, \ldots, h)}{\partial (r_2, \ldots, r_{2n})}}\, dt \tag{85}$$

— уравнение, которое можно интегрировать в квадратурах. В этом случае мы можем сказать, что принцип сохранения фазового объема дает «множитель»

$$\frac{1}{\dfrac{\partial (b, \ldots, h)}{\partial (r_2, \ldots, r_{2n})}} \tag{86}$$

для интегрирования уравнения

$$dr_1 - \dot{r}_1\, dt = 0. \tag{87}$$

Система произвольных постоянных $a', b, \ldots, h$, очевидно, обладает такими же свойствами, как те, что были отмечены для системы $a, b', \ldots, h$.

ГЛАВА IV

# О ТАК НАЗЫВАЕМОМ КАНОНИЧЕСКОМ РАСПРЕДЕЛЕНИИ ФАЗ, ПРИ КОТОРОМ ПОКАЗАТЕЛЬ ВЕРОЯТНОСТИ ЯВЛЯЕТСЯ ЛИНЕЙНОЙ ФУНКЦИЕЙ ЭНЕРГИИ

Посвятим теперь наше внимание статистическому равновесию в ансамбле консервативных систем, в особенности же тем случаям и тем свойствам, которые обещают пролить свет на явления термодинамики.

Условие статистического равновесия может быть выражено в виде*)

$$\sum \left( \frac{\partial P}{\partial p_1} \dot{p}_1 + \frac{\partial P}{\partial q_1} \dot{q}_1 \right) = 0, \tag{88}$$

где $P$ коэффициент вероятности, или частное от деления фазовой плотности на полное число систем. Чтобы удовлетворить этому условию, необходимо и достаточно, чтобы $P$ являлось функцией $p$ и $q$ (импульсов и координат), не изменяющейся во времени для движущейся системы. Во всех рассматриваемых нами здесь случаях такой функцией является энергия или любая функция энергии. Таким образом,

$$P = f(\varepsilon)$$

удовлетворяет уравнению (88), как это ясно из того, что оно обращается в тождество, если написать его в форме

$$\sum \left( \frac{\partial P}{\partial q_1} \frac{\partial \varepsilon}{\partial p_1} - \frac{\partial P}{\partial p_1} \frac{\partial \varepsilon}{\partial q_1} \right) = 0.$$

Имеются, однако, еще и иные условия, которым подчинено $P$ и которые являются не столько условиями статистического равновесия, сколько условиями, неявно заключенными в определении коэффициента вероятности, независимо от того, имеется или нет равновесие. Это — условие, что $P$ должно

*) См. уравнения (20), (41) и (42), а также абзац, следующий за уравнением (20). Положения произвольных внешних тел, могущих влиять на систему, предполагаются здесь одинаковыми для всех систем и постоянными во времени.

быть однозначно и не может быть мнимым или отрицательным ни для какой фазы, и условие, выражаемое уравнением (46), т. е.

$$\int \overset{\text{все}}{\underset{\text{фазы}}{\cdots}} \int P\, dp_1 \ldots dq_n = 1. \tag{89}$$

Эти условия исключают

$$P = \varepsilon \cdot \text{const.},$$

равно как и

$$P = \text{const.},$$

из случаев, подлежащих рассмотрению.

Распределение, представляемое выражением

$$\eta = \log P = \frac{\psi - \varepsilon}{\Theta}, \tag{90}$$

или

$$P = e^{\frac{\psi - \varepsilon}{\Theta}}, \tag{91}$$

где $\Theta$ и $\psi$ — постоянные и $\Theta$ — положительно, повидимому, является наиболее простым мыслимым случаем, так как оно обладает тем свойством, что когда система состоит из частей с отдельными энергиями, закон распределения по фазам для отдельных частей обладает одинаковой природой — свойство, которое чрезвычайно упрощает исследование и которое является основанием для весьма важных отношений к термодинамике. Делитель $\Theta$ (величина, обладающая одинаковой размерностью с $\varepsilon$) не усложняет дела, а, наоборот, упрощает его, поскольку наличие его делает распределение независимым от употребляемых единиц. Отрицательный знак у $\varepsilon$ требуется условием (89), которое определяет также и значение $\psi$ для любого данного $\Theta$, а именно:

$$e^{-\frac{\psi}{\Theta}} = \int \overset{\text{все}}{\underset{\text{фазы}}{\cdots}} \int e^{-\frac{\varepsilon}{\Theta}} dp_1 \ldots dq_n. \tag{92}$$

Когда ансамбль систем распределен по фазам описанным образом, т. е. когда показатель вероятности является линейной функцией энергии, мы будем говорить, что ансамбль *канонически распределен*, и назовем делитель энергии $\Theta$ *модулем* распределения.

Доля канонически распределенного ансамбля, лежащая внутри каких-либо заданных фазовых границ, представляется отсюда кратным интегралом

$$\int \cdots \int e^{\frac{\psi - \varepsilon}{\Theta}} dp_1 \ldots dq_n, \tag{93}$$

взятым внутри этих границ. Мы можем выразить то же самое, сказав, что наш кратный интеграл выражает вероятность нахождения какой-либо неопределенной системы ансамбля (т. е. такой, о которой мы знаем только, что она относится к ансамблю) внутри данных границ.

Величина кратного интеграла вида (23) (который мы назвали фазовым объемом), ограниченного любыми заданными фазами, не зависит от системы координат, в которой он вычисляется. То же самое должно быть справедливым и для кратного интеграла (92), что станет очевидным, если мы разобьем этот интеграл на части, столь малые, чтобы в каждой из них показательный множитель можно было считать постоянным. Таким образом, значение $\psi$ независимо от употребленной системы координат.

Очевидно, что $\psi$ можно определить как энергию, для которой коэффициент фазовой вероятности имеет значение, равное единице. Однако, поскольку этот коэффициент имеет размерность, обратную $n$-ой степени произведения энергии на время*), энергия, обозначенная через $\psi$, не зависит от выбора единиц энергии и времени. Но если эти единицы выбраны, то определение $\psi$ содержит ту же самую произвольную постоянную, что и $\varepsilon$, так что, хотя для любого заданного случая численные значения $\psi$ или $\varepsilon$ будут совершенно неопределенными, пока для рассматриваемой системы не фиксирован нуль энергии, разность $\psi - \varepsilon$ представляет собой вполне определенное количество энергии, совершенно независимое от того, как мы выберем нуль энергии.

Очевидно, что каноническое распределение вполне определено модулем (рассматриваемым как количество энергии) и природой рассматриваемой системы, ибо когда уравнение (92) удовлетворено, то значение кратного интеграла (93) не зависит от употребляемых единиц и координат и от нуля, выбранного для энергии системы.

Рассматривая каноническое распределение, мы всегда будем предполагать, что кратный интеграл в (92) имеет конечную величину, так как в противном случае коэффициент вероятности исчезает и закон распределения становится иллюзорным. Это исключает некоторые случаи, однако, очевидно, не такие, чтобы это повлияло на значение наших результатов с точки зрения применения их к термодинамике. Так, например, исключенными оказываются случаи, в которых система или части ее могут быть распределены в неограниченном пространстве (или в пространстве, имеющем границы, но обладающим бесконечным объемом), в то время как ее энергия

*) См. главу I, стр. 26.

остается ниже определенного конечного предела. Точно так же исключаются многие случаи, в которых энергия может неограниченно убывать, например, когда система содержит материальные точки, притягивающиеся друг к другу обратно пропорционально квадрату их расстояний. Случаи материальных точек, притягивающихся друг к другу обратно пропорционально расстояниям между ними, для одних значений $\Theta$ исключаются, для других же нет. Исследование этих вопросов лучше осуществить на частных случаях. Для целей общего исследования достаточно принять во внимание предположение, неявно содержащееся в формуле (92)*).

Модуль $\Theta$ имеет свойства, аналогичные свойствам температуры в термодинамике. Пусть система $A$ определена, как принадлежащая ансамблю систем с $m$ степенями свободы, распределенных по фазам с коэффициентом вероятности

$$e^{\frac{\psi_A - \varepsilon_A}{\Theta}},$$

а система $B$, — как принадлежащая ансамблю систем с $n$ степенями свободы, распределенных по фазам с коэффициентом вероятности

$$e^{\frac{\psi_B - \varepsilon_B}{\Theta}},$$

имеющим тот же модуль. Пусть $q_1, \ldots, q_m, p_1, \ldots, p_m$ — — координаты и импульсы в $A$, $q_{m+1}, \ldots, q_{m+n}, p_{m+1}, \ldots, p_{m+n}$ — — координаты и импульсы в $B$. Далее, мы можем рассматривать системы $A$ и $B$, как образующие вместе систему $C$, имеющую $m+n$ степеней свободы и координаты и импульсы $q_1, \ldots, q_{m+n}, p_1, \ldots, p_{m+n}$. Вероятность того, что фаза системы $C$, определенной таким образом, находится в границах

$$dp_1, \ldots, dp_{m+n}, dq_1, \ldots, dq_{m+n},$$

очевидно, равна произведению вероятностей нахождения систем $A$ и $B$ каждой в отдельности в указанных границах, т. е.

$$e^{\frac{\psi_A + \psi_B - \varepsilon_A - \varepsilon_B}{\Theta}} dp_1 \ldots dp_{m+n} dq_1 \ldots dq_{m+n}. \qquad (94)$$

*) Заметим, что подобные ограничения существуют и в термодинамике. Чтобы масса газа могла находиться в термодинамическом равновесии, необходимо, чтобы она была заключена в замкнутом объеме. Не может быть термодинамического равновесия (конечной) массы газа в бесконечном пространстве. Наконец, представление, что две притягивающиеся частицы способны при переходе от одной конфигурации (рассматриваемой, как возможная) к другой произвести бесконечно большую работу, хотя и совершенно понятно в математической формуле, но совершенно чуждо нашим обычным представлениям о веществе.

Мы можем поэтому рассматривать $C$ как неопределенную систему ансамбля, распределенного с коэффициентом вероятности

$$e^{\frac{\psi_A+\psi_B-(\varepsilon_A-\varepsilon_B)}{\Theta}}, \tag{95}$$

ансамбля, который можно определить, как образованный путем комбинирования каждой системы первого ансамбля с каждой системой второго. Но, поскольку $\varepsilon_A+\varepsilon_B$ представляет собой энергию всей системы, а $\psi_A$ и $\psi_B$ — постоянные, то коэффициент вероятности имеет рассматриваемую нами общую форму, а ансамбль, к которому он относится, находится в статистическом равновесии и канонически распределен.

Этот результат, однако, поскольку он касается случаев статистического равновесия, достаточно бессодержателен, потому что мысленное соединение отдельных систем в одну систему не порождает никакого взаимодействия между ними, и если комбинируемые системы принадлежат к ансамблям, находящимся в статистическом равновесии, то сказать, что ансамбль, образованный путем такого комбинирования, находится в статистическом равновесии, значит повторить сказанное, только другими словами. Допустим, что при образовании системы $C$ мы вводим некоторые силы, действующие между $A$ и $B$ и имеющие силовую функцию $-\varepsilon_{AB}$. Энергия системы $C$ равна при этом $\varepsilon_A+\varepsilon_B+\varepsilon_{AB}$, и ансамбль таких систем, распределенный с плотностью, пропорциональной

$$e^{\frac{-(\varepsilon_A+\varepsilon_B+\varepsilon_{AB})}{\Theta}}, \tag{96}$$

должен находиться в статистическом равновесии. Сравнивая это с коэффициентом вероятности (95) для $C$, приведенным выше, мы увидим, что если положить $\varepsilon_{AB}$ (или, точнее, переменную часть этого члена, когда мы рассматриваем все возможные конфигурации систем $A$ и $B$) бесконечно малой, то действительное распределение по фазам системы $C$ будет бесконечно мало отличным от распределения при статистическом равновесии, что равносильно утверждению, что это распределение изменяется бесконечно мало даже в течение неопределенно долгого времени*). Положение было бы совершенно

*) Необходимо отметить, что приведенное выше условие относительно сил, действующих между различными системами, вполне аналогично условию, которое должно выполняться в аналогичных случаях в термодинамике. Наиболее простым признаком равенства температур двух тел является то, что они остаются в равновесии, будучи приведены в тепловой контакт. Непосредственный тепловой контакт предполагает молекуляр-

отличным, если бы $A$ и $B$ принадлежали ансамблям, обладающим различными модулями, скажем, $\Theta_A$ и $\Theta_B$. Коэффициент вероятности для $C$ был бы тогда равен

$$e^{\frac{\psi_A-\varepsilon_A}{\Theta_A}+\frac{\psi_B-\varepsilon_B}{\Theta_B}}, \tag{97}$$

что даже приближенно не пропорционально какому-либо выражению вида (96).

Прежде чем продолжить исследование распределения по фазам, названного нами каноническим, интересно будет выяснить, являются ли описанные выше свойства по отношению к статистическому равновесию характерными только для него или же возможны и другие распределения с аналогичными свойствами.

Пусть $\eta'$ и $\eta''$ — показатели вероятности для двух независимых ансамблей, каждый из которых находится в статистическом равновесии. Тогда $\eta'+\eta''$ будет показателем ансамбля, получающегося путем комбинирования каждой из систем первого ансамбля с каждой из систем второго. Этот третий ансамбль, очевидно, также будет находиться в статистическом равновесии, и фазовая функция $\eta'+\eta''$ должна являться постоянной движения. Если теперь к комбинированным системам прилагаются бесконечно малые силы, а $\eta'+\eta''$ или какая-нибудь бесконечно мало отличающаяся от нее функция остается все же постоянной движения, то объяснение этого должно заключаться в природе приложенных сил или, если действие последних не полностью определено, в условиях, которым они подчинены. Так, в только что рассмотренном случае $\eta'+\eta''$ является функцией энергии комбинированной системы, и приложенные бесконечно малые силы подчинены закону сохранения энергии.

Другим естественным допущением относительно приложенных сил будет положить их такими, чтобы они не влияли на момент импульса комбинированной системы. Чтобы получить случай, в котором момент импульса комбинированной системы является постоянной движения, мы можем вообразить себе содержащиеся в двух концентрических сферических оболочках материальные частицы, проникновению которых через поверх-

---

ные силы, действующие между телами. Но критерий окажется непригодным, если энергией этих сил нельзя пренебречь в сравнении с другими видами энергии тел. Так, если энергетическое взаимодействие между телами химического типа или если числом частиц, подверженных влиянию сил, действующих между телами, нельзя пренебречь в сравнении с общим числом частиц (например, если тела имеют форму чрезвычайно тонких пластин), то соприкосновение тел с одинаковой температурой может вызвать заметное тепловое возмущение и, таким образом, уже не дает надежного критерия равенства температуры.

ности оболочек препятствует отталкивание, действующее всегда по направлению, проходящему через общий центр оболочек. Тогда, если между частицами, находящимися в различных оболочках, отсутствуют силы взаимодействия, то постоянной движения совокупности частиц, заключенной в каждой оболочке, является, помимо энергии, момент импульса относительно трех проходящих через центр осей.

Представим себе теперь ансамбль, образованный путем распределения по фазам системы частиц, находящихся в одной оболочке, соответственно показателю вероятности

$$A - \frac{\varepsilon}{\Theta} + \frac{\omega_1}{\Omega_1} + \frac{\omega_2}{\Omega_2} + \frac{\omega_3}{\Omega_3}, \tag{98}$$

где $\varepsilon$ обозначает энергию системы и $\omega_1$, $\omega_2$, $\omega_3$ — три момента импульса этой же системы, а другие буквы обозначают постоянные. Подобным же образом представим себе второй ансамбль, образованный путем распределения по фазам системы из частиц, заключенных в другой оболочке, соответственно показателю

$$A' - \frac{\varepsilon'}{\Theta} + \frac{\omega_1'}{\Omega_1} + \frac{\omega_2'}{\Omega_2} + \frac{\omega_3'}{\Omega_3}, \tag{99}$$

где буквы имеют тот же смысл и $\Theta$, $\Omega_1$, $\Omega_2$, $\Omega_3$ обладают теми же значениями, что и в предыдущей формуле. Каждый из этих двух ансамблей, очевидно, будет находиться в статистическом равновесии, так же как и ансамбль из комбинированных систем, получающихся путем комбинирования каждой системы первого ансамбля с каждой системой второго. Для этого третьего ансамбля показателем вероятности будет

$$A + A' - \frac{\varepsilon + \varepsilon'}{\Theta} + \frac{\omega_1 + \omega_1'}{\Omega_1} + \frac{\omega_2 + \omega_2'}{\Omega_2} + \frac{\omega_3 + \omega_2'}{\Omega_3}, \tag{100}$$

где четыре числителя представляют собой фазовые функции, являющиеся постоянным движения для комбинированных систем.

Если теперь мы добавим в каждой из систем этого третьего ансамбля бесконечно малые консервативные силы притяжения или отталкивания между частицами, заключенными в разных оболочках, — силы, определяемые одним и тем же законом для всех систем, то тогда функции $\omega_1 + \omega_1'$, $\omega_2 + \omega_2'$ и $\omega_3 + \omega_3'$ останутся постоянными движения, и какая-либо функция, бесконечно мало отличающаяся от $\varepsilon_1 + \varepsilon'$, также будет постоянной движения. Достаточно было бы поэтому бесконечно малого изменения в фазовом распределении ансамбля комбинированных систем для того, чтобы получился случай статистического

равновесия. Эти свойства вполне аналогичны свойствам канонических ансамблей*).

Если соотношения между силами и координатами могут быть выражены линейными уравнениями, то существуют «нормальные» типы колебаний, составленным из которых можно положить действительное движение, и полная энергия может быть разделена на части, соответствующие по отдельности колебаниям этих различных типов. Эти парциальные энергии должны являться постоянными движения, и если какая-либо подобная система распределена в соответствии с показателем, являющимся произвольной функцией парциальных энергий, то ансамбль будет находиться в статистическом равновесии. Пусть показатель является линейной функцией парциальных энергий, скажем, вида

$$A - \frac{\varepsilon_1}{\Theta_1} - \ldots - \frac{\varepsilon_n}{\Theta_n} . \tag{101}$$

Положим также, что имеется еще второй ансамбль, образованный из систем, в которых силы являются линейными функциями координат и которые распределены по фазам соответственно показателю, являющемуся линейной функцией парциальных энергий, относящихся к нормальным типам колебаний, скажем, вида

$$A' - \frac{\varepsilon_1'}{\Theta_1'} - \ldots - \frac{\varepsilon_m'}{\Theta_m'} . \tag{102}$$

Так как оба ансамбля находятся в статистическом равновесии, то и ансамбль, образованный путем комбинирования каждой системы первого ансамбля с каждой системой второго, также будет находиться в статистическом равновесии. Его распределение по фазам будет представляться показателем

$$A + A' - \frac{\varepsilon_1}{\Theta_1} - \ldots - \frac{\varepsilon_n}{\Theta_n} - \frac{\varepsilon_1'}{\Theta_1'} - \ldots - \frac{\varepsilon_m'}{\Theta_m'} , \tag{103}$$

и парциальные энергии, представленные числителями в этой формуле, будут постоянными движения комбинированных систем, образующих третий ансамбль.

Если теперь мы приложим к этим комбинированным системам бесконечно малые силы, действующие между системами-компо-

*) В приводимых выше показателях член, содержащий энергию, нельзя опустить, так как без этого члена условию, выраженному уравнением (89), невозможно удовлетворить.

Исследование вышеописанного случая статистического равновесия может служить основанием для теории термодинамического равновесия вращающихся тел—предмет, который был исследован Максвеллом в мемуаре «On Boltzmann's Theorem on the average Distribution of Energy in a System of material Points», Cambr. Phil. Trans., XII, p. 547 (1878).

нентами и подчиненные тем же общим законам, которым подчинены уже имеющиеся силы, т. е. консервативные и являющиеся линейными функциями координат, то мы получим $n+m$ типов нормальных колебаний и $n+m$ парциальных энергий, представляющих собой независимые постоянные движения. Если все первоначальные $n+m$ нормальных типов колебаний обладают различными периодами, то новые типы нормальных колебаний лишь бесконечно мало отличаются от старых и новые парциальные энергии, являющиеся постоянными движения, будут приблизительно теми же фазовыми функциями, что и старые. Таким образом, фазовое распределение в ансамбле комбинированных систем после введения указанных бесконечно малых сил лишь бесконечно мало отличается от распределения при статистическом равновесии.

Положение не так просто, когда некоторые из нормальных типов движения имеют один и тот же период. В этом случае введение бесконечно малых сил может полностью изменить нормальные типы движения. Однако, сумма парциальных энергий для всех первоначальных типов колебаний, обладающих тем или иным одинаковым периодом, будет почти тождественна (как функция фазы, т. е. координат и импульсов) сумме парциальных энергий для нормальных типов колебаний, имеющих тот же самый или почти тот же самый период после добавления новых сил. Если поэтому парциальные энергии в показателях первых двух ансамблей (101) и (102), соответствующие типам колебаний, имеющих одинаковый период, имеют один и тот же делитель, то то же самое будет иметь место и для показателя (103) ансамбля из комбинированных систем и представляемое им распределение будет лишь бесконечно мало отличаться от распределения, которое осталось бы в статистическом равновесии и после введения новых сил*).

То же самое осталось бы справедливым и в том случае, если бы в показателях каждого из первоначальных ансамблей мы подставили вместо члена или членов, соответствующих какому-либо из периодов, отсутствующих в другом ансамбле, любую функцию соответствующей этому периоду полной энергии, подверженную лишь общему ограничению, выражаемому уравнением (89). Но чтобы ансамбль комбинированных систем (с добавленными силами) всегда оставался приближенно в статистическом равновесии, необходимо, чтобы показатели первоначальных ансамблей являлись линейными функциями

*) Интересно сравнить приведенные выше соотношения с законами, управляющими обменом энергии между телами посредством излучения, хотя явления излучения полностью выходят за пределы настоящей работы, предмет исследования которой ограничен системами с конечным числом степеней свободы.

парциальных энергий, соответствующих колебаниям с периодами, общими обоим ансамблям, и чтобы коэффициенты таких парциальных энергий были одинаковыми в обоих показателях*).

Свойства канонически распределенных ансамблей систем по отношению к равновесию новых ансамблей, которые могут быть образованы путем комбинирования каждой системы одного ансамбля с каждой системой другого, не являются, таким образом, характерными только для них, поскольку аналогичные свойства могут принадлежать и многим другим распределениям при специальных ограничениях в отношении рассматриваемых систем и сил. Однако, каноническое распределение, очевидно, является наиболее простым случаем этого вида, а именно, случаем, для которого описанные соотношения справедливы при наименьших ограничениях.

Возвращаясь к случаю канонического распределения, мы найдем дальнейшие аналогии с термодинамическими системами, предположив, как в предыдущей главе**), что потенциальная энергия $\varepsilon_q$ зависит не только от координат $q_1, \ldots, q_n$, определяющих конфигурацию системы, но также от некоторых координат $a_1, a_2, \ldots$ тел, которые мы назовем *внешними*, разумея под этим просто, что они не должны рассматриваться как части нашей системы, хотя силы, действующие на систему, зависят от их положений. Силы, действующие на эти внешние тела со стороны системы, будут представлены выражениями

$$-\frac{\partial \varepsilon_q}{\partial a_1}, \quad -\frac{\partial \varepsilon_q}{\partial a_2}, \ldots,$$

тогда как

$$-\frac{\partial \varepsilon_q}{\partial q_1}, \ldots, \quad -\frac{\partial \varepsilon_q}{\partial q_n}$$

представляют все силы, действующие на тела системы, как те, которые зависят от положений внешних тел, так и те, которые зависят только от конфигурации самой системы. При этом предполагается, что $\varepsilon_p$ зависит только от $q_1, \ldots, q_n, p_1, \ldots, p_n$, т. е., другими словами, что кинетическая энергия тел, названных нами внешними, не составляет части кинетической энергии системы. Отсюда следует, что мы можем написать

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial a_1} = \frac{\partial \varepsilon_q}{\partial a_1} = -A_1, \tag{104}$$

*) Изложенное может быть, вероятно, достаточно хорошо иллюстрировано простым случаем, когда $n=1$ в каждой системе. Если периоды для обеих систем различны, они могут быть распределены соответственно любым функциям энергий; но если эти периоды одинаковы, то для того, чтобы комбинированный ансамбль с добавочными силами мог находиться в статистическом равновесии, обе системы должны быть распределены канонически с одинаковым модулем.

**) См. в особенности главу I, стр. 18.

хотя для производных по внутренним координатам подобное уравнение не будет иметь места

Мы будем всегда предполагать, что эти внешние координаты имеют одни и те же значения для всех систем любого ансамбля. В случае канонического распределения, т. е. когда показатель вероятности фазы является линейной функцией энергии, очевидно, что распределение должно зависеть от значений внешних координат, поскольку от них зависит энергия. В уравнении

$$e^{-\frac{\psi}{\Theta}} = \int_{\text{фазы}}^{\text{все}} \dots \int e^{-\frac{\varepsilon}{\Theta}}\, dp_1 \dots dq_n, \tag{105}$$

при помощи которого можно определять $\psi$, внешние координаты $a_1$, $a_2$, ..., неявно содержащиеся в $\varepsilon$, равно как $\Theta$, рассматриваются как постоянные при указанных интегрированиях. Уравнение показывает, что $\psi$ является функцией этих постоянных. Если мы представим себе их значения изменёнными и ансамбль распределенным канонически по их новым значениям, то, дифференцируя уравнение, мы получим

$$\begin{aligned} e^{-\frac{\psi}{\Theta}}\left(-\frac{1}{\Theta}\,d\psi + \frac{\psi}{\Theta^2}\,d\Theta\right) = \frac{1}{\Theta^2}\,d\Theta \int_{\text{фазы}}^{\text{все}} \dots \int \varepsilon e^{-\frac{\varepsilon}{\Theta}}\, dp_1 \dots dq_n - \\ - \frac{1}{\Theta}\,da_1 \int_{\text{фазы}}^{\text{все}} \dots \int \frac{\partial \varepsilon}{\partial a_1} e^{-\frac{\varepsilon}{\Theta}}\, dp_1 \dots dq_n - \\ - \frac{1}{\Theta}\,da_2 \int_{\text{фазы}}^{\text{все}} \dots \int \frac{\partial \varepsilon}{\partial a_2} e^{-\frac{\varepsilon}{\Theta}}\, dp_1 \dots dq_n - \dots, \end{aligned} \tag{106}$$

или, умножая на $\Theta e^{\frac{\psi}{\Theta}}$ и полагая

$$-\frac{\partial \varepsilon}{\partial a_1} = A_1, \qquad -\frac{\partial \varepsilon}{\partial a_2} = A_2, \dots,$$

получим

$$\begin{aligned} -d\psi + \frac{\psi}{\Theta}\,d\Theta = \frac{1}{\Theta}\,d\Theta \int_{\text{фазы}}^{\text{все}} \dots \int \varepsilon e^{\frac{\psi-\varepsilon}{\Theta}}\, dp_1 \dots dq_n + \\ + da_1 \int_{\text{фазы}}^{\text{все}} \dots \int A_1 e^{\frac{\psi-\varepsilon}{\Theta}}\, dp_1 \dots dq_n + \\ + da_2 \int_{\text{фазы}}^{\text{все}} \dots \int A_2 e^{\frac{\psi-\varepsilon}{\Theta}}\, dp_1 \dots dq_n + \dots \end{aligned} \tag{107}$$

Но среднее по ансамблю значение какой-либо величины (средние мы будем вообще обозначать горизонтальной чертой над символом этой величины) определяется уравнением

$$\bar{u} = \int_{\text{фазы}}^{\text{все}} \cdots \int u e^{\frac{\psi - \varepsilon}{\Theta}} \, dp_1 \cdots dq_n. \tag{108}$$

Сравнивая с предыдущим уравнением, мы получаем

$$d\psi = \frac{\psi}{\Theta} d\Theta - \frac{\bar{\varepsilon}}{\Theta} d\Theta - \bar{A}_1 da_1 - \bar{A}_2 da_2 - \cdots \tag{109}$$

Или, так как

$$\frac{\psi - \varepsilon}{\Theta} = \eta \tag{110}$$

и

$$\frac{\bar{\psi} - \bar{\varepsilon}}{\Theta} = \bar{\eta}, \tag{111}$$

то

$$d\psi = \bar{\eta} \, d\Theta - \bar{A}_1 da_1 - \bar{A}_2 da_1 - \cdots \tag{112}$$

Далее, поскольку (111) дает

$$d\psi - d\bar{\varepsilon} = \Theta \, d\bar{\eta} + \bar{\eta} \, d\Theta, \tag{113}$$

мы получаем также

$$d\bar{\varepsilon} = -\Theta \, d\bar{\eta} - \bar{A}_1 da_1 - \bar{A}_2 da_2 - \cdots \tag{114}$$

Это уравнение, если пренебречь знаком усреднения, тождественно по форме с термодинамическим уравнением

$$d\eta = \frac{d\varepsilon + A_1 da_1 + A_2 da_2 + \ldots}{T}, \tag{115}$$

или

$$d\varepsilon = T \, d\eta - A_1 da_1 - A_2 da_2 - \ldots, \tag{116}$$

выражающим соотношение между энергией, температурой и энтропией тела, находящегося в термодинамическом равновесии, и силами, с которыми оно воздействует на внешние тела — соотношение, являющееся математическим выражением второго закона термодинамики для обратимых процессов. Модуль в статистическом уравнении соответствует температуре в термодинамическом уравнении, а средний показатель вероятности с *обратным знаком* соответствует энтропии. Но в термодинамическом уравнении энтропия $\eta$ является величиной, определенной лишь самим уравнением и определенной неполностью, так как уравнение определяет лишь ее дифференциал, а постоянная интегрирования остается произвольной. С другой

стороны, в статистическом уравнении $\eta$ определено полностью как среднее по каноническому ансамблю систем значение логарифма коэффициента фазовой вероятности.

Мы можем поэтому сравнить уравнение (112) с термодинамическим уравнением

$$\psi = -\eta\, dT - A_1\, da_1 - A_2\, da_2 - \ldots, \tag{117}$$

в котором $\psi$ представляет собой функцию, получающуюся в результате вычитания из энергии произведения температуры и энтропии.

Насколько далеко или в каком смысле аналогия трех уравнений представляет собой доказательства термодинамических уравнений или дает возможность вывести какие-либо заключения о поведении материальных систем, как оно описывается теоремами термодинамики, является вопросом, ответ на который мы отложим до тех пор, пока не проведем дальнейшее исследование свойств ансамбля систем, распределенного по фазам в соответствии с рассмотренным законом. Аналогии, которые мы отметили, по меньшей мере дают повод к такому исследованию, которое естественно начать с определения средних по ансамблю значений наиболее важных величин, относящихся к системам и к распределению ансамбля по различным значениям этих величин.

ГЛАВА V

# СРЕДНИЕ ВЕЛИЧИНЫ ДЛЯ КАНОНИЧЕСКОГО АНСАМБЛЯ СИСТЕМ

В простом, но важном случае системы, состоящей из материальных точек, употребляя прямоугольные координаты, мы получим для произведения дифференциалов координат

$$dx_1\, dy_1\, dz_1 \cdots dx_\nu\, dy_\nu\, dz_\nu$$

и для произведения дифференциалов импульсов

$$m_1\, d\dot{x}_1 m_1\, d\dot{y}_1 m_1\, d\dot{z}_1 \cdots m_\nu\, d\dot{x}_\nu m_\nu\, d\dot{y}_\nu m_\nu\, d\dot{z}_\nu.$$

Произведение этих выражений, представляющее собой элементы фазового пространства, можно кратко записать в виде

$$m_1\, d\dot{x}_1 \ldots m_\nu\, d\dot{z}_\nu\, dx_1 \ldots dz_\nu;$$

тогда интеграл

$$\int \cdots \int e^{\frac{\psi-\varepsilon}{\Theta}}\, m_1\, d\dot{x}_1 \ldots m_\nu\, d\dot{z}_\nu\, dx_1 \ldots dz_\nu \qquad (118)$$

представляет вероятность нахождения произвольно выбранной из канонически распределенного ансамбля системы в каких-либо заданных фазовых границах.

В этом случае

$$\varepsilon = \varepsilon_q + \frac{1}{2}\, m_1 \dot{x}_1^2 + \ldots + \frac{1}{2}\, m_\nu \dot{z}_\nu^2 \qquad (119)$$

и

$$e^{\frac{\psi-\varepsilon}{\Theta}} = e^{\frac{\psi-\varepsilon_q}{\Theta}}\, e^{-\frac{m_1\dot{x}_1^2}{2\Theta}} \ldots e^{-\frac{m_\nu\dot{z}_\nu^2}{2\Theta}}. \qquad (120)$$

Потенциальная энергия $\varepsilon_q$ не зависит от скоростей, и если пределы интегрирования по координатам независимы от скоростей и пределы нескольких различных скоростей не зависят как друг от друга, так и от координат, кратный интеграл

может быть представлен произведением интегралов

$$\int \dots \int e^{-\frac{\psi - e_q}{\Theta}} dx_1 \dots dz_\nu \int e^{-\frac{m_1 \dot{x}_1^2}{2\Theta}} m_1 d\dot{x}_1 \dots$$

$$\dots \int e^{-\frac{m_\nu \dot{z}_\nu^2}{2\Theta}} m_\nu d\dot{z}_\nu. \qquad (121)$$

Это показывает, что вероятность того, что конфигурация находится в каких-либо заданных границах, не зависит от скоростей и что вероятность того, что какая-либо компонента скорости лежит между какими-либо заданными пределами, независима от других компонент скорости и от конфигурации.

Так как

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{m_1 \dot{x}_1^2}{2\Theta}} m_1 d\dot{x}_1 = \sqrt{2\pi m_1 \Theta} \qquad (122)$$

и

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{2} m_1 \dot{x}_1^2 e^{-\frac{m_1 \dot{x}_1^2}{2\Theta}} m_1 d\dot{x}_1 = \sqrt{\frac{1}{2}\pi m_1 \Theta^3}, \qquad (123)$$

то среднее значение той части кинетической энергии, которая соответствует скорости $\dot{x}_1$, выражаемое отношением этих интегралов, равно $\frac{1}{2}\Theta$. Это справедливо независимо от того, берется ли среднее для всего ансамбля, или же для какой-либо специальной конфигурации, берется ли оно безотносительно к другим компонентам скоростей, или рассматриваются только те системы, в которых другие компоненты скоростей имеют определенные значения или лежат между определенными пределами.

Число координат равно $3\nu$ или $n$. Таким образом, для среднего значения кинетической энергии системы мы имеем

$$\bar{\varepsilon}_p = \frac{3}{2}\nu\Theta = \frac{1}{2} n\Theta. \qquad (124)$$

Это одинаково справедливо как тогда, когда среднее берется по всему ансамблю, так и тогда, когда оно ограничено отдельной конфигурацией.

Распределение систем по компонентам их скоростей следует «закону ошибок»; вероятность того, что значение той или иной компоненты скорости лежит между какими-либо заданными пределами, дается значением соответствующего интеграла в (121), взятого между этими пределами, деленным

на $(2\pi m\Theta)^{1/2}$, т. е. на значение того же интеграла при бесконечных пределах. Таким образом, вероятность того, что значение $\dot{x}_1$ лежит между какими-либо заданными пределами, дается выражением

$$\left(\frac{m_1}{2\pi\Theta}\right)^{\frac{1}{2}} \int e^{-\frac{m_1\dot{x}_1^2}{2\Theta}}\, d\dot{x}_1. \tag{125}$$

Это выражение упрощается, если скорость выражена через соответствующую энергию. Если мы положим

$$s = \left(\frac{m_1}{2\Theta}\right)^{\frac{1}{2}} \dot{x}_1,$$

то вероятность того, что $s$ лежит между какими-либо заданными пределами, дается выражением

$$\frac{1}{\sqrt{\pi}} \int e^{-s^2}\, ds. \tag{126}$$

Здесь $s$ — отношение рассматриваемой компоненты скорости к той, которой соответствовала бы энергия $\Theta$; другими словами, $s^2$ есть частное от деления энергии, соответствующей рассматриваемой компоненте скорости, на $\Theta$. Распределение по парциальным энергиям, соответствующим компонентам скоростей, будет, таким образом, одинаковым для всех компонент скоростей.

Вероятность того, что конфигурация заключена внутри каких-либо заданных границ, дается значением выражения

$$M^{\frac{3}{2}} (2\pi\Theta)^{\frac{3\nu}{2}} \int \dots \int e^{\frac{\psi-\varepsilon_q}{\Theta}}\, dx_1 \dots dz_\nu, \tag{127}$$

для этих границ, причем $M$ обозначает произведение всех масс. Это выражение получается из (121) подстановкой значений интегралов, относящихся к скоростям, взятых между бесконечными пределами.

Весьма сходные результаты можно получить в общем случае консервативной системы с $n$ степенями свободы. Поскольку $\varepsilon_p$ — однородная квадратичная функция всех $p$, она может быть разделена на части по формуле

$$\varepsilon_p = \frac{1}{2} p_1 \frac{\partial \varepsilon_p}{\partial p_1} + \dots + \frac{1}{2} p_n \frac{\partial \varepsilon_p}{\partial p_n}, \tag{128}$$

где $\varepsilon_p$ в частных производных можно, не меняя смысла, заменить через $\varepsilon$. Среднее значение первой из этих частей

для какой-либо заданной конфигурации выражается частным

$$\frac{\int_{-\infty}^{+\infty}\cdots\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{1}{2}p_1\frac{\partial\varepsilon}{\partial p_1}e^{\frac{\psi-\varepsilon}{\Theta}}dp_1\ldots dp_n}{\int_{-\infty}^{+\infty}\cdots\int_{-\infty}^{+\infty}e^{\frac{\psi-\varepsilon}{\Theta}}dp_1\ldots dp_n}. \tag{129}$$

Но интегрирование по частям дает

$$\int_{-\infty}^{+\infty}p_1e^{\frac{\psi-\varepsilon}{\Theta}}\frac{\partial z}{\partial p_1}dp_1=\Theta\int_{-\infty}^{+\infty}e^{\frac{\psi-\varepsilon}{\Theta}}dp_1. \tag{130}$$

При подстановке этого значения вышеприведенное частное сводится к $\frac{\Theta}{2}$, и, следовательно, таково среднее значение $\frac{1}{2}p_1\frac{\partial z}{\partial p_1}$ для данной конфигурации. Так как это значение не зависит от конфигурации, оно должно быть также средним по всему ансамблю, в чем легко убедиться непосредственно. (Для того чтобы наше предыдущее доказательство было применимо непосредственно ко всему ансамблю, нам достаточно написать $dp_1\ldots dq_n$ вместо $dp_1\ldots dp_n$ в кратных интегралах.) Это дает для среднего значения полной кинетической энергии какой-либо заданной конфигурации или всего ансамбля $\frac{1}{2}n\Theta$, как уже было показано для случая материальных точек.

Механический смысл различных частей, на которые подразделяется в уравнении (128) кинетическая энергия, станет ясным, если мы представим себе, что система в результате приложения соответствующих сил (отличных от тех, которые обусловлены $\varepsilon_q$, и достаточно больших, чтобы последними можно было пренебречь в сравнении с ними) была выведена из состояния покоя и приведена в состояние рассматриваемого движения настолько быстро, что в течение процесса не произошло заметного изменения конфигурации, и таким способом, что отношения скоростей также сохранились в течение процесса неизменными. Если мы обозначим через

$$F_1dq_1+\ldots+F_n\,dq_n$$

работу этих сил, то в течение периода их действия мы будем иметь, согласно уравнению (3),

$$\dot{p}_1=-\frac{\partial\varepsilon_p}{\partial q_1}-\frac{\partial\varepsilon_q}{\partial q_1}+F_1=-\frac{\partial\varepsilon}{\partial q_1}+F_1.$$

Работу силы $F_1$ можно вычислить следующим образом:

$$\int F_1 dq_1 = \int \dot{p}_1 dq_1 + \int \frac{\partial \varepsilon}{\partial q_1} dq_1,$$

причем последний член можно отбросить, так как конфигурация не меняется заметно за время действия сил. (Заметим, что другие члены содержат множители, возрастающие при убывании времени действия сил.) Таким образом, мы получаем

$$\int F_1 dq_1 = \int \dot{p}_1 \dot{q}_1 dt = \int \dot{q}_1 dp = \frac{\dot{q}_1}{p_1} \int p_1 dp_1. \tag{131}$$

Так как $p$ являются линейными функциями $\dot{q}$ (с коэффициентами, содержащими $q$), то предполагаемое постоянство $q$ и отношений $\dot{q}$ друг к другу приводит к постоянству отношения $\dot{q}_1/p_1$. Пределами последнего интеграла необходимо, очевидно, взять нуль и значение $p_1$ в первоначально рассматриваемой фазе, а величины, стоящие перед знаком интеграла, должны также соответствовать этой фазе. Таким образом,

$$\int F_1 dq_1 = \frac{1}{2} p_1 \dot{q}_1 = \frac{1}{2} p_1 \frac{\partial \varepsilon}{\partial p_1}. \tag{132}$$

Иными словами, отдельные части, на которые разделяется по уравнению (128) кинетическая энергия, представляют собой доли энергии, сообщаемые системе при рассматриваемых условиях различными силами $F_1, \ldots, F_n$.

Следующее преобразование не только позволяет получить значение средней кинетической энергии, но может также служить для того, чтобы отличить распределение ансамбля по конфигурациям от его распределения по скоростям.

Поскольку $2\varepsilon_p$ есть однородная квадратичная функция $p$, не могущая обладать отрицательным значением, она всегда может быть выражена (и притом несколькими способами) в виде суммы квадратов линейных функций $p$*). Коэффициенты в этих линейных функциях, подобно коэффициентам в квадратичной функции, должны рассматриваться в общем случае как функции $q$. Пусть

$$2\varepsilon_p = u_1^2 + u_2^2 + \ldots + u_n^2, \tag{133}$$

где $u_1, \ldots, u_n$ — упомянутые линейные функции $p$. Если обозначить через

$$\frac{\partial (p_1, \ldots, p_n)}{\partial (u_1, \ldots, u_n)}$$

*) Приведение требует лишь повторного применения процесса «дополнения до квадрата», употребляемого при решении квадратных уравнений.

якобиан, т. е. определитель, составленный из частных производных вида $\frac{\partial p}{\partial u}$, то мы можем подставить

$$\frac{\partial (p_1, \ldots, p_n)}{\partial (u_1, \ldots, u_n)} du_1 \ldots du_n$$

вместо

$$dp_1 \ldots dp_n$$

в кратные интегралы любой из наших формул. Необходимо заметить, что этот определитель является функцией одних только $q$. Знак подобного определителя зависит от относительного порядка переменных в числителе и знаменателе. Однако, поскольку индексы при $u$ употребляются только для того, чтобы отличить эти функции друг от друга, и поскольку между $p$ и $u$ с одинаковыми индексами не предполагается никакого специального соотношения, мы можем, очевидно, не теряя в общности, предположить индексы выбранными так, чтобы определитель был положительным.

Так как $u$ являются линейными функциями $p$, то если интегрирования охватывают все значения $p$ (при постоянных $q$) по одному и только по одному разу, все значения $u$ также будут охватываться по одному и только по одному разу и пределы для всех $u$ будут равны $\pm \infty$. Без предположения, сделанного в последнем абзаце, верхний предел не всегда будет равен $+\infty$, как это становится очевидным при рассмотрении эффекта перемены знака $u$. Но при сделанном предположении (что определитель всегда положителен) мы можем взять верхний предел равным $+\infty$ и нижний $-\infty$ для всех $u$. Аналогичные соображения применимы и тогда, когда интегрирование не распространяется на все значения $p$ и, следовательно, на все значения $u$. Интегралы всегда можно взять от меньшего значения $u$ до большего.

Общий интеграл, выражающий долю ансамбля, заключающуюся внутри каких-либо заданных фазовых границ, приводится таким образом к виду

$$\int \ldots \int e^{\frac{\psi - \varepsilon_q}{\vartheta}} \frac{\partial (p_1, \ldots, p_n)}{\partial (u_1, \ldots, u_n)} e^{-\frac{u_1^2 \ldots u_n^2}{2\vartheta}} du_1 \ldots du_n dq_1 \ldots dq_n. \quad (134)$$

Следовательно, для среднего значения части кинетической энергии, выражаемой $\frac{1}{2} u_1^2$, независимо от того, берется ли среднее по всему ансамблю или только для данной конфигу

рации, мы имеем

$$\frac{1}{2}\overline{u_1^2} = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{2} u_1^2 e^{-\frac{u_1^2}{2\Theta}} du_1}{\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{u_1^2}{2\Theta}} du_1} = \frac{\left(\frac{1}{2}\pi\Theta^3\right)^{\frac{1}{2}}}{(2\pi\Theta)^{\frac{1}{2}}} = \frac{\Theta}{2}, \qquad (135)$$

а для среднего значения всей кинетической энергии $\frac{1}{2}n\Theta$, как и раньше.

Часть ансамбля, заключенную внутри каких-либо заданных границ конфигурации, найдем интегрированием (134) по $u$ от $-\infty$ до $+\infty$. Это дает

$$(2\pi\Theta)^{\frac{n}{2}} \int \cdots \int e^{\frac{\psi-\varepsilon_q}{\Theta}} \frac{\partial(p_1, \ldots, p_n)}{\partial(u_1, \ldots, u_n)} dq_1 \ldots dq_n, \qquad (136)$$

откуда следует, что значение якобиана не зависит от способа, которым $2\varepsilon_p$ разлагается на сумму квадратов. Мы можем непосредственно проверить это и в то же время получить более простое выражение для якобиана следующим образом.

Заметим, что, поскольку $u$ являются линейными функциями $p$, а $p$ — линейными функциями $\dot{q}$, то $u$ должны быть также линейными функциями $\dot{q}$, так что производная вида $\frac{du}{\partial q}$ будет независима от $\dot{q}$ и будет функцией только $q$. Будем обозначать через $\frac{\partial p_x}{\partial u_y}$ общий элемент якобиана. Мы имеем

$$\frac{\partial p_x}{\partial u_y} = \frac{\partial}{\partial u_y}\frac{\partial \varepsilon}{\partial \dot{q}_x} = \frac{\partial}{\partial u_y}\sum_{r=1}^{r=n}\frac{\partial \varepsilon}{\partial u_r}\cdot\frac{\partial u_r}{\partial \dot{q}_x} =$$

$$= \sum_{r=1}^{r=n}\left(\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial u_y\, \partial u_r}\frac{\partial u_r}{\partial \dot{q}_x}\right) = \frac{\partial}{\partial \dot{q}_x}\frac{\partial \varepsilon}{\partial u_y} = \frac{\partial u_y}{\partial \dot{q}_x}; \qquad (137)$$

следовательно,

$$\frac{\partial(p_1, \ldots, p_n)}{\partial(u_1, \ldots, u_n)} = \frac{\partial(u_1, \ldots, u_n)}{\partial(\dot{q}_1, \ldots, \dot{q}_n)} \qquad (138)$$

и

$$\left(\frac{\partial(p_1, \ldots, p_n)}{\partial(u_1, \ldots, u_n)}\right)^2 = \left(\frac{\partial(u_1, \ldots, u_n)}{\partial(\dot{q}_1, \ldots, \dot{q}_n)}\right)^2 = \frac{\partial(p_1, \ldots, p_n)}{\partial(\dot{q}_1, \ldots, \dot{q}_n)}. \qquad (139)$$

Все эти определители являются функциями только $q$ *). По-

*) Необходимо отметить, что доказательство выражения (137) зависит от *линейности* соотношений между $u$ и $\dot{q}$, которая делает $\frac{\partial u_r}{\partial \dot{q}_x}$ постоянной по отношению к рассматриваемым здесь дифференцированиям. Ср. примечание на стр. 25.

следний из них есть, очевидно, гессиан, или определитель, образованный из производных второго порядка от кинетической энергии по $\dot{q}_1, \ldots, \dot{q}_n$. Обозначим его через $\Delta_{\dot{q}}$. Обратный определитель

$$\frac{\partial(\dot{q}_1, \ldots, \dot{q}_n)}{\partial(p_1, \ldots, p_n)},$$

который является гессианом кинетической энергии, рассматриваемой как функция $p$, мы обозначим через $\Delta_p$.

Если положить

$$e^{-\frac{\psi_p}{\Theta}} = \int_{-\infty}^{+\infty} \cdots \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{\varepsilon_p}{\Theta}} \Delta_p^{\frac{1}{2}} dp_1 \ldots dp_n =$$

$$= \int_{-\infty}^{+\infty} \cdots \int_{-\infty}^{+\infty} e^{\frac{-u_1^2 \ldots u_n^2}{2\Theta}} du_1 \ldots du_n = (2\pi\Theta)^{\frac{n}{2}} \tag{140}$$

и

$$\psi_q = \psi - \psi_p, \tag{141}$$

то доля ансамбля, заключенная внутри любых заданных границ конфигурации (136), может быть выражена в виде

$$\int \cdots \int e^{\frac{\psi_q - \varepsilon_q}{\Theta}} \Delta_q^{\frac{1}{2}} dq_1 \ldots dq_n, \tag{142}$$

причем постоянная $\psi_q$ может быть определена условием, что значение интеграла, взятого по всем конфигурациям, равно единице *).

Когда ансамбль систем распределен по *конфигурациям* так, как описывается этой формулой, т. е. когда его распре-

---

*) В простом, но важном случае, когда $\Delta_{\dot{q}}$ не зависит от $q$ и $\varepsilon_q$ есть квадратичная функция $q$, если мы обозначим через $\varepsilon_a$ наименьшее значение $\varepsilon_q$ (или $\varepsilon$), совместимое с данными значениями внешних координат, то уравнение, определяющее $\psi_q$, можно написать в виде

$$e^{\frac{\varepsilon_a - \psi_q}{\Theta}} = \Delta_q^{\frac{1}{2}} \int_{-\infty}^{+\infty} \cdots \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{\varepsilon_q - \varepsilon_a}{\Theta}} dq_1 \ldots dq_n.$$

Если мы обозначим через $q_1', \ldots, q_n'$ значения $q_1, \ldots, q_n$, придающие $\varepsilon_q$ ее наименьшее значение $\varepsilon_a$, то очевидно, что $\varepsilon_q - \varepsilon_a$ есть однородная квадратичная функция разностей $q_1 - q_1', \ldots$ и что $dq_1, \ldots, dq_n$ можно рассматривать как дифференциалы этих разностей. Следовательно, вычисление этих интегралов аналитически подобно вычислению интеграла

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \cdots \int_{-\infty}^{+\infty} e^{\frac{\varepsilon_p}{\Theta}} dp_1 \ldots dp_n,$$

деление по конфигурациям такое же, как у ансамбля, канонически распределенного по фазам, мы можем сказать, отвлекаясь от его скоростей, что он *канонически распределен по конфигурациям*.

Для любой заданной конфигурации часть систем, лежащая внутри каких-либо заданных границ скорости, дается

---

для которого мы нашли значение $\Delta_{\dot{p}}^{-\frac{1}{2}}(2\pi\theta)^{\frac{n}{2}}$. Тем же методом или по аналогии мы получим

$$e^{\frac{\varepsilon_a-\psi_q}{\theta}}=\left(\frac{\Delta_{\dot{q}}}{\Delta_q}\right)^{\frac{1}{2}}(2\pi\theta)^{\frac{n}{2}},$$

где $\Delta_q$ — гессиан потенциальной энергии, рассматриваемой как функция $q$. Легко видеть, что $\Delta_q$ зависит от сил системы и не зависит от масс, тогда как $\Delta_{\dot{q}}$ или обратная ему величина зависит от масс и не зависит от сил. Хотя значение всякого гессиана зависит от употребляемой системы координат, отношение $\frac{\Delta_q}{\Delta_{\dot{q}}}$ одно и то же для всех систем.

Умножая последнее уравнение на (140), мы получаем

$$e^{\frac{\varepsilon_a-\psi}{\theta}}=\left(\frac{\Delta_{\dot{q}}}{\Delta_q}\right)^{\frac{1}{2}}(2\pi\theta)^{n}.$$

Для среднего значения потенциальной энергии получаем

$$\bar{\varepsilon}_q-\varepsilon_a=\frac{\int_{-\infty}^{+\infty}\cdots\int_{-\infty}^{+\infty}(\varepsilon_q-\varepsilon_a)\,e^{-\frac{\varepsilon_q-\varepsilon_a}{\theta}}\,dq_1\ldots dq_n}{\int_{-\infty}^{+\infty}\cdots\int_{-\infty}^{+\infty}e^{-\frac{\varepsilon_q-\varepsilon_a}{\theta}}\,dq_1\ldots dq_n};$$

вычисление этого выражения подобно вычислению выражения

$$\frac{\int_{-\infty}^{+\infty}\cdots\int_{-\infty}^{+\infty}\varepsilon_p e^{-\frac{\varepsilon_p}{\theta}}\,dp_1\ldots dp_n}{\int_{-\infty}^{+\infty}\cdots\int_{-\infty}^{+\infty}e^{-\frac{\varepsilon_p}{\theta}}\,dp_1\ldots dp_n},$$

которое дает среднее значение кинетической энергии и для которого мы нашли значение $\frac{1}{2}n\theta$. Соответственно имеем

$$\bar{\varepsilon}_q-\varepsilon_a=\frac{1}{2}n\theta.$$

Складывая с уравнением

$$\bar{\varepsilon}_p=\frac{1}{2}n\theta,$$

получаем

$$\varepsilon-\varepsilon_a=n\theta.$$

отношением кратного интеграла

$$\int \dots \int e^{-\frac{\varepsilon_p}{\Theta}} dp_1 \dots dp_n$$

или ему эквивалентного

$$\int \dots \int e^{\frac{-u_1^2 - \dots - u_n^2}{2\Theta}} \Delta_{\dot{q}}^{\frac{1}{2}} du_1 \dots du_n,$$

взятого в рассматриваемых границах, к значению этого же интеграла, взятого между пределами $\pm\infty$. Но значение второго кратного интеграла для пределов $\pm\infty$, очевидно, равно

$$\Delta_{\dot{q}}^{\frac{1}{2}} (2\pi\Theta)^{\frac{n}{2}}.$$

Следовательно, мы можем написать

$$\int \dots \int e^{\frac{\psi_p - \varepsilon_p}{\Theta}} du_1 \dots du_n, \tag{143}$$

или

$$\int \dots \int e^{\frac{\psi_p - \varepsilon_p}{\Theta}} \Delta_p^{\frac{1}{2}} dp_1 \dots dp_n, \tag{144}$$

или, наконец,

$$\int \dots \int e^{\frac{\psi_p - \varepsilon_p}{\Theta}} \Delta_{\dot{q}}^{\frac{1}{2}} d\dot{q}_1 \dots d\dot{q}_n \tag{145}$$

для части систем какой-либо заданной конфигурации, заключенной внутри данных границ скорости.

Когда системы распределены по скоростям согласно этим формулам, т. е. когда распределение по скоростям подобно распределению ансамбля, канонически распределенного по фазам, мы скажем, что они *канонически распределены по скорости*.

Часть всего ансамбля, заключенная внутри каких-либо заданных фазовых границ, которую мы раньше выразили в виде

$$\int \dots \int e^{\frac{\psi - \varepsilon}{\Theta}} dp_1 \dots dp_n\, dq_1 \dots dq_n, \tag{146}$$

может быть также выражена в виде

$$\int \dots \int e^{\frac{\psi - \varepsilon}{\Theta}} \Delta_{\dot{q}}\, d\dot{q}_1 \dots d\dot{q}_n\, dq_1 \dots dq_n. \tag{147}$$

ГЛАВА VI

# ПРОСТРАНСТВО КОНФИГУРАЦИЙ И ПРОСТРАНСТВО СКОРОСТЕЙ

Формулы последних абзацев предыдущей главы, относящиеся к каноническим ансамблям, приводят к некоторым общим понятиям и принципам, которые мы рассмотрим в этой главе и применение которых отнюдь не ограничено каноническим законом распределения*). Мы видели в главе IV, что природа распределения, названного нами каноническим, не зависит от системы координат, в которой оно описывается, и определяется полностью модулем. Отсюда следует, что величина, представленная кратным интегралом (142), т. е. часть ансамбля, лежащая между определенными граничными конфигурациями, не зависит от системы координат и определяется полностью модулем и граничными конфигурациями. Далее, $\psi$, как мы видели раньше, представляет собой величину, независимую от системы координат, в которой она определяется. То же, очевидно, справедливо по уравнению (140) и для $\psi_p$ и, следовательно, по (141) для $\psi_q$. Поэтому экспоненциальный множитель в кратном интеграле (142) представляет собой величину, не зависящую от системы координат. Отсюда следует, что значение кратного интеграла вида

$$\int \dots \int \Delta_q^{\frac{1}{2}} dq_1 \dots dq_n \qquad (148)$$

не зависит от системы координат, употребляемой при его вычислении, что сразу же станет очевидным, если мы представим себе кратный интеграл разбитым на части, столь малые, что экспоненциальный множитель можно рассматривать в каждой части как постоянный.

*) Эти понятия и принципы при более логическом расположении материала следовало бы отнести к главе I, с которой они тесно связаны. Строгие требования логической упорядоченности были, однако, принесены нами в жертву естественному развитию предмета, и несьма элементарные понятия опущены до тех пор, пока они не выявились сами собою при изучении ведущих проблем.

Точно так же формулы (144) и (145), выражающие вероятность того, что (принадлежащая каноническому ансамблю) система данной конфигурации заключена между определенными границами скорости, показывают, что кратные интегралы вида

$$\int \dots \int \Delta_p^{\frac{1}{2}} dp_1 \dots dp_n \tag{149}$$

или

$$\int \dots \int \Delta_{\dot{q}}^{\frac{1}{2}} d\dot{q}_1 \dots d\dot{q}_n, \tag{150}$$

относящиеся к скоростям, возможным для данной конфигурации, когда пределы образованы данными скоростями, имеют значения, не зависящие от используемой координатной системы.

Эти соотношения легко проверить непосредственно. Было уже доказано, что

$$\frac{\partial (P_1, \dots, P_n)}{\partial (p_1, \dots, p_n)} = \frac{\partial (\dot{q}_1, \dots, \dot{q}_n)}{\partial (\dot{Q}_1, \dots, \dot{Q}_n)} = \frac{\partial (q_1, \dots, q_n)}{\partial (Q_1, \dots, Q_n)},$$

где $q_1, \dots, q_n$, $p_1, \dots, p_n$ и $Q_1, \dots, Q_n$, $P_1, \dots, P_n$ — две системы координат и импульсов*). Отсюда следует, что

$$\int \dots \int \left( \frac{\partial (p_1, \dots, p_n)}{\partial (\dot{q}_1, \dots, \dot{q}_n)} \right)^{\frac{1}{2}} dq_1 \dots dq_n =$$

$$= \int \dots \int \left( \frac{\partial (p_1, \dots, p_n)}{\partial (\dot{q}_1, \dots, \dot{q}_n)} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{\partial (q_1, \dots, q_n)}{\partial (Q_1, \dots, Q_n)} dQ_1 \dots dQ_n =$$

$$= \int \dots \int \left( \frac{\partial (p_1, \dots, p_n)}{\partial (\dot{q}_1, \dots, \dot{q}_n)} \right)^{\frac{1}{2}} \left( \frac{\partial (P_1, \dots, P_n)}{\partial (p_1, \dots, p_n)} \right)^{\frac{1}{2}} \left( \frac{\partial (\dot{q}_1, \dots, \dot{q}_n)}{\partial (\dot{Q}_1, \dots, \dot{Q}_n)} \right)^{\frac{1}{2}} \times$$

$$\times dQ_1 \dots dQ_n = \int \dots \int \left( \frac{\partial (P_1, \dots, P_n)}{\partial (\dot{Q}_1, \dots, \dot{Q}_n)} \right)^{\frac{1}{2}} dQ_1 \dots dQ_n$$

и

$$\int \dots \int \left( \frac{\partial (\dot{Q}_1, \dots, \dot{Q}_n)}{\partial (P_1, \dots, P_n)} \right)^{\frac{1}{2}} dP_1 \dots dP_n =$$

$$= \int \dots \int \left( \frac{\partial (\dot{Q}_1, \dots, \dot{Q}_n)}{\partial (P_1, \dots, P_n)} \right)^{\frac{1}{2}} \left( \frac{\partial (P_1, \dots, P_n)}{\partial (p_1, \dots, p_n)} \right)^{\frac{1}{2}} dp_1 \dots dp_n =$$

$$= \int \dots \int \left( \frac{\partial (\dot{Q}_1, \dots, \dot{Q}_n)}{\partial (P_1, \dots, P_n)} \right)^{\frac{1}{2}} \left( \frac{\partial (P_1, \dots, P_n)}{\partial (p_1, \dots, p_n)} \right)^{\frac{1}{2}} \left( \frac{\partial (\dot{q}_1, \dots, \dot{q}_n)}{\partial (\dot{Q}_1, \dots, \dot{Q}_n)} \right)^{\frac{1}{2}} \times$$

$$\times dp_1 \dots dp_n = \int \dots \int \left( \frac{\partial (\dot{q}_1, \dots, \dot{q}_n)}{\partial (p_1, \dots, p_n)} \right)^{\frac{1}{2}} dp_1 \dots dp_n$$

*) См. уравнение (29).

Кратный интеграл

$$\int \dots \int dp_1 \dots dp_n dq_1 \dots dq_n, \tag{151}$$

который можно также написать в виде

$$\int \dots \int \Delta_{\dot{q}} \, d\dot{q}_1 \dots d\dot{q}_n dq_1 \dots dq_n, \tag{152}$$

будучи взят внутри любых заданных фазовых границ, как было показано, имеет значение, не зависящее от употребляемых координат. Этот кратный интеграл выражает то, что мы называем *фазовым объемом**). Точно так же мы можем сказать, что кратный интеграл (148) выражает *конфигурационный объем* и что кратные интегралы (149) и (150) выражают *скоростной объем*. Мы назовем

$$dp_1 \dots dp_n dq_1 \dots dq_n, \tag{153}$$

что эквивалентно

$$\Delta_{\dot{q}} \, d\dot{q}_1 \dots d\dot{q}_n dq_1 \dots dq_n, \tag{154}$$

элементом фазового пространства. Мы можем назвать

$$\Delta_q^{\frac{1}{2}} dq_1 \dots dq_n \tag{155}$$

элементом пространства конфигураций и

$$\Delta_p^{\frac{1}{2}} dp_1 \dots dp_n \tag{156}$$

или эквивалентное ему выражение

$$\Delta_{\dot{q}}^{\frac{1}{2}} d\dot{q}_1 \dots d\dot{q}_n \tag{157}$$

элементом пространства скоростей.

Фазовый объем всегда можно рассматривать как интеграл по элементарным конфигурационным объемам, умноженным на элементарные объемы пространства скоростей. Это очевидно из формул (151) и (152), выражающих фазовый объем, если мы представим себе, что в первую очередь выполнено интегрирование по скоростям.

Произведение двух выражений для элементарного объема пространства скоростей (149) и (150) имеет, очевидно, ту же размерность, что и произведение

$$p_1 \dots p_n \dot{q}_1 \dots \dot{q}_n,$$

---

*) См. главу I, стр. 23.

т. е. размерность $n$-ой степени энергии, так как каждое произведение типа $p_1 \dot{q}_1$ имеет размерность энергии. Следовательно, скоростной объем имеет размерность корня квадратного из $n$-ой степени энергии. Из (155) и (155) мы видим, что произведение конфигурационного объема на скоростной объем имеет размерность $n$-ой степени энергии, умноженной на $n$-ую степень времени. Поэтому конфигурационный объем имеет размерность $n$-ой степени времени, умноженной на корень квадратный из $n$-ой степени энергии.

С понятием конфигурационного пространства связаны некоторые другие понятия, подобные тем, которые встретились нам в связи с понятием фазового пространства. Число систем какого-либо ансамбля (независимо от того, распределен ли он канонически или каким-либо другим способом), содержащихся в элементе конфигурационного пространства, деленное на величину этого элемента, может быть названо *конфигурационной плотностью*. Другими словами, если некоторая конфигурация определяется координатами $q_1, \ldots, q_n$ и число систем, для которых координаты лежат между пределами $q_1$ и $q_1 + dq_1, \ldots, q_n$ и $q_n + dq_n$, дается выражением

$$D_q \Delta_q^{\frac{1}{2}} dq_1 \ldots dq_n, \tag{158}$$

$D_q$ будет конфигурационной плотностью. И если мы положим

$$e^{\eta_q} = \frac{D_q}{N}, \tag{159}$$

где $N$, как обычно, означает полное число систем ансамбля, то вероятность того, что какая-либо неопределенная система ансамбля заключена внутри данных конфигурационных границ, выражается в виде

$$e^{\eta_q} \Delta_q^{\frac{1}{2}} dq_1 \ldots dq_n. \tag{160}$$

Мы можем назвать $e^{\eta_q}$ *коэффициентом вероятности конфигурации и* $\eta_q$ *показателем вероятности конфигурации*.

Доля всего числа систем, заключенная внутри каких-либо заданных конфигурационных границ, выражается кратным интегралом

$$\int \ldots \int e^{\eta_q} \Delta_q^{\frac{1}{2}} dq_1 \ldots dq_n. \tag{161}$$

Значение этого интеграла (взятого внутри каких-либо заданных границ конфигурации) не зависит, следовательно, от употребленной системы координат. Поскольку то же самое было доказано для того же самого интеграла без множителя $e^{\eta_q}$, то очевидно,

что значения $\eta_q$ и $D$ для данной конфигурации в данном ансамбле не зависят от употребляемой системы координат.

Понятие пространства скоростей относится к системам, имеющим одинаковую конфигурацию *). Если ансамбль распределен как по конфигурациям, так и по скоростям, мы можем обратиться к тем системам, которые заключены между некоторыми бесконечно малыми конфигурационными границами, и сравнить полное число таких систем с теми, которые заключены также между некоторыми бесконечно малыми границами скорости. Частное от деления второго из этих чисел на первое выражает вероятность того, что система, определенная только тем, что она заключена между бесконечно малыми конфигурационными границами, заключена также между бесконечно малыми границами скорости. Если границы для скорости определены условием, что импульсы лежат между границами $p_1$ и $p_1 + dp_1$, ... ..., $p_n$ и $p_n + dp_n$, то скоростной объем в этих границах будет

$$\Delta_p^{\frac{1}{2}}\, dp_1 \ldots dp_n,$$

и мы можем выразить искомую вероятность в виде

$$e^{\eta_p}\Delta_p^{\frac{1}{2}}\, dp_1 \ldots dp_n. \tag{162}$$

Это выражение можно рассматривать как определение $\eta_p$.

Вероятность того, что система, определенная только тем, что конфигурация ее заключена в некотором бесконечно малом интервале, находится также внутри каких-либо заданных границ скорости, выражается кратным интегралом

$$\int \ldots \int e^{\eta_p}\Delta_p^{\frac{1}{2}}\, dp_1 \ldots dp_n \tag{163}$$

или ему эквивалентным

$$\int \ldots \int e^{\eta_p}\Delta_{\dot{q}}^{\frac{1}{2}}\, d\dot{q}_1 \ldots d\dot{q}_n, \tag{164}$$

взятым внутри данных границ.

*) За исключением некоторых простых случаев (например, случая системы материальных точек), мы не можем сравнивать скорости в одной конфигурации со скоростями в другой и говорить о их тождественности или отличии иначе, как в совершенно искусственном смысле. Мы можем, правда, сказать, что мы называем скорости в одной конфигурации одинаковыми со скоростями в другой конфигурации, когда величины $\dot{q}_1, \ldots, \dot{q}_n$ имеют одинаковые значения в обоих случаях. Но это утверждение ничего не означает, пока система координат не определена. Мы могли бы отождествить скорости в обеих конфигурациях в том случае, когда одинаковыми для обоих случаев являются величины $p_1, \ldots, p_n$. Но это опять не имеет смысла вне зависимости от употребляемой системы координат.

Отсюда следует, что вероятность того, что скорости системы заключены между пределами $\dot{q}_1$ и $\dot{q}_1 + d\dot{q}_1, \ldots, \dot{q}_n$ и $\dot{q}_n + d\dot{q}_n$, выражается в виде

$$e^{\eta_p} \Delta_{\dot{q}}^{\frac{1}{2}} \, d\dot{q}_1 \ldots d\dot{q}_n. \tag{165}$$

Значение интегралов (163) и (164) не зависит от употребляемой системы координат и импульсов, так же как и значение тех же интегралов без множителя $e^{\eta_p}$; следовательно, значение $\eta_p$ также не должно зависеть от системы координат и импульсов. Мы можем назвать $e^{\eta_p}$ *коэффициентом вероятности скорости* и $\eta_p$ *показателем вероятности скорости*.

Сравнивая (160) и (162), мы получаем

$$e^{\eta_q} e^{\eta_p} = P = e^{\eta} \tag{166}$$

или

$$\eta_q + \eta_p = \eta. \tag{167}$$

Иными словами, произведение коэффициентов вероятности конфигурации и скорости равно коэффициенту вероятности фазы; сумма показателей вероятностей конфигурации и скорости равна показателю фазовой вероятности.

Очевидно, что $e^{\eta_q}$ и $e^{\eta_p}$ имеют размерности, обратные соответственно размерностям конфигурационного и скоростного объемов, т. е. размерности $t^{-n} \varepsilon^{-\frac{n}{2}}$ и $\varepsilon^{-\frac{n}{2}}$, где $t$ — время и $\varepsilon$ — энергия. Если, следовательно, единица времени умножается на $c_t$ и единица энергии — на $c_\varepsilon$, то каждое $\eta_q$ возрастает на слагаемое

$$n \log c_t + \frac{1}{2} n \log c_\varepsilon, \tag{168}$$

а каждое $\eta_p$ — на слагаемое

$$\frac{1}{2} n \log c_\varepsilon \text{ *}). \tag{169}$$

Необходимо отметить, что величины, которые были названы *конфигурационным объемом и скоростным объемом*, не являются чисто геометрическими или кинематическими понятиями, как это можно было бы заключить из употребляемых терминов. Чтобы полнее выразить их существо, было бы более целесообразно назвать их соответственно *динамической мерой конфигурационного пространства* и *динамической мерой пространства скоростей*. Они зависят от масс, но не от сил системы. В простом случае материальных точек, где каждая точка огра-

*) Ср. (47), глава I.

ничена заданным объемом, конфигурационный объем равен произведению объемов, в которых находятся отдельные точки (они могут быть одними и теми же или разными), умноженному на корень квадратный из куба произведения масс отдельных точек. Скоростной объем для таких систем проще всего определить как конфигурационный объем систем, удалившихся от одной и той же конфигурации за единицу времени с данными скоростями.

В общем случае понятия пространства конфигурационного и пространства скоростей могут быть связаны следующим образом.

Если ансамбль взаимно подобных систем с $n$ степенями свободы имеет одинаковую для всех систем конфигурацию, но распределен по какому-либо конечному скоростному объему в какой-либо данный момент, то тот же ансамбль через бесконечно малый промежуток времени $\delta t$ будет распределен по конфигурационному объему, равному его первоначальному скоростному объему, умноженному на $\delta t^n$. Чтобы доказать эту теорему, мы обозначим начальные значения координат через $q_1',\ldots, q_n'$. Конечные значения, очевидно, связаны с начальными уравнениями

$$q_1 - q_1' = \dot{q}_1\,\delta t,\ \ldots,\ q_n - q_n' = \dot{q}_n\,\delta t. \tag{170}$$

Но по определению начальный скоростной объем представляется интегралом

$$\int \ldots \int \Delta_{\dot{q}}^{\frac{1}{2}}\, d\dot{q}_1 \ldots d\dot{q}_n, \tag{171}$$

пределы в котором могут быть выражены уравнением типа

$$F(\dot{q}_1,\ \ldots,\ \dot{q}_n) = 0. \tag{172}$$

Тот же интеграл можно написать, умножив его на постоянную $\delta t^n$, в виде

$$\int \ldots \int \Delta_{\dot{q}}^{\frac{1}{2}}\, d(\dot{q}_1\,\delta t) \ldots d(\dot{q}_n\,\delta t), \tag{173}$$

а пределы выразить в виде

$$F(\dot{q}_1,\ \ldots,\ \dot{q}_n) = f(\dot{q}_1\,\delta t,\ \ldots,\ \dot{q}_n\,\delta t) = 0. \tag{174}$$

(Заметим, что $\delta t$, так же как $\Delta_{\dot{q}}$, постоянны при интегрировании.) Но этот интеграл тождественно равен интегралу

$$\int \ldots \int \Delta_{\dot{q}}^{\frac{1}{2}}\, d(q_1 - q_1') \ldots d(q_n - q_n') \tag{175}$$

или ему эквивалентному

$$\int \dots \int \Delta_q^{\frac{1}{2}} dq_1 \dots dq_n, \tag{176}$$

с пределами, выражаемыми уравнением

$$f(q_1 - q_1', \dots, q_n - q_n') = 0. \tag{177}$$

Но системы, которые первоначально обладали скоростями, удовлетворяющими уравнению (172), спустя промежуток времени $\delta t$ будут иметь конфигурацию, удовлетворяющую уравнению (177). Следовательно, конфигурационный объем, представленный последним интегралом, принадлежит системам, которые первоначально имели скоростной объем, представленный интегралом (171).

Поскольку величины, которые мы назвали фазовым объемом, конфигурационным объемом и скоростным объемом, не зависят от природы системы координат, использованной при их определении, естественно искать определений, не содержащих указаний на какие бы то ни было координаты. Достаточно привести следующие определения, без формального доказательства их эквивалентности ранее приведенным, так как они менее удобны в употреблении, чем те, которые основаны на использовании координатных систем, и так как мы не будем иметь случая ими воспользоваться.

Начнем с определения пространства скоростей. Мы можем представить себе $n$ независимых скоростей $V_1, \dots, V_n$, которыми способна обладать система некоторой заданной конфигурации. Мы можем представить себе систему обладающей некоторой скоростью $V_0$, комбинированной с частью каждой из этих скоростей $V_1, \dots, V_n$. Под частью скорости $V_1$ разумеется скорость той же природы, что и $V_1$, но имеющая любую величину от нуля до $V_1$. Далее, все описываемые таким образом скорости могут рассматриваться, как образующие некоторый объем или лежащие в некотором объеме, меру которого мы ищем. Задача значительно упрощается, если мы допустим, что между скоростями $V_1, \dots, V_n$ существуют некоторые соотношения, а именно, что кинетическая энергия, соответствующая комбинации любых двух из этих скоростей, равна сумме кинетических энергий, соответствующих этим скоростям по отдельности. В этом случае объем пространства движения равен корню квадратному из произведения удвоенных кинетических энергий, соответствующих $n$ скоростям $V_1, \dots, V_n$, взятым порознь.

Общий случай можно свести к этому, более простому, следующим образом. Скорость $V_2$ всегда можно рассматривать, как состоящую из двух скоростей $V_2'$ и $V_2''$, из которых $V_2'$—

той же природы, что и $V_1$ (она может быть большей или меньшей по величине или обратной по знаку), тогда как $V_2''$ удовлетворяет соотношению, по которому кинетическая энергия, соответствующая комбинации $V_1$ и $V_2''$, равна сумме кинетических энергий, соответствующих этим скоростям, взятым порознь. В свою очередь, скорость $V_3$ можно рассматривать, как состоящую из трех: $V_3'$, $V_3''$, $V_3'''$, из которых $V_3'$ — той же природы, что $V_1$, $V_3''$ — той же природы, что $V_2''$, тогда как $V_3'''$ удовлетворяет условию, что если ее комбинировать с $V_1$ или $V_2''$, то кинетическая энергия комбинированной скорости равна сумме кинетических энергий скоростей, взятых в отдельности. Когда все скорости $V_2, \ldots, V_n$ разложены таким образом, квадратный корень из произведения удвоенных кинетических энергий отдельных скоростей $V_1, V_2'', V_3''', \ldots$ будет представлять собой искомый скоростной объем.

Рассмотренный нами метод вычисления скоростного объема, вероятно, является наиболее простым и естественным, но результат может быть выражен в более симметричной форме. Обозначим через $\varepsilon_{12}$ кинетическую энергию комбинированных скоростей $V_1$ и $V_2$, уменьшенную на сумму кинетических энергий, соответствующих этим скоростям, взятым порознь. Энергию $\varepsilon_{12}$ можно назвать взаимной энергией скоростей $V_1$ и $V_2$. Пусть взаимная энергия каждой пары скоростей $V_1, \ldots, V_n$ выражена таким же образом. Аналогичным образом, пусть $\varepsilon_{11}$ представляет собой энергию удвоенной $V_1$, уменьшенную на удвоенную энергию $V_1$, т. е. пусть $\varepsilon_{11}$ представляет собой удвоенную энергию $V_1$, хотя термин «взаимная энергия» в этом случае едва ли подходит. Тем не менее положим, что $\varepsilon_{11}$ имеет этот смысл, а $\varepsilon_{23}$ представляет собой удвоенную энергию $V_2$ и т. д. Квадратный корень из определителя

$$\begin{vmatrix} \varepsilon_{11} & \varepsilon_{12} & \cdots & \varepsilon_{1n} \\ \varepsilon_{21} & \varepsilon_{22} & \cdots & \varepsilon_{2n} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \varepsilon_{n1} & \varepsilon_{n2} & \cdots & \varepsilon_{nn} \end{vmatrix}$$

представляет собой значение скоростного объема, определенного, как выше, и описываемого посредством скоростей $V_1, \ldots, V_n$.

Положения предыдущего абзаца легко проверить по выражению (157) на стр. 67, именно,

$$\Delta_{\dot{q}}^{\frac{1}{2}} d\dot{q}_1 \ldots d\dot{q}_n,$$

при помощи которого было первоначально определено понятие элемента пространства скоростей. Поскольку $\Delta_{\dot{q}}$ в этом выра-

жении представляет собой определитель, общим элементом которого является

$$\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial \dot{q}_i \partial \dot{q}_j},$$

то квадрат предыдущего выражения представляет собой определитель с общим элементом

$$\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial \dot{q}_i \partial \dot{q}_j} d\dot{q}_i d\dot{q}_j.$$

Далее, мы можем рассматривать сами дифференциалы скоростей $d\dot{q}_i$, $d\dot{q}_j$ как бесконечно малые скорости. Тогда последнее выражение представляет взаимную энергию этих скоростей и

$$\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial \dot{q}_i^2} d\dot{q}_i^2$$

представляет собою удвоенную энергию, соответствующую скорости $d\dot{q}_i$.

В рассмотренном нами случае мы имеем пространство скоростей в простейшем виде; не все пространства скоростей имеют этот вид, но все могут быть рассматриваемы, как состоящие из элементарных пространств этого вида, подобно тому как все объемы могут быть рассматриваемы, как состоящие из элементарных параллелепипедов.

Получив таким образом меру объемов в пространстве скоростей—заметим, основанную на динамическом понятии кинетической энергии и не содержащую в явном виде указания на координаты,—мы можем вывести из нее меру объема в пространстве конфигураций, пользуясь принципом, связывающим эти величины, рассмотренным выше в этой главе.

Меру фазового объема можно получить из мер конфигурационного и скоростного объемов, ибо каждой конфигурации в фазовом пространстве принадлежит некоторый скоростной объем и интеграл элементов конфигурационного объема в каком-либо фазовом объеме, помноженных каждый в отдельности на свой скоростной объем, является мерой фазового объема.

ГЛАВА VII

# ДАЛЬНЕЙШЕЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СРЕДНИХ В КАНОНИЧЕСКОМ АНСАМБЛЕ СИСТЕМ

Вернемся к каноническому распределению. Мы имеем для показателя вероятности конфигурации

$$\eta_q = \frac{\psi_q - \varepsilon_q}{\Theta}, \tag{178}$$

как это видно из сравнения формул (142) и (161). Из (142) непосредственно следует, что среднее значение по ансамблю какой-либо величины $u$, зависящей только от конфигурации, выражается формулой

$$\bar{u} = \int_{\text{конфиг.}}^{\text{все}} \dots \int u e^{\frac{\psi_q - \varepsilon_q}{\Theta}} \Delta_q^{\frac{1}{2}} dq_1 \dots dq_n, \tag{179}$$

где интегрирование распространено на все возможные конфигурации. Значение $\psi_q$, очевидно, определяется уравнением

$$e^{-\frac{\psi_q}{\Theta}} = \int_{\text{конфиг.}}^{\text{все}} \dots \int e^{-\frac{\varepsilon_q}{\Theta}} \Delta_q^{\frac{1}{2}} dq_1 \dots dq_n. \tag{180}$$

Дифференцируя последнее уравнение, мы можем получить результаты, аналогичные полученным в главе IV из уравнения

$$e^{-\frac{\psi}{\Theta}} = \int_{\text{фазы}}^{\text{все}} \dots \int e^{-\frac{\varepsilon}{\Theta}} dp_1 \dots dq_n.$$

Поскольку оба процесса идентичны, достаточно привести результаты:

$$d\psi_q = \bar{\eta}_q \, d\Theta - \bar{A}_1 \, da_1 - \bar{A}_2 \, da_2 - \dots, \tag{181}$$

или, поскольку

$$\psi_q = \bar{\varepsilon}_q + \Theta \bar{\eta}_q \tag{182}$$

и

$$d\psi_q = d\bar{\varepsilon}_q + \bar{\eta}_q \, d\Theta + \Theta \, d\bar{\eta}_q, \tag{183}$$

то

$$d\bar{\varepsilon}_q = -\Theta\, d\bar{\eta}_q - \bar{A}_1\, da_1 - \bar{A}_2\, da_2 - \ldots \tag{184}$$

Из этих уравнений следует, что дифференциальные соотношения, существующие между средней потенциальной энергией по канонически распределенному ансамблю систем, модулем распределения, средним показателем вероятности конфигурации, взятым с обратным знаком, и средними силами, действующими на внешние тела, эквивалентны соотношениям, установленным Клаузиусом для потенциальной энергии тела, его температуры, величины, названной им дисгрегацией, и сил, действующих на внешние тела*).

Сравнивая (144) и (163) или (145) и (164), мы получим в случае канонического распределения для показателя вероятности скорости

$$\eta_p = \frac{\psi_p - \varepsilon_p}{\Theta}, \tag{185}$$

что дает

$$\bar{\eta}_p = \frac{\psi_p - \bar{\varepsilon}_p}{\Theta}; \tag{186}$$

точно так же

$$\bar{\varepsilon}_p = \frac{1}{2}\, n\Theta \tag{187}$$

и, по (140),

$$\psi_p = -\frac{1}{2}\, n\Theta \log(2\pi\Theta). \tag{188}$$

Из этих уравнений дифференцированием получаем

$$d\psi_p = \bar{\eta}_p\, d\Theta \tag{189}$$

и

$$d\bar{\varepsilon}_p = -\Theta d\bar{\eta}_p. \tag{190}$$

Выражаемое этим уравнением дифференциальное соотношение между средней кинетической энергией, модулем и средним показателем вероятности скорости, взятым с обратным знаком, тождественно с соотношением, установленным Клаузиусом (loc. cit.) для кинетической энергии тела, температуры и величины, названной им трансформационным значением кинетической энергии**). Соотношения

$$\bar{\varepsilon} = \bar{\varepsilon}_q + \bar{\varepsilon}_p, \quad \bar{\eta} = \bar{\eta}_q + \bar{\eta}_p$$

также тождественны с соотношениями, установленными Клаузиусом для соответствующих величин.

*) Pogg. Ann., Bd. CXVI, S. 73 (1862); ibid. Bd. CXXV, S. 353 (1865). См. также Boltzmann, *Sitzber. der Wien. Akad.*, Bd. LXIII, S. 728 (1871).

**) Verwandlungswert des Warmeinhalts (у Гиббса—«Transformation value of the kinetic energy». *Перев.*).

Уравнения (112) и (181) показывают, что если $\psi$ или $\psi_q$ известно в виде функции $\Theta$ и $a_1, a_2, \ldots$, то мы можем при помощи дифференцирования получить $\bar{\varepsilon}$ или $\bar{\varepsilon}_q$ и $\bar{A}_1, \bar{A}_2, \ldots$ в виде функций тех же переменных. В самом деле,

$$\bar{\varepsilon} = \psi - \Theta\bar{\eta} = \psi - \Theta\frac{d\psi}{d\Theta}^{*}), \tag{191}$$

$$\bar{\varepsilon}_q = \psi_q - \Theta\bar{\eta}_q = \psi_q - \Theta\frac{d\psi_q}{d\Theta}. \tag{192}$$

Соответствующее уравнение для кинетической энергии

$$\bar{\varepsilon}_p = \psi_p - \Theta\bar{\eta}_p = \psi_p - \Theta\frac{d\psi_p}{d\Theta}, \tag{193}$$

которое можно получить тем же способом, может быть проверено при помощи известных уже соотношений (186), (187) и (188) между его переменными. Таким образом

$$\bar{A}_1 = -\frac{\partial\psi}{\partial a_1} = -\frac{\partial\bar{\psi}_q}{\partial a_1} \tag{194}$$

и т. д., так что средние значения внешних сил могут быть выведены из $\psi$ или $\psi_q$.

Средние значения квадратов или высших степеней энергии (полной, потенциальной или кинетической) можно легко получить повторным дифференцированием $\psi$, $\psi_q$, $\psi_p$ или $\bar{\varepsilon}_1$, $\bar{\varepsilon}_q$, $\bar{\varepsilon}_p$ по $\Theta$. Из уравнения (108) мы имеем

$$\bar{\varepsilon} = \int_{\text{фазы}}^{\text{все}} \ldots \int \varepsilon e^{\frac{\psi-\varepsilon}{\Theta}} dp_1 \ldots dq_n, \tag{195}$$

и, дифференцируя по $\Theta$,

$$\frac{d\bar{\varepsilon}}{d\Theta} = \int_{\text{фазы}}^{\text{все}} \ldots \int \left(\frac{\varepsilon^2 - \psi\varepsilon}{\Theta^2} + \frac{\varepsilon}{\Theta}\frac{d\psi}{d\Theta}\right) e^{\frac{\psi-\varepsilon}{\Theta}} dp_1 \ldots dq_n, \tag{196}$$

и по (108)

$$\frac{d\bar{\varepsilon}}{d\Theta} = \frac{\overline{\varepsilon^2} - \overline{\psi\varepsilon}}{\Theta^2} + \frac{\bar{\varepsilon}}{\Theta}\cdot\frac{d\psi}{d\Theta}$$

или

$$\overline{\varepsilon^2} = \Theta^2\frac{d\bar{\varepsilon}}{d\Theta} + \bar{\varepsilon}\left(\psi - \Theta\frac{d\psi}{d\Theta}\right). \tag{197}$$

---

*) Дифференцирование по $\Theta$, соответствующее изменению при постоянных внешних координатах, дает полные производные и поэтому будет здесь и в дальнейшем обозначаться символом $d$. (Прим. пер. немецк. изд. E. Zermelo.)

Сопоставляя с (191), получаем

$$\overline{\varepsilon^2} = \bar{\varepsilon}^2 + \Theta^2 \frac{d\bar{\varepsilon}}{d\Theta} = \left(\psi - \Theta \frac{d\psi}{d}\right)^2 - \Theta^2 \frac{d^2\psi}{d\Theta^2}. \tag{198}$$

Точно так же из уравнения

$$\bar{\varepsilon}_q = \int_{\text{конфиг.}}^{\text{все}} \ldots \int \varepsilon_q e^{\frac{\psi_q - \varepsilon_q}{\Theta}} \Delta_q^{\frac{1}{2}} \, dp_1 \ldots dq_n \tag{199}$$

можно получить

$$\overline{\varepsilon_q^2} = \bar{\varepsilon}_q^2 + \Theta^2 \frac{d\bar{\varepsilon}_q}{d\Theta} = \left(\psi_q - \Theta \frac{d\psi_q}{d\Theta}\right)^2 - \Theta^3 \frac{d^2\psi_q}{d\Theta^2}. \tag{200}$$

Тем же путем, если мы ограничимся определенной конфигурацией, из уравнения

$$\bar{\varepsilon}_p = \int_{\text{скорости}}^{\text{все}} \ldots \int \varepsilon_p e^{\frac{\psi_p - \varepsilon_p}{\Theta}} \Delta_p^{\frac{1}{2}} \, dp_1 \ldots dp_n \tag{201}$$

получим

$$\overline{\varepsilon_p^2} = \bar{\varepsilon}_p^2 + \Theta^2 \frac{d\bar{\varepsilon}_p}{d\Theta} = \left(\psi_p - \Theta \frac{d\psi_p}{d\Theta}\right)^2 - \Theta^3 \frac{d^2\psi_p}{d\Theta^2}, \tag{202}$$

что, по (187), сводится к

$$\overline{\varepsilon_p^2} = \left(\frac{1}{4} n^2 + \frac{1}{2} n\right) \Theta^2. \tag{203}$$

Поскольку это значение не зависит от конфигурации, мы видим, что среднее квадрата кинетической энергии для каждой конфигурации одинаково и, следовательно, совпадает со средним для всего ансамбля. Мы можем поэтому истолковать $\overline{\varepsilon_p^2}$ либо как среднее для любой частной конфигурации, либо как среднее для всего ансамбля. Необходимо отметить, что значение этой величины вполне определяется модулем и числом степеней свободы системы и в других отношениях не зависит от природы системы.

Особую важность представляют флюктуации энергий или их отклонения от средних значений. Среднее значение этих флюктуаций есть, конечно, нуль. Естественной мерой подобных флюктуаций является квадратный корень из их среднего квадрата. Но

$$\overline{(\varepsilon - \bar{\varepsilon})^2} = \overline{\varepsilon^2} - \bar{\varepsilon}^2 \tag{204}$$

тождественным образом. Соответственно

$$\overline{(\varepsilon - \bar{\varepsilon})^2} = \Theta^2 \frac{d\bar{\varepsilon}}{d\Theta} = -\Theta^3 \frac{d^2\psi}{d\Theta^2}. \tag{205}$$

Подобным же образом

$$\overline{(\varepsilon_q - \bar{\varepsilon}_q)^2} = \Theta^2 \frac{d\bar{\varepsilon}_q}{d\Theta} = -\Theta^3 \frac{d^2\psi_q}{d\Theta^2}, \tag{206}$$

$$\overline{(\varepsilon_p - \bar{\varepsilon}_p)^2} = \Theta^2 \frac{d\bar{\varepsilon}_p}{d\Theta} = -\Theta^3 \frac{d^2\psi_p}{d\Theta^2} = \frac{1}{2} n\Theta^2. \tag{207}$$

Следовательно,

$$\overline{(\varepsilon - \bar{\varepsilon})^2} = \overline{(\varepsilon_q - \bar{\varepsilon}_q)^2} + \overline{(\varepsilon_p - \bar{\varepsilon}_p)^2}. \tag{208}$$

Уравнение (206) показывает, что $\frac{\partial \bar{\varepsilon}_q}{\partial \Theta}$ никогда не может быть отрицательной и что $\frac{d^2\psi_q}{d\Theta^2}$ или $\frac{d\bar{\eta}_q}{a\Theta}$ никогда не может быть положительной *).

Чтобы оценить порядок этих величин, мы можем использовать для сравнения среднюю кинетическую энергию, так как эта величина не зависит от произвольной постоянной, входящей в определение потенциальной энергии. Поскольку

$$\bar{\varepsilon}_p = \frac{1}{2} n\Theta,$$

то

$$\frac{\overline{(\varepsilon_p - \bar{\varepsilon}_p)^2}}{\bar{\varepsilon}_p} = \frac{2}{n}, \tag{209}$$

$$\frac{\overline{(\varepsilon_q - \bar{\varepsilon}_q)^2}}{\bar{\varepsilon}_p} = \frac{2}{n} \frac{d\bar{\varepsilon}_q}{d\bar{\varepsilon}_p}, \tag{210}$$

$$\frac{\overline{(\varepsilon - \bar{\varepsilon})^2}}{\bar{\varepsilon}_p} = \frac{2}{n} \frac{d\bar{\varepsilon}}{d\bar{\varepsilon}_p} = \frac{2}{n} + \frac{2}{n} \cdot \frac{d\bar{\varepsilon}_q}{d\bar{\varepsilon}_p}. \tag{211}$$

Эти уравнения показывают, что если число степеней свободы системы весьма велико, средние квадраты флюктуаций энергии (полной, потенциальной и кинетической) очень малы

*) В рассмотренном в примечании на стр. 62 случае, в котором потенциальная энергия является квадратичной функцией $q$, и $\Delta_q$ не зависит от $q$, мы должны получить для потенциальной энергии

$$\overline{(\varepsilon_q - \bar{\varepsilon}_q)^2} = \frac{1}{2} n\Theta^2$$

и для полной энергии

$$\overline{(\varepsilon - \bar{\varepsilon})^2} = n\Theta^2.$$

В этом случае мы можем также написать

$$\frac{\overline{(\varepsilon_q - \bar{\varepsilon}_q)^2}}{(\bar{\varepsilon}_q - \varepsilon_a)^2} = \frac{2}{n}, \quad \frac{\overline{(\varepsilon - \bar{\varepsilon})^2}}{(\bar{\varepsilon} - \varepsilon_a)^2} = \frac{1}{n}.$$

в сравнении с квадратом среднего кинетической энергии *), за исключением того случая, когда производная $\frac{\partial \bar{\varepsilon}_q}{\partial \bar{\varepsilon}_p}$ того же порядка величины, что $n$. Такие значения $\frac{\partial \bar{\varepsilon}_q}{\partial \bar{\varepsilon}_p}$ могут встречаться только в интервалах $\bar{\varepsilon}_p'' - \bar{\varepsilon}_p'$, имеющих порядок величины $n^{-1}$, за исключением тех случаев, в которых порядок величины $\bar{\varepsilon}_q$ больше, чем порядок величины $\bar{\varepsilon}_p$. Не рассматривая сейчас этих случаев, интересно исследовать более подробно случаи больших значений $\frac{\partial \bar{\varepsilon}_q}{\partial \bar{\varepsilon}_p}$ в узких пределах. Допустим, что для $\bar{\varepsilon}_p'$ и $\bar{\varepsilon}_p''$ значение $\frac{\partial \bar{\varepsilon}_q}{\partial \bar{\varepsilon}_p}$ — порядка единицы, но между этими значениями $\bar{\varepsilon}_p$ встречаются очень большие значения производной. Тогда в ансамбле, имеющем модуль $\Theta''$ и средние энергии $\bar{\varepsilon}_p''$ и $\bar{\varepsilon}_q''$, значения $\varepsilon_q$, заметно бо́льшие, чем $\bar{\varepsilon}_q''$, будут столь редкими, что мы можем практически ими пренебречь. Они будут еще более редкими для ансамбля с меньшим модулем. Если мы дифференцируем уравнение

$$\eta_q = \frac{\psi_q - \varepsilon_q}{\Theta},$$

считая $\varepsilon_q$ постоянной, а $\Theta$ и, следовательно, $\psi_q$, переменными, мы получим

$$\left(\frac{d\eta_q}{d\Theta}\right)_{\varepsilon_q} = \frac{1}{\Theta}\frac{d\psi_q}{d\Theta} - \frac{\psi_q - \varepsilon_q}{\Theta^2}, \tag{212}$$

откуда, по (192),

$$\left(\frac{d\eta_q}{d\Theta}\right)_{\varepsilon_q} = \frac{\varepsilon_q - \bar{\varepsilon}_q}{\Theta^2}, \tag{213}$$

т. е. уменьшение модуля уменьшает вероятность всех конфигураций, для которых потенциальная энергия превосходит ее среднее значение по ансамблю. Далее, для ансамбля с модулем $\Theta'$ и средними энергиями $\bar{\varepsilon}_p'$ и $\bar{\varepsilon}_q'$ значения $\varepsilon_q$, заметно меньшие, чем $\bar{\varepsilon}_q'$, должны быть столь редки, что практически ими можно пренебречь. Они будут еще более редкими в ансамбле с бо́льшим модулем, так как согласно тому же уравнению возрастание модуля уменьшает вероятность конфигураций, для которых потенциальная энергия меньше ее средней величины по ансамблю. Таким образом, для значений $\Theta$,

*) В монографии Гиббса: «The mean square of the kinetic energy»... должно быть: «the square of the mean kinetic»... (Перев.).

лежащих между $\Theta'$ и $\Theta''$, и значений $\bar{\varepsilon}_p$, лежащих между $\bar{\varepsilon}'_p$ и $\bar{\varepsilon}''_p$, частные значения $\varepsilon_q$ практически ограничены интервалом между $\bar{\varepsilon}'_q$ и $\bar{\varepsilon}''_q$.

В случаях, которые нам еще остается рассмотреть, именно, когда $\frac{\partial \bar{\varepsilon}_q}{\partial \bar{\varepsilon}_p}$ имеет очень большие значения, не ограниченные узкими пределами, и, следовательно, различия средних потенциальных энергий для ансамблей с различными модулями, вообще говоря, очень велики по сравнению с различиями средних кинетических энергий, из (210) следует, что флюктуации среднего квадрата потенциальной энергии, хотя и не малы по сравнению со средней кинетической энергией, все же, вообще говоря, очень малы по сравнению с различиями средней потенциальной энергии для ансамблей, умеренно отличающихся по средней кинетической энергии; исключения имеют тот же характер, как и описанные для случая, в котором $\frac{\partial \bar{\varepsilon}_q}{\partial \varepsilon_p}$, вообще говоря, невелико.

Обратимся к ансамблю, подобному рассмотренному, или к системам, которые можно считать произвольно выбранными из подобного ансамбля.

Из изложенного выше следует, что в этих случаях человеческому опыту и наблюдению величины $\varepsilon - \bar{\varepsilon}$, $\varepsilon_p - \bar{\varepsilon}_p$, $\varepsilon_q - \bar{\varepsilon}_q$ должны представляться, вообще говоря, исчезающе малыми, когда число степеней свободы того же порядка величины, что и число молекул в телах, являющихся предметом нашего опыта и наблюдений.

Причина состоит в том, что подобный опыт не будет достаточно широким, чтобы охватить более значительные отклонения от средних значений, а наблюдение—достаточно тонким, чтобы обнаружить обычные отклонения. Другими словами, такие ансамбли должны представляться человеческому наблюдению ансамблями систем с одинаковой энергией, в которых потенциальная и кинетическая энергии (если предположить, что имеется средство измерять эти величины отдельно) имеют каждая в отдельности однородные (по всему ансамблю) значения *). Исключения могут встретиться, когда для частных значений модуля производная $\frac{\partial \bar{\varepsilon}_q}{\partial \bar{\varepsilon}_p}$ принимает очень большое значение. С точки зрения человеческого наблюдения это окажется в том, что для ансамбля, в котором $\Theta$ и $\bar{\varepsilon}_p$ имеют

*) Это предполагает, что кинетическая и потенциальная энергии индивидуальных систем должны иметь каждая в отдельности значения, практически постоянные во времени.

некоторые критические значения, $\bar{\varepsilon}_q$ будет не определенным в некоторых границах, которые должны соответствовать значениям $\Theta$ и $\varepsilon_p$, несколько меньшим и несколько бо́льшим критических значений. Подобная неопределенность точно соответствует тому, что мы наблюдаем в опытах с телами, встречающимися нам в природе*).

Чтобы получить общие формулы для средних значений различных степеней энергий, мы можем поступить следующим образом. Пусть $h$ — какое-либо положительное целое число; тогда тождественно

$$\int_{\text{фазы}}^{\text{все}} \dots \int \varepsilon^h e^{-\frac{\varepsilon}{\Theta}}\, dp_1 \dots dq_n =$$

$$= \Theta^2 \frac{d}{d\Theta} \int_{\text{фазы}}^{\text{все}} \dots \int \varepsilon^{h-1} e^{-\frac{\varepsilon}{\Theta}}\, dp_1 \dots dq_n, \qquad (214)$$

т. е., по (108),

$$\overline{\varepsilon^h} e^{-\frac{\psi}{\Theta}} = \Theta^2 \frac{d}{d\Theta} \left( \overline{\varepsilon^{h-1}}\, e^{-\frac{\psi}{\Theta}} \right). \qquad (215)$$

Следовательно,

$$\overline{\varepsilon^h} e^{-\frac{\psi}{\Theta}} = \left( \Theta^2 \frac{d}{d\Theta} \right)^h e^{-\frac{\psi}{\Theta}} \qquad (216)$$

и

$$\overline{\varepsilon^h} = e^{\frac{\psi}{\Theta}} \left( \Theta^2 \frac{d}{d\Theta} \right)^h e^{-\frac{\psi}{\Theta}}. \qquad (217)$$

При $h = 1$ это дает

$$\bar{\varepsilon} = -\Theta^2 \frac{d}{d\Theta} \left( \frac{\psi}{\Theta} \right), \qquad (218)$$

что согласуется с (191).

Из (215) получаем также

$$\overline{\varepsilon^h} = \bar{\varepsilon}\, \overline{\varepsilon^{h-}} + \Theta^2 \frac{d\, \overline{\varepsilon^{h-1}}}{d\Theta} = \left( \bar{\varepsilon} + \Theta^2 \frac{d}{d\Theta} \right) \overline{\varepsilon^{h-1}}, \qquad (219)$$

$$\overline{\varepsilon^h} = \left( \bar{\varepsilon} + \Theta^2 \frac{d}{d\Theta} \right)^{h-1} \bar{\varepsilon}. \qquad (220)$$

*) В качестве примера мы можем взять систему, состоящую из жидкости, помещенной в закрытом цилиндре под нагруженным поршнем, с пустотой между поршнем и верхом цилиндра. Тяжелый поршень должен рассматриваться как часть системы. (Это формально необходимо для того, чтобы удовлетворить условию неизменности внешних координат.) Очевидно, что при некоторой температуре, а именно, когда давление насыщенного пара уравновешивает вес поршня, в значениях потенциальной и полной энергий, рассматриваемых как функции температуры, имеется некоторая неопределенность.

Аналогичным образом из тождества

$$\int\limits_{\text{конфиг.}}^{\text{все}} \dots \int \varepsilon_q^h e^{-\frac{\varepsilon_q}{\Theta}} \Delta_q^{\frac{1}{2}} dq_1 \dots dq_n =$$

$$= \Theta^2 \frac{d}{d\Theta} \int\limits_{\text{конфиг.}}^{\text{все}} \dots \int \varepsilon_q^{h-1} e^{-\frac{\varepsilon_q}{\Theta}} \Delta_q^{\frac{1}{2}} dq_1 \dots dq_n \qquad (221)$$

мы получим

$$\varepsilon_q^h = e^{\frac{\psi_q}{\Theta}} \left(\Theta^2 \frac{d}{d\Theta}\right)^h e^{-\frac{\psi_q}{\Theta}} \qquad (222)$$

и

$$\overline{\varepsilon_q^h} = \left(\overline{\varepsilon_q} + \Theta^2 \frac{d}{d\Theta}\right)^{h-1} \overline{\varepsilon_q}. \qquad (223)$$

В отношении кинетической энергии должны быть справедливы подобные же уравнения для средних, взятых по какой-либо частной конфигурации или по всему ансамблю. Но, поскольку

$$\overline{\varepsilon_p} = \frac{n}{2}\Theta,$$

уравнение

$$\overline{\varepsilon_p^h} = \left(\overline{\varepsilon_p} + \Theta^2 \frac{d}{d\Theta}\right) \overline{\varepsilon_p^{h-1}} \qquad (224)$$

сводится к

$$\overline{\varepsilon_p^h} = \left(\frac{n}{2}\Theta + \Theta^2 \frac{d}{d\Theta}\right) \overline{\varepsilon_p^{h-1}} = \frac{n}{2}\left(\frac{n}{2}\Theta + \Theta^2 \frac{d}{d\Theta}\right)^{h-1} \Theta. \qquad (225)$$

Следовательно,

$$\overline{\varepsilon_p^2} = \left(\frac{n}{2}+1\right)\frac{n}{2}\Theta^2, \qquad (226)$$

$$\overline{\varepsilon_p^2} = \left(\frac{n}{2}+2\right)\left(\frac{n}{2}+1\right)\frac{n}{2}\Theta^2, \qquad (227)$$

$$\overline{\varepsilon_p^h} = \frac{\Gamma\left(\frac{1}{2}n+h\right)}{\Gamma\left(\frac{1}{2}n\right)}\Theta^h \text{ *)}. \qquad (228)$$

---

*) В случае, рассмотренном в примечании на стр. 62, мы легко можем получить

$$\overline{(\varepsilon_q - \varepsilon_a)^h} = \left(\overline{\varepsilon_q} - \varepsilon_a + \Theta^2 \frac{d}{d\Theta}\right) \overline{(\varepsilon_q - \varepsilon_a)^{h-1}},$$

что, вместе с

$$\overline{\varepsilon_q} - \varepsilon_a = \frac{n}{2}\Theta,$$

дает

$$\overline{(\varepsilon_q - \varepsilon_a)^h} = \left(\frac{n}{2}\Theta + \Theta^2 \frac{d}{d\Theta}\right) \overline{(\varepsilon_q - \varepsilon_a)^{h-1}} = \frac{n}{2}\left(\frac{n}{2}\Theta + \Theta^2 \frac{d}{d\Theta}\right)^{h-1} \Theta.$$

Отсюда

Среднее значение различных степеней флюктуаций энергий проще всего получить следующим образом. Так как $\bar{\varepsilon}$ — функция $\Theta$, тогда как $\varepsilon$ — функция $p$ и $q$, то тождественно

$$\Theta^2 \frac{d}{d\Theta} \int_{\text{фазы}}^{\text{все}} \dots \int (\varepsilon - \bar{\varepsilon})^h e^{-\frac{\varepsilon}{\Theta}} dp_1 \dots dq_n =$$

$$= \int_{\text{фазы}}^{\text{все}} \dots \int \left[ \varepsilon (\varepsilon - \bar{\varepsilon})^h - h (\varepsilon - \bar{\varepsilon})^{h-1} \Theta^2 \frac{d\bar{\varepsilon}}{d\Theta} \right] e^{-\frac{\varepsilon}{\Theta}} dp_1 \dots dq_n, \quad (229)$$

т. е., по (108),

$$\Theta^2 \frac{d}{d\Theta} \left[ \overline{(\varepsilon - \bar{\varepsilon})^h e^{-\frac{\psi}{\Theta}}} \right] = \left[ \overline{\varepsilon (\varepsilon - \bar{\varepsilon})^h} - h \overline{(\varepsilon - \bar{\varepsilon})^{h-1}} \Theta^2 \frac{d\bar{\varepsilon}}{d\Theta} \right] e^{-\frac{\psi}{\Theta}}, \quad (230)$$

или, поскольку, по (218),

$$\Theta^2 \frac{d}{d\Theta} e^{-\frac{\psi}{\Theta}} = \bar{\varepsilon} e^{-\frac{\psi}{\Theta}},$$

то

$$\Theta^2 \frac{d}{d\Theta} \overline{(\varepsilon - \bar{\varepsilon})^h} + \overline{(\varepsilon - \bar{\varepsilon})^h} \bar{\varepsilon} = \overline{\varepsilon (\varepsilon - \bar{\varepsilon})^h} - h \overline{(\varepsilon - \bar{\varepsilon})^{h-1}} \Theta^2 \frac{d\bar{\varepsilon}}{d\Theta},$$

$$\overline{(\varepsilon - \bar{\varepsilon})^{h+1}} = \Theta^2 \frac{d}{d\Theta} \overline{(\varepsilon - \bar{\varepsilon})^h} + h \overline{(\varepsilon - \bar{\varepsilon})^{h-1}} \Theta^2 \frac{d\bar{\varepsilon}}{d\Theta}. \quad (231)$$

Точно таким же способом мы можем получить для потенциальной энергии

$$\overline{(\varepsilon_q - \bar{\varepsilon}_q)^{h+1}} = \Theta^2 \frac{d}{d\Theta} \overline{(\varepsilon_q - \bar{\varepsilon}_q)^h} + h \overline{(\varepsilon_q - \bar{\varepsilon}_q)^{h-1}} \Theta^2 \frac{d\bar{\varepsilon}_q}{d\Theta}. \quad (232)$$

---

$$\overline{(\varepsilon_q - \varepsilon_a)^h} = \varepsilon_p^h.$$

Кроме того,

$$\overline{(\varepsilon - \varepsilon_a)^h} = \left( \bar{\varepsilon} - \varepsilon_a + \Theta^2 \frac{d}{d\Theta} \right) \overline{(\varepsilon - \varepsilon_a)^{h-1}},$$

что, вместе с

$$\bar{\varepsilon} - \varepsilon_a = n\Theta,$$

дает

$$\overline{(\varepsilon - \varepsilon_a)^h} = \left( n\Theta + \Theta^2 \frac{d}{d\Theta} \right) \overline{(\varepsilon - \varepsilon_a)^{h-1}} = n \left( n\Theta + \Theta^2 \frac{d}{d\Theta} \right)^{h-1} \Theta;$$

следовательно,

$$\overline{(\varepsilon - \varepsilon_a)^h} = \frac{\Gamma(n+h)}{\Gamma(n)} \Theta^h.$$

Применяя последовательно (231), получим

$$\overline{(\varepsilon-\bar{\varepsilon})^2}=D\bar{\varepsilon},$$
$$\overline{(\varepsilon-\bar{\varepsilon})^3}=D^2\bar{\varepsilon},$$
$$\overline{(\varepsilon-\bar{\varepsilon})^4}=D^3\bar{\varepsilon}+3(D\bar{\varepsilon})^2,$$
$$\overline{(\varepsilon-\bar{\varepsilon})^5}=D^4\bar{\varepsilon}+10D\bar{\varepsilon}D^2\bar{\varepsilon},$$
$$\overline{(\varepsilon-\bar{\varepsilon})^6}=D^5\bar{\varepsilon}+15D\bar{\varepsilon}D^3\bar{\varepsilon}+10(D^2\bar{\varepsilon})^2+15(D\bar{\varepsilon})^3,$$
$$\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots$$

где $D$ представляет оператор $\Theta^2\frac{d}{d\theta}$. Подобные же выражения, относящиеся к потенциальной энергии, могут быть выведены из (232).

Для кинетической энергии мы можем написать подобные же уравнения, в которых средние могут быть взяты либо для отдельной конфигурации, либо для всего ансамбля. Но так как

$$\frac{d\bar{\varepsilon}_p}{d\theta}=\frac{n}{2},$$

общая формула сводится к

$$\overline{(\varepsilon_p-\bar{\varepsilon}_p)^{h+1}}=\Theta^2\frac{d}{d\theta}\overline{(\varepsilon_p-\bar{\varepsilon}_p)^h}+\frac{1}{2}nh\Theta^2\overline{(\varepsilon_p-\bar{\varepsilon}_p)^{h-1}} \qquad (233)$$

или

$$\frac{\overline{(\varepsilon_p-\bar{\varepsilon}_p)^{h+1}}}{\bar{\varepsilon}_p^{h+1}}=\frac{2\theta}{n}\frac{d}{d\theta}\frac{\overline{(\varepsilon_p-\bar{\varepsilon}_p)^h}}{\bar{\varepsilon}_p^h}+$$
$$+\frac{2h}{n}\frac{\overline{(\varepsilon_p-\bar{\varepsilon}_p)^h}}{\bar{\varepsilon}_p^h}+\frac{2h}{n}\frac{\overline{(\varepsilon_p-\bar{\varepsilon}_p)^{h-1}}}{\bar{\varepsilon}_p^{h-1}}. \qquad (234)$$

Но так как тождественно

$$\frac{\overline{(\varepsilon_p-\bar{\varepsilon}_p)^0}}{\bar{\varepsilon}_p^0}=1,\qquad\frac{\overline{(\varepsilon_p-\bar{\varepsilon}_p)^1}}{\bar{\varepsilon}_p}=0,$$

то значение соответствующего выражения для любого показателя будет независимо от $\Theta$, и формула сводится к

$$\overline{\left(\frac{\varepsilon_p-\bar{\varepsilon}_p}{\bar{\varepsilon}_p}\right)^{h+1}}=\frac{2h}{n}\overline{\left(\frac{\varepsilon_p-\bar{\varepsilon}_p}{\bar{\varepsilon}_p}\right)^h}+\frac{2h}{n}\overline{\left(\frac{\varepsilon_p-\bar{\varepsilon}_p}{\bar{\varepsilon}_p}\right)^{h-1}}; \qquad (235)$$

следовательно,

$$\overline{\left(\frac{\varepsilon_p-\bar{\varepsilon}_p}{\bar{\varepsilon}_p}\right)^0}=1, \qquad \overline{\left(\frac{\varepsilon_p-\bar{\varepsilon}_p}{\bar{\varepsilon}_p}\right)^3}=\frac{8}{n^2},$$

$$\overline{\left(\frac{\varepsilon_p-\bar{\varepsilon}_p}{\bar{\varepsilon}_p}\right)^1}=0, \qquad \overline{\left(\frac{\varepsilon_p-\varepsilon_\rho}{\bar{\varepsilon}_p}\right)^4}=\frac{48}{n^3}+\frac{12}{n^2},$$

$$\overline{\left(\frac{\varepsilon_p-\bar{\varepsilon}_p}{\bar{\varepsilon}_p}\right)^2}=\frac{2}{n}, \qquad \ldots\ *).$$

Очевидно, что если $\psi$ или $\bar{\varepsilon}$ даны в виде функций $\Theta$, все средние типа $\overline{\varepsilon^h}$ или $\overline{(\varepsilon-\bar{\varepsilon})^h}$ этим определяются. Точно так же, если $\psi_q$ или $\bar{\varepsilon}_q$ даны в виде функций $\Theta$, то все средние типа $\overline{\varepsilon_q^h}$ или $\overline{(\varepsilon_q-\bar{\varepsilon}_q)^h}$ будут определены. Но

$$\bar{\varepsilon}_q=\bar{\varepsilon}-\frac{1}{2}n\Theta.$$

Следовательно, если какая-либо из величин $\psi$, $\psi_q$, $\bar{\varepsilon}$, $\bar{\varepsilon}_q$ известна в виде функции $\Theta$ и $n$ также известно, все средние какого-либо из указанных видов также будут определены в виде функций той же переменной. Во всяком случае, все средние типа

$$\overline{\left(\frac{\varepsilon_p-\bar{\varepsilon}_p}{\bar{\varepsilon}_p}\right)^h}$$

известны только в функции $n$ и имеют одно и то же значение независимо от того, взяты ли они для всего ансамбля или огра-

*) В случае, рассмотренном в предыдущих примечаниях, мы легко получаем

$$\overline{(\varepsilon_q-\bar{\varepsilon}_q)^h}=\overline{(\varepsilon_p-\bar{\varepsilon}_p)^h}$$

$$\overline{\left(\frac{\varepsilon_q-\bar{\varepsilon}_q}{\bar{\varepsilon}_q-\varepsilon_a}\right)^h}=\overline{\left(\frac{\varepsilon_p-\bar{\varepsilon}_p}{\bar{\varepsilon}_p}\right)^h}.$$

Для полной энергии в этом случае имеем

$$\overline{\left(\frac{\varepsilon-\bar{\varepsilon}}{\bar{\varepsilon}-\varepsilon_a}\right)^{h+1}}=\frac{h}{n}\overline{\left(\frac{\varepsilon-\bar{\varepsilon}}{\bar{\varepsilon}-\varepsilon_a}\right)^h}+\frac{h}{n}\overline{\left(\frac{\varepsilon-\bar{\varepsilon}}{\bar{\varepsilon}-\varepsilon_a}\right)^{h-1}},$$

$$\overline{\left(\frac{\varepsilon-\bar{\varepsilon}}{\bar{\varepsilon}-\varepsilon_a}\right)^2}=\frac{1}{n}, \qquad \overline{\left(\frac{\varepsilon-\bar{\varepsilon}}{\bar{\varepsilon}-\varepsilon_a}\right)^4}=\frac{3}{n^2}+\frac{6}{n^3},$$

$$\overline{\left(\frac{\varepsilon-\bar{\varepsilon}}{\bar{\varepsilon}-\varepsilon_a}\right)^3}=\frac{2}{n^2}, \qquad \ldots$$

ничены какой-либо частной конфигурацией. Если мы дифференцируем уравнение

$$\int\limits_{\text{фазы}}^{\text{все}} \cdots \int e^{\frac{\psi-\varepsilon}{\Theta}}\, dp_1 \ldots dq_n = 1 \tag{236}$$

по $a_1$ и умножим на $\Theta$, то получим

$$\int \cdots \int \left[\frac{\partial\psi}{\partial a_1} - \frac{\partial\varepsilon}{\partial a_1}\right] e^{\frac{\psi-\varepsilon}{\Theta}}\, dp_1 \ldots dq_n = 0. \tag{237}$$

Дифференцируя вторично по $a_1$, по $a_2$ и по $\Theta$, получим

$$\int \cdots \int \left[\frac{\partial^2\psi}{\partial a_1^2} - \frac{\partial^2\varepsilon}{\partial a_1^2} + \frac{1}{\Theta}\left(\frac{\partial\psi}{\partial a_1} - \frac{\partial\varepsilon}{\partial a_1}\right)^2\right] e^{\frac{\psi-\varepsilon}{\Theta}}\, dp_1 \ldots dq_n = 0, \tag{238}$$

$$\int \cdots \int \left[\frac{\partial^2\psi}{\partial a_1 \partial a_2} - \frac{\partial^2\varepsilon}{\partial a_1 \partial a_2} + \right.$$
$$\left. + \frac{1}{\Theta}\left(\frac{\partial\psi}{\partial a_1} - \frac{\partial\varepsilon}{\partial a_1}\right)\left(\frac{\partial\psi}{\partial a_2} - \frac{\partial\varepsilon}{\partial a_2}\right)\right] e^{\frac{\psi-\varepsilon}{\Theta}}\, dp_1 \ldots dq_n = 0, \tag{239}$$

$$\int \cdots \int \left[\frac{\partial^2\psi}{\partial a_1 \partial\Theta} + \right.$$
$$\left. + \left(\frac{\partial\psi}{\partial a_1} - \frac{\partial\varepsilon}{\partial a_1}\right)\left(\frac{1}{\Theta}\frac{\partial\psi}{\partial\Theta} - \frac{\psi-\varepsilon}{\Theta^2}\right)\right] e^{\frac{\psi-\varepsilon}{\Theta}}\, dp_1 \ldots dq_n = 0. \tag{240}$$

Кратные интегралы в последних четырех уравнениях представляют собой средние значения стоящих в скобках выражений, которые мы можем поэтому положить равными нулю. Первое уравнение дает

$$\frac{\partial\psi}{\partial a_1} = \frac{\overline{\partial\varepsilon}}{\partial a_1} = -\overline{A}_1, \tag{241}$$

как уже получено выше. При помощи (191) и этого соотношения мы получим из других уравнений

$$\overline{(A_1 - \overline{A}_1)^2} = \Theta\left(\frac{\overline{\partial^2\varepsilon}}{\partial a_1^2} - \frac{\partial^2\psi}{\partial a_1^2}\right) = \Theta\left(\frac{\partial\overline{A}_1}{\partial a_1} - \frac{\overline{\partial A_1}}{\partial a_1}\right), \tag{242}$$

$$\overline{(A_1 - \overline{A}_1)(A_2 - \overline{A}_2)} = \Theta\left(\frac{\overline{\partial^2\varepsilon}}{\partial a_1 \partial a_2} - \frac{\partial^2\psi}{\partial a_1 \partial a_2}\right) =$$
$$= \Theta\left(\frac{\partial\overline{A}_1}{\partial a_2} - \frac{\overline{\partial A_1}}{\partial a_2}\right) = \Theta\left(\frac{\partial\overline{A}_2}{\partial a_1} - \frac{\overline{\partial A_2}}{\partial a_1}\right), \tag{243}$$

$$\overline{(A_1 - \overline{A}_1)(\varepsilon - \overline{\varepsilon})} = -\Theta^2\frac{\partial^2\psi}{\partial a_1 \partial\Theta} = \Theta^2\frac{\partial\overline{A}_1}{\partial\Theta} = -\Theta^2\frac{\partial\eta}{\partial a_1}\ ^{*)}.$$

*) По (112). (*Прим. к нем. пер. E. Zermelo.*)

Мы можем добавить для сравнения уравнение (205), которое можно вывести из (236) двукратным дифференцированием по $\Theta$:

$$\overline{(\varepsilon-\bar{\varepsilon})^2} = -\Theta^2\frac{\partial^2\psi}{\partial\Theta^2} = \Theta^2\frac{\partial\bar{\varepsilon}}{\partial\Theta}. \tag{244}$$

Последние два уравнения дают

$$\overline{(A_1-\bar{A}_1)(\varepsilon-\bar{\varepsilon})} = \frac{\partial\bar{A}_1}{\partial\bar{\varepsilon}}(\varepsilon-\bar{\varepsilon})^2. \tag{245}$$

Если $\psi$ или $\bar{\varepsilon}$ известны в виде функций $\Theta$, $a_1$, $a_2$, ..., то $\overline{(\varepsilon-\bar{\varepsilon})^2}$ можно получить дифференцированием в виде функции тех же переменных. Если же $\psi$, или $\bar{A}_1$, или $\bar{\eta}$ известны в виде функций $\Theta$, $a_1$, $a_2$, ..., то $\overline{(A_1-\bar{A}_1)(\varepsilon-\bar{\varepsilon})}$ можно получить дифференцированием. Но $\overline{(A_1-\bar{A}_1)^2}$ и $\overline{(A_1-\bar{A}_1)(A_2-\bar{A}_2)}$ невозможно получить каким-либо подобным образом. Мы видели, что $\overline{(\varepsilon-\bar{\varepsilon})^2}$ является, вообще говоря, исчезающей величиной для весьма больших значений $n$, которое мы можем рассматривать, как неявно содержащееся в $\Theta$ в качестве делителя. То же самое справедливо для $\overline{(A_1-\bar{A}_1)(\varepsilon-\bar{\varepsilon})}$. Повидимому, мы не можем утверждать то же самое о $\overline{(A_1-\bar{A}_1)^2}$ или $\overline{(A_1-\bar{A}_1)\cdot(A_2-\bar{A}_2)}$, так как $\frac{\partial^2\varepsilon}{\partial a_1^2}$ может быть очень велико. Величины $\frac{\partial^2\varepsilon}{\partial a_1^2}$ и $\frac{\partial^2\psi}{\partial a_1^2}$ относятся к классу так называемых *упругостей*. Первое выражение представляет собой упругость, измеренную при условии, по которому при изменении $a_1$ внутренние координаты $q_1, \ldots, q_n$ все остаются фиксированными. Последнее выражение представляет собой упругость, измеренную при условии, что с изменением $a_1$ ансамбль остается распределенным канонически, с тем же модулем. Это соответствует в физике упругости, измеренной при условии постоянства температуры. Очевидно, что первая больше последней и даже может быть весьма значительно большей.

Отклонения силы $A_1$ от ее среднего значения обусловлены частично различием энергии в системах ансамбля, а частично различиями в значениях сил, существующих в системах с одинаковой энергией. Обозначим через $\overline{A_1}\big|_\varepsilon$ среднее значение $A_1$ для систем ансамбля, имеющих одинаковую энергию. Оно определится уравнением

$$\overline{A_1}\big|_\varepsilon = \frac{\int\cdots\int -\frac{\partial\varepsilon}{\partial a_1}e^{\frac{\psi-\varepsilon}{\Theta}}\,dp_1\ldots dq_n}{\int\cdots\int e^{\frac{\psi-\varepsilon}{\Theta}}\,dp_1\ldots dq_n}, \tag{246}$$

причем пределы интегрирования в обоих кратных интегралах равны двум значениям энергии, бесконечно мало отличающимся друг от друга, — скажем, $\varepsilon$ и $\varepsilon + d\varepsilon$. В результате множитель $e^{\frac{\Phi - \varepsilon}{\Theta}}$ оказывается постоянным в пределах интегрирования, так что его можно сократить в числителе и знаменателе:

$$\overline{A_1}\Big|_\varepsilon = \frac{\int\dots\int -\frac{\partial \varepsilon}{\partial a_1}\, dp_1 \dots dq_n}{\int\dots\int dp_1 \dots dq_n}, \tag{247}$$

где интегралы, как и ранее, берутся между $\varepsilon$ и $\varepsilon + d\varepsilon$. Следовательно, $\overline{A_1}\Big|_\varepsilon$ не зависит от $\Theta$, будучи функцией энергии и внешних координат.

Далее, мы имеем тождественно

$$A_1 - \overline{A}_1 = (A_1 - \overline{A_1}\Big|_\varepsilon) + (\overline{A_1}\Big|_\varepsilon - \overline{A}_1),$$

где $A_1 - \overline{A_1}\Big|_\varepsilon$ обозначает избыток (стремящейся увеличить $a_1$) силы, развиваемой какой-либо системой, над средней величиной этих сил, взятой для системы с одинаковой энергией. Соответственно

$$\overline{(A_1 - \overline{A}_1)^2} = \overline{(A_1 - \overline{A_1}\Big|_\varepsilon)^2} + 2\,\overline{(A_1 - \overline{A_1}\Big|_\varepsilon)(\overline{A_1}\Big|_\varepsilon - \overline{A}_1)} + \overline{(\overline{A_1}\Big|_\varepsilon - \overline{A}_1)^2}.$$

Однако, среднее значение $(A_1 - \overline{A_1}\Big|_\varepsilon)(\overline{A_1}\Big|_\varepsilon - \overline{A}_1)$ для систем ансамбля, обладающих одинаковой энергией, равно нулю, так как для таких систем второй множитель постоянен. Следовательно, среднее для всего ансамбля равно нулю и

$$\overline{(A_1 - \overline{A}_1)^2} = \overline{(A_1 - \overline{A_1}\Big|_\varepsilon)^2} + \overline{(\overline{A_1}\Big|_\varepsilon - \overline{A}_1)^2}. \tag{248}$$

Аналогично можно показать, что

$$\overline{(A_1 - \overline{A}_1)(\varepsilon - \overline{\varepsilon})} = \overline{(\overline{A_1}\Big|_\varepsilon - \overline{A}_1)(\varepsilon - \overline{\varepsilon})}. \tag{249}$$

Очевидно, что в ансамблях, в которых флюктуации энергии $\varepsilon - \overline{\varepsilon}$ можно считать незаметными, то же самое справедливо и для величин, представляемых выражениями вида $\overline{A_1}\Big|_\varepsilon - \overline{A}_1$.

Свойства величин типа $\overline{A_1}\Big|_\varepsilon$ будут рассмотрены ниже в главе X, посвященной ансамблям с постоянной энергией.

Небезынтересно рассмотреть некоторые общие формулы относящиеся к средним по каноническому ансамблю и обобщающие многие из приведенных в этой главе результатов.

Пусть $u$ — произвольная функция внутренних и внешних координат, а также модуля и импульсов. По определению имеем

$$\bar{u} = \int_{\text{фазы}}^{\text{все}} \dots \int u e^{\frac{\psi - \varepsilon}{\Theta}} \, dp_1 \dots dq_n; \tag{250}$$

дифференцируя по $\Theta$, получим

$$\frac{\partial \bar{u}}{\partial \bar{\Theta}} = \int_{\text{фазы}}^{\text{все}} \dots \int \left( \frac{\partial u}{\partial \Theta} - \frac{u}{\Theta^2}(\psi - \varepsilon) + \frac{u}{\Theta} \frac{\partial \psi}{\partial \Theta} \right) e^{\frac{\psi - \varepsilon}{\Theta}} \, dp_1 \dots dq_n,$$

или

$$\frac{\partial \bar{u}}{\partial \bar{\Theta}} = \overline{\frac{\partial u}{\partial \Theta}} - \overline{\frac{u(\psi - \varepsilon)}{\Theta^2}} + \frac{\bar{u}}{\Theta} \cdot \frac{\partial \psi}{\partial \Theta}; \tag{251}$$

Полагая в этом уравнении $u = 1$, мы получим

$$\frac{\partial \psi}{\partial \bar{\Theta}} = \frac{\psi - \bar{\varepsilon}}{\Theta};$$

подставляя эти значения, получим

$$\frac{\partial \bar{u}}{\partial \bar{\Theta}} = \frac{\partial \overline{u}}{\partial \bar{\Theta}} + \frac{\overline{u\varepsilon}}{\Theta^2} - \frac{\bar{u}\,\bar{\varepsilon}}{\Theta^2},$$

или

$$\Theta^2 \frac{\partial \bar{u}}{\partial \Theta} - \Theta^2 \frac{\partial \overline{u}}{\partial \bar{\Theta}} = \overline{u\varepsilon} - \bar{u}\bar{\varepsilon} = \overline{u(-\bar{u})(\varepsilon - \bar{\varepsilon})}. \tag{252}$$

Если мы продиффеpенцируем уравнение (250) по $a$ (что может обозначать любую из внешних координат) и обозначим через $A$ силу $-\frac{\partial \varepsilon}{\partial a}$, то мы получим

$$\frac{\partial \bar{u}}{\partial a} = \int_{\text{фазы}}^{\text{все}} \dots \int \left( \frac{\partial u}{\partial a} + \frac{u}{\Theta} \cdot \frac{\partial \psi}{\partial a} + \frac{u}{\Theta} A \right) e^{\frac{\psi - \varepsilon}{\Theta}} \, dp_1 \dots dq_n,$$

или

$$\frac{\partial \bar{u}}{\partial a} = \overline{\frac{\partial u}{\partial a}} + \frac{\bar{u}}{\Theta} \frac{\partial \psi}{\partial a} + \overline{\frac{uA}{\Theta}}. \tag{253}$$

Полагая в этом уравнении $u = 1$, мы получаем

$$\frac{\partial \psi}{\partial a} = -\bar{A},$$

Подставляя это значение, получим

$$\frac{\partial \bar{u}}{\partial a} = \overline{\frac{\partial u}{\partial a}} + \overline{\frac{uA}{\Theta}} - \frac{\bar{u}\,\bar{A}}{\Theta}, \tag{254}$$

или

$$\Theta\frac{\partial\overline{u}}{\partial a}-\Theta\frac{\overline{\partial u}}{\partial a}=\overline{uA}-\overline{u}\,\overline{A}=\overline{(u-\overline{u})(A-\overline{A})}. \tag{255}$$

Повторные применения правил, выражаемых уравнениями (252) и (255), вероятно, лучше всего осуществляются для частных случаев. Уравнение (252) можно написать также в виде

$$\overline{(\varepsilon+D)(u-\overline{u})}=0, \tag{256}$$

где $D$ представляет оператор $\Theta^2\frac{\partial}{\partial\Theta}$. Поэтому

$$\overline{(\varepsilon+D)^h(u-\overline{u})}=0, \tag{257}$$

где $h$ — любое целое положительное число. Заметим, что, поскольку $\varepsilon$ не зависит от $\Theta$, $(\varepsilon+D)^h$ можно разложить по биноминальной теореме. Или мы можем написать

$$\overline{(\varepsilon+D)\overline{u}}=(\overline{\varepsilon}+D)\overline{u}, \tag{258}$$

а также

$$\overline{(\varepsilon+D)^h\overline{u}}=(\overline{\varepsilon}+D)^h\overline{u}. \tag{259}$$

Но оператор $(\overline{\varepsilon}+D)^h$, хотя он в некоторых отношениях проще, чем оператор без знака усреднения по $\varepsilon$, не может быть разложен по биномиальной теореме, так как $\overline{\varepsilon}$ является функцией $\Theta$ и внешних координат.

Точно так же из уравнения (254) получаем

$$\overline{\left(\frac{A}{\Theta}+\frac{\partial}{\partial a}\right)(u-\overline{u})}=0, \tag{260}$$

откуда

$$\overline{\left(\frac{A}{\Theta}+\frac{\partial}{\partial a}\right)^h(u-\overline{u})}=0; \tag{261}$$

и

$$\overline{\left(\frac{A}{\Theta}+\frac{\partial}{\partial a}\right)u}=\left(\frac{\overline{A}}{\Theta}+\frac{\partial}{\partial a}\right)\overline{u}, \tag{262}$$

откуда

$$\overline{\left(\frac{A}{\Theta}+\frac{\partial}{\partial a}\right)^h u}=\left(\frac{\overline{A}}{\Theta}+\frac{\partial}{\partial a}\right)^h\overline{u}. \tag{263}$$

Теорема бинома к этим операторам не применима.

Но если мы, как обычно, различим при помощи индексов внешние координаты, мы можем последовательно применить

к выражению $u-\bar{u}$ любой из операторов

$$\varepsilon+\Theta^2\frac{\partial}{\partial\Theta},\quad A_1+\Theta\frac{\partial}{\partial a_1},\quad A_2+\Theta\frac{\partial}{\partial a_2},\ldots \tag{264}$$

или все эти операторы произвольное число раз и в каком угодно порядке, и в результате получим в качестве среднего значения нуль. Или, если мы применим те же операторы к $u$ и затем возьмем среднее, то результат будет тот же, что и в случае, если бы мы поставили знак среднего отдельно над $u$ и над $\varepsilon$, $A_1$, $A_2$, ... во всех операторах.

Если $u$ не зависит от импульсов, формулы, подобные предыдущим, но содержащие $\varepsilon_q$ вместо $\varepsilon$, могут быть выведены из уравнения (179).

ГЛАВА VIII

# О НЕКОТОРЫХ ВАЖНЫХ ФУНКЦИЯХ ЭНЕРГИИ СИСТЕМЫ

Для более подробного рассмотрения распределения канонического ансамбля по энергии, а также для других целей, целесообразно воспользоваться следующими определениями и понятиями.

Обозначим через $V$ фазовый объем ниже некоторого предела энергии, который мы обозначим через $\varepsilon$; иными словами, пусть

$$V = \int \dots \int dp_1 \dots dq_n, \tag{265}$$

причем интегрирование распространено (при постоянных значениях внешних координат) на все фазы, для которых энергия меньше предела $\varepsilon$. Мы допустим, что значение этого интеграла не бесконечно, если только предельная энергия не является бесконечной. Таким образом ни один вид систем, к которым применимо каноническое распределение, не окажется исключенным. Ибо если интеграл

$$\int \dots \int e^{-\frac{\varepsilon}{\Theta}} dp_1 \dots dq_n,$$

взятый без пределов*), имеет конечное значение, то меньшая величина

$$e^{-\frac{\varepsilon}{\Theta}} \int \dots \int dp_1 \dots dq_n,$$

взятая ниже предельного значения $\varepsilon$, причем $\varepsilon$ перед знаком интеграла представляет это предельное значение, также будет конечной.

Поэтому значение $V$, отличающееся только постоянным множителем, также будет конечным при конечном $\varepsilon$. Оно яв-

*) Это—необходимое условие канонического распределения. См. главу IV, стр. 44.

ляется функцией $\varepsilon$ и внешних координат, именно, непрерывно возрастающей функцией $\varepsilon$, обращающейся в бесконечность вместе с $\varepsilon$ и исчезающей для наименьшего возможного значения $\varepsilon$ или для $\varepsilon = -\infty$, если энергия может убывать безгранично.

Положим, далее,

$$\varphi = \log \frac{dV}{d\varepsilon}. \tag{266}$$

Фазовый объем между любыми двумя пределами энергии $\varepsilon'$ и $\varepsilon''$ представится интегралом

$$\int_{\varepsilon'}^{\varepsilon''} e^{\varphi} d\varepsilon. \tag{267}$$

И вообще мы можем подставить $\varepsilon^{\varphi} d\varepsilon$ вместо $dp_1 \ldots dq_n$ в $2n$-кратном интеграле, сводя его к простому, поскольку пределы могут быть выражены через одну только энергию, а другой множитель под знаком интеграла является функцией только энергии или энергии и величин, остающихся постоянными при интегрировании.

В частности, мы заметим, что вероятность того, что энергия какой-либо системы канонического ансамбля лежит между пределами $\varepsilon'$ и $\varepsilon''$, представляется интегралом *)

$$\int_{\varepsilon'}^{\varepsilon''} e^{\frac{\psi-\varepsilon}{\theta}+\varphi} d\varepsilon, \tag{268}$$

а среднее по ансамблю значение (какой-либо величины, которая меняется только с энергией) дается уравнением **)

$$\bar{u} = \int_{V=0}^{\varepsilon=\infty} u e^{\frac{\psi-\varepsilon}{\theta}+\varphi} d\varepsilon, \tag{269}$$

постоянную $\psi$ в котором мы можем считать определенной уравнением ***)

$$e^{-\frac{\psi}{\theta}} = \int_{V=0}^{\varepsilon=\infty} e^{-\frac{\varepsilon}{\theta}+\varphi} d\varepsilon. \tag{270}$$

Что касается нижнего предела в этих интегралах, то очевидно, что $V = 0$ эквивалентно условию, что значение $\varepsilon$ является наименьшим из всех возможных.

---

*) Ср. уравнение (93).
**) Ср. уравнение (108).
***) Ср. уравнение (92).

Обозначим аналогично через $V_q$ конфигурационный объем ниже некоторого предела потенциальной энергии, который мы можем назвать $\varepsilon_q$. Иными словами, пусть

$$V_q = \int \dots \int \Delta_q^{\frac{1}{2}} dq_1 \dots dq_n, \tag{271}$$

где интегрирование (при постоянных значениях внешних координат) распространено по всем конфигурациям, для которых потенциальная энергия меньше $\varepsilon_q$. $V_q$ является функцией $\varepsilon_q$ и внешних координат, именно, возрастающей функцией $\varepsilon_q$, которая [в случаях, которые мы будем рассматривать *)] не обращается в бесконечность ни для каких конечных значений $\varepsilon_q$. Она исчезает для наименьшего возможного значения $\varepsilon_q$ или для $\varepsilon_q = -\infty$, если $\varepsilon_q$ может беспредельно убывать. Она не всегда является непрерывной функцией $\varepsilon_q$. В самом деле, если имеется конечный конфигурационный объем постоянной потенциальной энергии, соответствующее значение $V_q$ не будет включать этот конфигурационный объем, но, если $\varepsilon_q$ возрастает бесконечно мало, соответствующее значение $V_q$ должно возрасти на этот конечный конфигурационный объем.

Положим, далее,

$$\varphi_q = \log \frac{dV_q}{d\varepsilon_q}. \tag{272}$$

Фазовый объем между любыми двумя пределами потенциальной энергии $\varepsilon_q'$ и $\varepsilon_q''$ можно представить интегралом

$$\int_{\varepsilon_q'}^{\varepsilon_q''} e^{\varphi_q} d\varepsilon_q, \tag{273}$$

коль скоро $V_q$ как функция $\varepsilon_q$ не терпит разрыва между этими границами или на этих границах, т. е. коль скоро не существует конечного конфигурационного объема постоянной потенциальной энергии между этими границами или на них. И вообще мы можем, с упомянутым ограничением, подставить $e^{\varphi_q} d\varepsilon_q$ вместо $\Delta_q^{\frac{1}{2}} dq_1 \dots dq_n$ в $n$-кратном интеграле, сводя его к простому интегралу, если пределы выражены через потенциальную энергию и другой множитель под знаком интеграла является функцией только потенциальной энергии или потенциальной энергии и величин, остающихся постоянными при интегрировании.

*) Если бы $V$ могло обращаться в бесконечность для конечных значений $\varepsilon_q$, то $V$ также, очевидно, обращалось бы в бесконечность для конечных значений $\varepsilon$.

т. е. $V_p$ пропорционально $\varepsilon_p^{\frac{n}{2}}$. Мы можем, следовательно, положить

$$V_p = C\varepsilon_p^{\frac{n}{2}}, \quad e^{\varphi_p} = \frac{n}{2} C\varepsilon_p^{\frac{n}{2}-1}, \tag{286}$$

где $C$ — постоянная, по крайней мере для фиксированных значений внутренних координат.

Для определения этой постоянной рассмотрим случай канонического распределения, для которого

$$\int_0^\infty e^{\frac{\psi_p - \varepsilon_p}{\Theta} + \varphi_p} d\varepsilon_p = 1;$$

где

$$e^{\frac{\psi_p}{\Theta}} = (2\pi\Theta)^{-\frac{n}{2}}.$$

Подставляя это значение, а также значение $e^{\varphi_p}$ из (286), мы получим

$$\left.\begin{aligned} \frac{n}{2} C \int_0^\infty e^{-\frac{\varepsilon_p}{\Theta}} \varepsilon_p^{\frac{n}{2}-1} d\varepsilon_p &= (2\pi\Theta)^{\frac{n}{2}}, \\ \frac{n}{2} C \int_0^\infty e^{-\frac{\varepsilon_p}{\Theta}} \left(\frac{\varepsilon_p}{\Theta}\right)^{\frac{n}{2}-1} d\left(\frac{\varepsilon_p}{\Theta}\right) &= (2\pi)^{\frac{n}{2}}, \\ \frac{n}{2} C\Gamma\left(\frac{n}{2}\right) &= (2\pi)^{\frac{n}{2}}, \\ C &= \frac{(2\pi)^{\frac{n}{2}}}{\Gamma\left(\frac{1}{2}n+1\right)}. \end{aligned}\right\} \tag{287}$$

Определив таким образом значение константы $C$, мы можем подставить его в общее выражение (283) и получить следующие совершенно общие выражения:

$$V_p = \frac{(2\pi\varepsilon_p)^{\frac{n}{2}}}{\Gamma\left(\frac{1}{2}n+1\right)}, \tag{288}$$

$$e^{\varphi_p} = \frac{(2\pi)^{\frac{n}{2}}\varepsilon_p^{\frac{n}{2}-1}}{\Gamma\left(\frac{1}{2}n\right)}\ *), \tag{289}$$

*) Весьма сходные выражения для $V_q$, $e^{\varphi_q}$, $V$ и $e^{\varphi}$ можно найти этим же самым способом для случая, рассмотренного в предыдущих примечаниях (см. стр. 62, 79, 83 и 86), где $\varepsilon_q$ является квадратичной

Заметим, что значения $V_p$ и $\varphi_p$ для какой-либо заданной $\varepsilon_p$ не зависят от конфигурации и даже от природы рассматриваемой системы, за исключением ее числа степеней свободы.

Возвращаясь к каноническому ансамблю, мы можем выразить вероятность того, что кинетическая энергия системы с заданной конфигурацией, но во всех остальных отношениях не определенной, лежит в заданных границах любой стороной следующего уравнения:

$$\int e^{\frac{\psi_p-\varepsilon_p+\varphi_p}{\Theta}} d\varepsilon_p = \frac{1}{\Gamma\left(\frac{1}{2}n\right)} \int e^{-\frac{\varepsilon_p}{\Theta}} \left(\frac{\varepsilon_p}{\Theta}\right)^{\frac{n}{2}-1} d\left(\frac{\varepsilon_p}{\Theta}\right). \quad (290)$$

Поскольку это выражение не зависит от координат, оно представляет также вероятность того, что кинетическая энергия какой-либо произвольной системы канонического ансамбля лежит в тех же границах. Форма последнего интеграла показывает также, что вероятность того, что отношение кинетической энергии к модулю находится в данных границах, не зависит и от значения модуля, определяясь целиком числом степеней свободы системы и граничными значениями отношения.

Среднее значение любой функции кинетической энергии, взятое по всему ансамблю или по какой-либо частной конфи-

---

функцией $q$, а $\Delta_q$ не зависит от $q$. В этом случае

$$V_q = \left(\frac{\Delta_q}{\Delta_1}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{(2\pi)^{\frac{n}{2}} (\varepsilon_q - \varepsilon_a)^{\frac{n}{2}}}{\Gamma\left(\frac{1}{2}n+1\right)},$$

$$e^{\varphi_q} = \left(\frac{\Delta_q}{\Delta_q}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{(2\pi)^{\frac{n}{2}} (\varepsilon_q - \varepsilon_a)^{\frac{n}{2}-1}}{\Gamma\left(\frac{1}{2}n\right)},$$

$$V = \left(\frac{\Delta_q}{\Delta_1}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{(2\pi)^n (\varepsilon - \varepsilon_a)^n}{\Gamma(n+1)},$$

$$e^{\varphi} = \left(\frac{\Delta_q}{\Delta_q}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{(2\pi)^n (\varepsilon - \varepsilon_a)^{n-1}}{\Gamma(n)}.$$

т. е. $V_p$ пропорционально $\varepsilon_p^{\frac{n}{2}}$. Мы можем, следовательно, положить

$$V_p = C\varepsilon_p^{\frac{n}{2}}, \quad e^{\varphi_p} = \frac{n}{2} C\varepsilon_p^{\frac{n}{2}-1}, \tag{286}$$

где $C$ — постоянная, по крайней мере для фиксированных значений внутренних координат.

Для определения этой постоянной рассмотрим случай канонического распределения, для которого

$$\int_0^\infty e^{\frac{\psi_p - \varepsilon_p}{\Theta} + \varphi_p} d\varepsilon_p = 1;$$

где

$$e^{\frac{\psi_p}{\Theta}} = (2\pi\Theta)^{-\frac{n}{2}}.$$

Подставляя это значение, а также значение $e^{\varphi_p}$ из (286), мы получим

$$\left.\begin{aligned} \frac{n}{2} C \int_0^\infty e^{-\frac{\varepsilon_p}{\Theta}} \varepsilon_p^{\frac{n}{2}-1} d\varepsilon_p &= (2\pi\Theta)^{\frac{n}{2}}, \\ \frac{n}{2} C \int_0^\infty e^{-\frac{\varepsilon_p}{\Theta}} \left(\frac{\varepsilon_p}{\Theta}\right)^{\frac{n}{2}-1} d\left(\frac{\varepsilon_p}{\Theta}\right) &= (2\pi)^{\frac{n}{2}}, \\ \frac{n}{2} C\Gamma\left(\frac{n}{2}\right) &= (2\pi)^{\frac{n}{2}}, \\ C &= \frac{(2\pi)^{\frac{n}{2}}}{\Gamma\left(\frac{1}{2}n+1\right)}. \end{aligned}\right\} \tag{287}$$

Определив таким образом значение константы $C$, мы можем подставить его в общее выражение (283) и получить следующие совершенно общие выражения:

$$V_p = \frac{(2\pi\varepsilon_p)^{\frac{n}{2}}}{\Gamma\left(\frac{1}{2}n+1\right)}, \tag{288}$$

$$e^{\varphi_p} = \frac{(2\pi)^{\frac{n}{2}}\varepsilon_p^{\frac{n}{2}-1}}{\Gamma\left(\frac{1}{2}n\right)}\ *), \tag{289}$$

*) Весьма сходные выражения для $V_q$, $e^{\varphi_q}$, $V$ и $e^{\varphi}$ можно найти этим же самым способом для случая, рассмотренного в предыдущих примечаниях (см. стр. 62, 79, 83 и 86), где $\varepsilon_q$ является квадратичной

Заметим, что значения $V_p$ и $\varphi_p$ для какой-либо заданной $\varepsilon_p$ не зависят от конфигурации и даже от природы рассматриваемой системы, за исключением ее числа степеней свободы.

Возвращаясь к каноническому ансамблю, мы можем выразить вероятность того, что кинетическая энергия системы с заданной конфигурацией, но во всех остальных отношениях не определенной, лежит в заданных границах любой стороной следующего уравнения:

$$\int e^{\frac{\psi_p - \varepsilon_p + \varphi_p}{\Theta}} d\varepsilon_p = \frac{1}{\Gamma\left(\frac{1}{2}n\right)} \int e^{-\frac{\varepsilon_p}{\Theta}} \left(\frac{\varepsilon_p}{\Theta}\right)^{\frac{n}{2}-1} d\left(\frac{\varepsilon_p}{\Theta}\right). \quad (290)$$

Поскольку это выражение не зависит от координат, оно представляет также вероятность того, что кинетическая энергия какой-либо произвольной системы канонического ансамбля лежит в тех же границах. Форма последнего интеграла показывает также, что вероятность того, что отношение кинетической энергии к модулю находится в данных границах, не зависит и от значения модуля, определяясь целиком числом степеней свободы системы и граничными значениями отношения.

Среднее значение любой функции кинетической энергии, взятое по всему ансамблю или по какой-либо частной конфи-

---

функцией $q$, а $\Delta_q$ не зависит от $q$. В этом случае

$$V_q = \left(\frac{\Delta_q}{\Delta_1}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{(2\pi)^{\frac{n}{2}} (\varepsilon_q - \varepsilon_a)^{\frac{n}{2}}}{\Gamma\left(\frac{1}{2}n+1\right)},$$

$$e^{\varphi_q} = \left(\frac{\Delta_q}{\Delta_q}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{(2\pi)^{\frac{n}{2}} (\varepsilon_q - \varepsilon_a)^{\frac{n}{2}-1}}{\Gamma\left(\frac{1}{2}n\right)},$$

$$V = \left(\frac{\Delta_q}{\Delta_1}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{(2\pi)^n (\varepsilon - \varepsilon_a)^n}{\Gamma(n+1)},$$

$$e^{\varphi} = \left(\frac{\Delta_q}{\Delta_q}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{(2\pi)^n (\varepsilon - \varepsilon_a)^{n-1}}{\Gamma(n)}.$$

гурации, дается выражением

$$\overline{u} = \frac{1}{\Theta^{\frac{n}{2}}\Gamma\left(\frac{1}{2}n\right)} \int_0^\infty u e^{-\frac{\varepsilon_p}{\Theta}} \varepsilon_p^{\frac{n}{2}-1} d\varepsilon_p \text{ *).} \tag{291}$$

Таким образом,

$$\overline{\varepsilon_p^m} = \frac{\Gamma\left(m+\frac{1}{2}n\right)}{\Gamma\left(\frac{1}{2}n\right)} \Theta^m, \quad \text{если } m+\frac{1}{2}n > 0 \text{ **)}; \tag{292}$$

$$\overline{V}_p = \frac{\Gamma(n)}{\Gamma\left(\frac{1}{2}n+1\right)\Gamma\left(\frac{1}{2}n\right)} (2\pi\Theta)^{\frac{n}{2}}; \tag{293}$$

---

*) Соответствующее уравнение для среднего значения любой функции потенциальной энергии, если последняя является квадратичной функцией $q$, а $\Delta_q$ от $q$ не зависит, имеет вид

$$\overline{u} = \frac{1}{\Theta^{\frac{n}{2}}\Gamma\left(\frac{n}{2}\right)} \int_{\varepsilon_a}^\infty u e^{-\frac{\varepsilon_q-\varepsilon_a}{\Theta}} (\varepsilon_q-\varepsilon_a)^{\frac{n}{2}-1} d\varepsilon_q.$$

Среднее значение любой функции (полной) энергии дается в этом же случае уравнением

$$\overline{u} = \frac{1}{\Theta^n\Gamma(n)} \int_0^\infty u e^{-\frac{\varepsilon-\varepsilon_a}{\Theta}} (\varepsilon-\varepsilon_a)^{n-1} d\varepsilon.$$

Отсюда для этого случая

$$\overline{(\varepsilon_q-\varepsilon_a)^m} = \frac{\Gamma\left(m+\frac{1}{2}n\right)}{\Gamma\left(\frac{1}{2}n\right)} \Theta^m, \quad \text{если } m+\frac{1}{2}n > 0.$$

$$\overline{(\varepsilon-\varepsilon_a)^m} = \frac{\Gamma(m+n)}{\Gamma(n)} \Theta^m, \quad \text{если } m+n > 0.$$

$$\overline{e^{-\varphi_q} V_q} = \overline{e^{-\varphi_q} V} = \Theta,$$

$$\frac{\overline{d\varphi_q}}{d\varepsilon_q} = \frac{1}{\Theta}, \quad \text{если } n > 2,$$

$$\frac{d\overline{\varphi}}{d\varepsilon} = \frac{1}{\Theta}, \quad \text{если } n > 1.$$

Если $n = 1$, $e^{\varphi} = 2\pi$ и $\frac{d\overline{\varphi}}{d\varepsilon} = 0$ для всех значений $\varepsilon$. Если $n = 2$, то же самое имеет место для $\varphi_q$.

**) Это уравнение уже было доказано для положительных целых степеней кинетической энергии. См. стр. 83.

$$\overline{e^{\varphi_p}} = \frac{\Gamma(n-1)}{\left[\Gamma\left(\frac{1}{2}n\right)\right]^2}(2\pi)^{\frac{n}{2}}\Theta^{\frac{n}{2}-1}, \quad \text{если } n>1; \tag{294}$$

$$\overline{\frac{d\varphi_p}{d\varepsilon_p}} = \frac{1}{\Theta}, \quad \text{если } n>2; \tag{295}$$

$$\overline{e^{-\varphi_p} V^p} = \Theta. \tag{296}$$

Если $n=2$, $e^{\varphi_p}=2\pi$ и $\frac{d\varphi_p}{d\varepsilon_p}=0$ для любых значений $\varepsilon_p$.

Определения $V$, $V_q$ и $V_p$ дают

$$V = \int \dots \int dV_p dV_q, \tag{297}$$

где интегрирование распространяется на все фазы, для которых энергия меньше предельного значения $\varepsilon$, для которого ищется значение $V$. Это дает

$$V = \int_{V_q=0}^{\varepsilon_q=\varepsilon} V_p \, dV_q, \tag{298}$$

и

$$e^{\varphi} = \frac{dV}{d\varepsilon} = \int_{V_q=0}^{\varepsilon_q=\varepsilon} e^{\varphi_p} \, dV_q, \tag{299}$$

где $V_p$ и $\varepsilon^{\varphi_p}$ связаны с $V_q$ уравнением

$$\varepsilon_p + \varepsilon_q = \text{const.} = \varepsilon. \tag{300}$$

Если $n>2$, $e^{\varphi_p}$ исчезает на верхней границе, т. е. для $\varepsilon_p=0$, и мы получаем дальнейшим дифференцированием

$$e^{\varphi}\frac{d\varphi}{d\varepsilon} = \int_{V_q=0}^{\varepsilon_q=\varepsilon} e^{\varphi_p}\frac{d\varphi_p}{d\varepsilon_p}\, dV_q. \tag{301}$$

Мы можем также написать

$$V = \int_{V_q=0}^{\varepsilon_q=\varepsilon} V_p e^{\varphi_q} \, d\varepsilon_q, \tag{302}$$

$$e^{\varphi} = \int_{V_q=0}^{\varepsilon_q=\varepsilon} e^{\varphi_p+\varphi_q} \, d\varepsilon_q \tag{303}$$

и т. д., если $V_q$ — непрерывная функция $\varepsilon_q$, начинающаяся со значения $V_q=0$, или если мы пожелаем приписать $V_q$ фик

тивную непрерывность, начинающуюся от нулевого значения, как это описано на стр. 96.

Если мы подставим в эти уравнения полученные нами значения $V_p$ и $e^{\varphi p}$, то мы найдем

$$V = \frac{(2\pi)^{\frac{n}{2}}}{\Gamma\left(\frac{1}{2}n+1\right)} \int_{V_q=0}^{\varepsilon_q=\varepsilon} (\varepsilon - \varepsilon_q)^{\frac{n}{2}} dV_q, \tag{304}$$

$$e^{\varphi} = \frac{(2\pi)^{\frac{n}{2}}}{\Gamma\left(\frac{n}{2}\right)} \int_{V_q=0}^{\varepsilon_q=\varepsilon} (\varepsilon - \varepsilon_q)^{\frac{n}{2}-1} dV_q, \tag{305}$$

где для описанных выше случаев можно подставить $e^{\varphi_q} d\varepsilon_q$ вместо $dV_q$. Если, следовательно, $n$ известно и $V_q$ является функцией $\varepsilon_q$, $V$ и $e^{\varphi}$ можно получить в квадратурах.

Из этих уравнений явствует, что $V$ всегда является непрерывно возрастающей функцией $\varepsilon$, начиная от значения $V = 0$, даже если то же самое не имеет места для $V_q$ и $\varepsilon_q$. То же самое справедливо и для $e^{\varphi}$ при $n > 2$ или при $n = 2$, если $V_q$ непрерывно возрастает вместе с $\varepsilon_q$, начиная от значения $V_q = 0$.

Последнее уравнение может быть выведено из предыдущего дифференцированием по $\varepsilon$. Последовательные дифференцирования дают, если $h < \frac{1}{2}n+1$,

$$\frac{d^h V}{d\varepsilon^h} = \int_{V_q=0}^{\varepsilon_q=\varepsilon} \frac{d^h V_p}{d\varepsilon_p^h} dV_q = \frac{(2\pi)^{\frac{n}{2}}}{\Gamma\left(\frac{1}{2}n+1-h\right)} \int_{V_q=0}^{\varepsilon_q=\varepsilon} (\varepsilon - \varepsilon_q)^{\frac{n}{2}-h} dV_q. \tag{306}$$

Следовательно, $\frac{d^h V}{d\varepsilon^h}$ положительно, если $h < \frac{1}{2}n+1$. Она является возрастающей функцией $\varepsilon$, если $h < \frac{1}{2}n$. Если $\varepsilon$ не может безгранично убывать, $\frac{d^h V}{d\varepsilon^h}$ исчезает для наименьшего возможного значения $\varepsilon$, если $h < \frac{1}{2}n$.

Если $n$ четно, то

$$\frac{d^{\frac{n}{2}} V}{d\varepsilon^{\frac{n}{2}}} = (2\pi)^{\frac{n}{2}} (V_q)_{\varepsilon_q=\varepsilon}, \tag{307}$$

т. е. $V_q$ так же зависит от $\varepsilon_q$, как $\frac{1}{(2\pi)^{\frac{n}{2}}} \frac{d^{\frac{n}{2}} V}{d\varepsilon^{\frac{n}{2}}}$ от $\varepsilon$.

Когда $n$ велико, более удобны приближенные формулы. Здесь достаточно будет указать предлагаемый метод, отвлекаясь от точного исследования пределов его применимости или степени его приближенности. Для значения $e^{\varphi}$, соответствующего какому-либо заданному $\varepsilon$, имеем

$$e^{\varphi} = \int_{V_q=0}^{\varepsilon_q=\varepsilon} e^{\varphi_p+\varphi_q}\, d\varepsilon_q = \int_0^{\varepsilon} e^{\varphi_p+\varphi_q}\, d\varepsilon_p, \tag{308}$$

где переменные связаны уравнением (300). Максимальное значение $\varphi_p+\varphi_q$, следовательно, характеризуется уравнением

$$\frac{d\varphi_p}{d\varepsilon_p} = \frac{d\varphi_q}{d\varepsilon_q}. \tag{309}$$

Значения $\varepsilon_p$ и $\varepsilon_q$, определенные этим максимумом, мы отметим штрихами, и отметим тем же способом соответствующие значения функций $\varepsilon_p$ и $\varepsilon_q$. Далее, по теореме Тэйлора

$$\varphi_p = \varphi_p' + \left(\frac{d\varphi_p}{d\varepsilon_p}\right)'(\varepsilon_p-\varepsilon_p') + \left(\frac{d^2\varphi_p}{d\varepsilon_p^2}\right)'\frac{(\varepsilon_p-\varepsilon_p')^2}{2}+\ldots, \tag{310}$$

$$\varphi_q = \varphi_q' + \left(\frac{d\varphi_q}{d\varepsilon_q}\right)'(\varepsilon_q-\varepsilon_q') + \left(\frac{d^2\varphi_q}{d\varepsilon_q^2}\right)'\frac{(\varepsilon_q-\varepsilon_q')^2}{2}+\ldots \tag{311}$$

Если для достаточного приближения мы можем ограничиться квадратичными членами, то, поскольку, по (300),

$$\varepsilon_p-\varepsilon_p' = -(\varepsilon_q-\varepsilon_q'),$$

мы можем написать

$$e^{\varphi} = e^{\varphi_p'+\varphi_q'}\int_{-\infty}^{+\infty} e^{\left[\left(\frac{d^2\varphi_p}{d\varepsilon_p^2}\right)'+\left(\frac{d^2\varphi_q}{d\varepsilon_q^2}\right)'\right]\frac{(\varepsilon_q-\varepsilon_q')^2}{2}} d\varepsilon_q, \tag{312}$$

где пределы положены равными $\pm\infty$ для аналитической простоты. Это допустимо, когда величина в квадратных скобках имеет очень большое отрицательное значение, так как тогда часть интеграла, соответствующая всем иным значениям $\varepsilon_q-\varepsilon_q'$, кроме очень малых, может рассматриваться как исчезающее количество.

Это дает

$$e^{\varphi} = e^{\varphi_p'+\varphi_q'}\left(\frac{-2\pi}{\left(\frac{d^2\varphi_p}{d\varepsilon_p^2}\right)'+\left(\frac{d^2\varphi_q}{d\varepsilon_q^2}\right)'}\right)^{\frac{1}{2}} \tag{313}$$

или

$$\varphi = \varphi_p'+\varphi_q'+\frac{1}{2}\log(2\pi)-\frac{1}{2}\log\left[-\left(\frac{d^2\varphi_p}{d\varepsilon_p^2}\right)'-\left(\frac{d^2\varphi_q}{d\varepsilon_q^2}\right)'\right]. \tag{314}$$

Из этого уравнения, вместе с (289), (300) и (309), мы можем определить значения $\varphi$, соответствующие какому-либо заданному значению $\varepsilon$, если $\varphi_q$ известно в виде функции $\varepsilon_q$.

Любые две системы можно рассматривать, как образующие третью систему. Если $V$ или $\varphi$ заданы в виде функций $\varepsilon$ для каких-либо двух систем, мы можем выразить в квадратурах $V$ и $\varphi$ для системы, образованной комбинацией первых двух. Если мы отметим индексами $(\ )_1$, $(\ )_2$, $(\ )_{12}$ величины, относящиеся к нашим трем системам, мы легко получим, согласно определению этих величин,

$$V_{12} = \int\int dV_1\, dV_2 = \int V_2\, dV_1 = \int V_1\, dV_2 = \int V_1 e^{\varphi_2}\, d\varepsilon_2, \qquad (315)$$

$$e^{\varphi_{12}} = \int e^{\varphi_2}\, dV_1 = \int e^{\varphi_1}\, dV_2 = \int e^{\varphi_1+\varphi_2}\, d\varepsilon_2, \qquad (31\ )$$

где двойной интеграл должен быть взят между пределами

$$V_1 = 0,\ V_2 = 0 \text{ и } \varepsilon_1 + \varepsilon_2 = \varepsilon_{12},$$

а переменные в простых интегралах связаны последним из этих уравнений, тогда как пределы даются первыми двумя, характеризующими соответственно наименьшие возможные значения $\varepsilon_1$ и $\varepsilon_2$.

Необходимо отметить, что эти уравнения тождественны по форме с уравнениями, при помощи которых $V$ и $\varphi$ выводятся из $V_p$ или $\varphi_p$ и $V_q$ или $\varphi_q$, если не считать того, что они не допускают в общем случае тех преобразований, которые получаются в результате подстановки вместо $V_q$ и $\varphi_q$ частных функций, представляемых этими символами.

Подобные же формулы могут быть использованы для вывода $V_q$ или $\varphi_q$ комбинированной системы, если одна из этих величин известна в виде функции потенциальной энергии для каждой из комбинируемых систем.

Операция, представляемая уравнением вида

$$e^{\varphi_{12}} = \int e^{\varphi_1} e^{\varphi_2}\, d\varepsilon_1,$$

тождественна с одной из основных операций теории ошибок, именно, с операцией нахождения вероятности ошибки по вероятностям парциальных ошибок, из которых она составляется. Это обстоятельство допускает простую геометрическую иллюстрацию.

Мы можем принять горизонтальную линию за ось абсцисс, нанести справа от произвольной начальной точки $\varepsilon_1$ в качестве абсциссы и восставить по перпендикуляру $\varepsilon^{\varphi_1}$, как соответственную ординату, определяя таким образом некоторую кривую. Далее, взяв другое начало, мы можем отложить $\varepsilon_2$

в качестве абсцисс влево и определить вторую кривую, отложив по перпендикуляру ординаты $e^{\varphi_2}$. Мы можем положить расстояние между началами равным $\varepsilon_{12}$, так чтобы второе начало находилось справа, если $\varepsilon_{12}$ положительно. Мы можем определить третью кривую, восставив в каждой точке линии (между наименьшими значениями $\varepsilon_1$ и $\varepsilon_2$) ординату, представляющую произведение двух ординат, принадлежащих описанным кривым. Площадь между этой третьей кривой и осью абсцисс представляет величину $e^{\varphi_{12}}$. Чтобы получить значение этой величины для изменяющихся значений $\varepsilon_{12}$, мы можем предположить первые две кривые жесткими и способными передвигаться независимо друг от друга. Мы можем увеличивать или уменьшать $\varepsilon_{12}$, передвигая одну из этих кривых вправо или влево. Третья кривая должна быть построена заново для каждого измененного таким образом значения $\varepsilon_{12}$.

ГЛАВА IX

# ФУНКЦИЯ $\varphi$ И КАНОНИЧЕСКОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ

В этой главе мы вернемся к исследованию канонического распределения, чтобы установить те его свойства, которые имеют отношение к функции энергии, обозначенной нами через $\varphi$.

Если мы обозначим через $N$, как обычно, полное число систем в ансамбле, то

$$Ne^{\frac{\psi-\varepsilon}{\theta}+\varphi}d\varepsilon$$

представит число систем, энергия которых заключена между границами $\varepsilon$ и $\varepsilon+d\varepsilon$. Выражение

$$Ne^{\frac{\psi-\varepsilon}{\theta}+\varphi} \tag{317}$$

представляет величину, которую можно назвать *плотностью по энергии*. Она исчезает для $\varepsilon=\infty$, так как в противном случае необходимое уравнение

$$\int_{V=0}^{\varepsilon=\infty} e^{\frac{\psi-\varepsilon}{\theta}+\varphi}d\varepsilon=1 \tag{318}$$

не могло бы выполняться. На том же основании плотность по энергии должна исчезать и для $\varepsilon=-\infty$, если это — возможное значение энергии. Однако, вообще говоря, наименьшая возможная величина энергии должна иметь конечное значение, для которого, если $n>2$, $e^{\varphi}$ исчезает и, следовательно, исчезает плотность по энергии*). Но плотность по энергии необходимо положительна, и поскольку она исчезает для крайних значений энергии при $n>2$, она должна в этих случаях иметь максимум, в котором энергия имеет, так сказать, наиболее часто встречающееся или наиболее вероятное значение

*) См. стр. 102.

и который определяется уравнением

$$\frac{d\varphi}{d\varepsilon} = \frac{1}{\Theta}. \tag{319}$$

Это значение $\frac{d\varphi}{d\varepsilon}$ при $n > 2$ является также средним значением по ансамблю. Ибо, интегрируя по частям, мы получим, тождественно

$$\int_{V=0}^{\varepsilon=\infty} \frac{d\varphi}{d\varepsilon} e^{\frac{\psi-\varepsilon}{\Theta}+\varphi}\, d\varepsilon = \left[ e^{\frac{\psi-\varepsilon}{\Theta}+\varphi} \right]_{V=0}^{\varepsilon=\infty} + \frac{1}{\Theta} \int_{V=0}^{\varepsilon=\infty} e^{\frac{\psi-\varepsilon}{\Theta}+\varphi}\, d\varepsilon. \tag{320}$$

При $n > 2$ выражение в скобках, которое по умножении на $N$ представляет плотность по энергии, исчезает на границах, и мы получаем по (269) и (318)

$$\overline{\frac{d\varphi}{d\varepsilon}} = \frac{1}{\Theta}. \tag{321}$$

Отсюда следует, что для систем более чем с двумя степенями свободы среднее значение $\overline{\frac{d\varphi}{d\varepsilon}}$ по канонически распределенному ансамблю тождественно со значением той же производной, вычисленной для наиболее часто встречающейся в ансамбле энергии, причем оба значения равны обратной величине модуля.

До сих пор при исследовании величин $V$, $V_q$, $V_p$, $\varphi$, $\varphi_q$, $\varphi_p$ мы считали внешние координаты постоянными. Из определения $V$ и $\varphi$ очевидно, однако, что они являются, вообще говоря, функциями внешних координат и энергии $\varepsilon$ и что $V_q$ и $\varphi_q$ являются, вообще говоря, функциями внешних координат и потенциальной энергии $\varepsilon_q$. $V_p$ и $\varphi_p$ являются, как мы видели, функциями только кинетической энергии $\varepsilon_p$. В уравнении

$$e^{-\frac{\psi}{\Theta}} = \int_{V=0}^{\varepsilon=\infty} e^{-\frac{\varepsilon}{\Theta}+\varphi}\, d\varepsilon, \tag{322}$$

которое может служить для определения $\psi$, $\Theta$ и внешние координаты (содержащиеся неявно в $\varphi$) являются постоянными при интегрировании. Уравнение показывает, что $\psi$ является функцией этих постоянных. Если их значения будут изменяться, мы получим дифференцированием, при $n > 2$,

$$e^{-\frac{\psi}{\Theta}} \left( -\frac{1}{\Theta}\, d\psi + \frac{\psi}{\Theta^2}\, d\Theta \right) = \frac{1}{\Theta^2}\, d\Theta \int_{V=0}^{\varepsilon=\infty} \varepsilon e^{-\frac{\varepsilon}{\Theta}+\varphi}\, d\varepsilon +$$

$$+ da_1 \int_{V=0}^{\varepsilon=\infty} \frac{\partial\varphi}{\partial a_1} e^{-\frac{\varepsilon}{\Theta}+\varphi}\, d\varepsilon + da_2 \int_{V=0}^{\varepsilon=\infty} \frac{\partial\varphi}{\partial a_2} e^{-\frac{\varepsilon}{\Theta}+\varphi}\, d\varepsilon + \ldots \tag{323}$$

(так как $e^{\varphi}$ исчезает вместе с $V$, когда $n > 2$, то члены, обусловленные изменением границ, отсутствуют). Следовательно, из (269)

$$-\frac{1}{\Theta}\,d\psi+\frac{\psi}{\Theta^2}\,d\Theta=\frac{\overline{\varepsilon}}{\Theta^2}\,d\Theta+\frac{\overline{\partial\varphi}}{\partial a_1}\,da_1+\frac{\overline{\partial\varphi}}{\partial a_2}\,da_2+\ldots \tag{324}$$

или, так как

$$\frac{\psi-\overline{\varepsilon}}{\Theta}=\overline{\eta}, \tag{325}$$

то

$$d\psi=\overline{\eta}d\Theta-\Theta\,\frac{\overline{\partial\varphi}}{\partial a_1}\,da_1-\Theta\,\frac{\partial\varphi}{\partial a_2}\,da_2-\ldots \tag{326}$$

Сопоставляя с (112), мы получим

$$\frac{\overline{\partial\varphi}}{\partial a_1}=\frac{\overline{A_1}}{\Theta}\,,\quad \frac{\partial\varphi}{\partial a_2}=\frac{\overline{A_2}}{\Theta}\,. \tag{327}$$

Первое из этих уравнений можно написать в виде *)

$$\left(\frac{\overline{\partial\varphi}}{\partial a_1}\right)_{\varepsilon,a}=-\overline{\left(\frac{\partial\varphi}{\partial\varepsilon}\right)_a\left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial a_1}\right)_{a,q}}\,, \tag{328}$$

что не следует смешивать с уравнением

$$\overline{\left(\frac{\partial\varphi}{\partial a_1}\right)}_{\varepsilon,a}=-\overline{\left(\frac{\partial\varphi}{\partial\varepsilon}\right)_a\left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial a_1}\right)_{\varphi,a}}\,, \tag{329}$$

которое выводится непосредственно из тождества

$$\left(\frac{\partial\varphi}{\partial a_1}\right)_{\varepsilon,a}=-\left(\frac{\partial\varphi}{\partial\varepsilon}\right)_a\left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial a_1}\right)_{\varphi,a}\,. \tag{330}$$

Далее, если мы исключим $d\psi$ из (323) при помощи уравнения

$$d\psi=\Theta d\overline{\eta}+\overline{\eta}d\Theta+d\overline{\varepsilon}, \tag{331}$$

полученного дифференцированием (325), мы получим

$$d\varepsilon=-\Theta d\eta-\Theta\,\frac{\overline{\partial\varphi}}{\partial a_1}\,da_1-\Theta\,\frac{\overline{\partial\varphi}}{\partial a_2}\,da_2-\ldots \tag{332}$$

или, по (321),

$$-d\overline{\eta}=\frac{\overline{\partial\varphi}}{\partial\varepsilon}\,d\overline{\varepsilon}+\frac{\overline{\partial\varphi}}{\partial a_1}\,da_1+\frac{\overline{\partial\varphi}}{\partial a_2}\,da_2+\ldots \tag{333}$$

*) См. уравнения (321) и (104). Индексы приписываются здесь к производным для того, чтобы смысл был совершенно ясным, хотя те же величины могут быть написаны в других случаях и без индекса, если опасность недоразумения кажется исключенной. Индексы указывают величины, остающиеся постоянными при дифференцировании, причем буква $a$ стоит вместо всех букв $a_1, a_2, \ldots$ или всех, за исключением одной, которая явно изменяется.

Если не считать знаков усреднения, правая сторона этого уравнения совпадает с тождеством

$$d\varphi = \frac{\partial \varphi}{\partial \varepsilon} d\varepsilon + \frac{\partial \varphi}{\partial a_1} da_1 + \frac{\partial \varphi}{\partial a_2} da_2 + \dots \tag{334}$$

Для более точного сравнения этих уравнений мы можем положить, что энергия в последнем уравнении есть некоторая определенная и, так сказать, характеристическая энергия ансамбля. Для этой цели мы могли бы выбрать среднюю энергию. Однако, более удобно воспользоваться наиболее часто встречающейся энергией, которую мы обозначим через $\varepsilon_0$. Тем же индексом будем отмечать функции энергии, определенные для этого значения. Наше тождество принимает тогда вид

$$d\varphi_0 = \left(\frac{\partial \varphi}{\partial \varepsilon}\right)_0 d\varepsilon_0 + \left(\frac{\partial \varphi}{\partial a_1}\right)_0 da_1 + \left(\frac{\partial \varphi}{\partial a_2}\right)_0 da_2 + \dots \tag{335}$$

Выше было показано, что

$$\overline{\frac{\partial \varphi}{\partial \varepsilon}} = \left(\frac{\partial \varphi}{\partial \varepsilon}\right)_0 = \frac{1}{\theta} \tag{336}$$

при $n > 2$. Более того, поскольку внешние координаты имеют постоянные значения по всему ансамблю, значения $\frac{\partial \varphi}{\partial a_1}$, $\frac{\partial \varphi}{\partial a_2}, \dots$ изменяются в ансамбле только за счет изменения энергии $\varepsilon$, которая, как мы видели, может считаться существенно постоянной для всего ансамбля, если $n$ очень велико. В этом случае, следовательно, мы можем считать средние величины

$$\overline{\frac{\partial \varphi}{\partial a_1}}, \quad \overline{\frac{\partial \varphi}{\partial a_2}}, \dots$$

практически эквивалентными величинам

$$\left(\frac{\partial \varphi}{\partial a_1}\right)_0, \quad \left(\frac{\partial \varphi}{\partial a_2}\right)_0, \dots,$$

относящимся к наиболее вероятной энергии.

В этом случае $d\varepsilon$ также практически эквивалентно $d\varepsilon_0$. Следовательно, мы имеем приближенно для очень больших значений $n$

$$-d\bar{\eta} = d\varphi_0, \tag{337}$$

т. е. $-\bar{\eta}$ можно с точностью до произвольной постоянной считать практически эквивалентной $\varphi_0$, если число степеней свободы системы очень велико. Это не значит, что порядок численной величины переменной части $\bar{\eta} + \varphi_0$ меньше единицы, ибо когда $n$ очень велико, $-\bar{\eta}$ и $\varphi_0$ также очень велики, и мы

можем только заключить, что переменная часть $\overline{\eta}+\varphi_0$ незначительна в сравнении с переменной частью $\overline{\eta}$ или $\varphi_0$, взятых по отдельности.

Мы уже отмечали некоторое соответствие между величинами $\Theta$ и $\overline{\eta}$ и величинами, которые называются в термодинамике температурой и энтропией. Только что доказанное свойство, вместе со свойством, выражаемым уравнением (335), позволяет предположить, что величины $\varphi$ и $\frac{\partial\varphi}{\partial\varepsilon}$ также могут соответствовать термодинамическим понятиям энтропии и температуры. Мы отложим обсуждение этого пункта до следующей главы и отметим его здесь только, чтобы оправдать несколько более подробное исследование соотношений между этими величинами.

Мы можем получить ясное представление о соотношении для предельного случая, когда число степеней свободы неограниченно возрастает, разлагая функцию $\varphi$ в ряд по возрастающим степеням $\varepsilon-\varepsilon_0$. Это разложение может быть написано в виде

$$\varphi=\varphi_0+\left(\frac{d\varphi}{d\varepsilon}\right)_0(\varepsilon-\varepsilon_0)+\left(\frac{d^2\varphi}{d\varepsilon^2}\right)_0\frac{(\varepsilon-\varepsilon_0)^2}{2}+\left(\frac{d^3\varphi}{d\varepsilon^3}\right)_0\frac{(\varepsilon-\varepsilon_0)^3}{3!}+\ldots \quad (338)$$

Прибавляя тождественное уравнение

$$\frac{\psi-\varepsilon}{\Theta}=\frac{\psi-\varepsilon_0}{\Theta}-\frac{\varepsilon-\varepsilon_0}{\Theta},$$

мы получим по (336)

$$\frac{\psi-\varepsilon}{\Theta}+\varphi=\frac{\psi-\varepsilon_0}{\Theta}+\varphi_0+\left(\frac{d^2\varphi}{d\varepsilon^2}\right)_0\frac{(\varepsilon-\varepsilon_0)^2}{2}+\left(\frac{d^3\varphi}{d\varepsilon^3}\right)_0\frac{(\varepsilon-\varepsilon_0)^3}{3!}+\ldots \quad (339)$$

Подставляя это значение в интеграл

$$\int_{\varepsilon'}^{\varepsilon''}e^{\frac{\psi-\varepsilon}{\Theta}+\varphi}\,d\varepsilon,$$

выражающий вероятность того, что энергия произвольной системы ансамбля лежит между пределами $\varepsilon'$ и $\varepsilon''$, мы получим

$$e^{\frac{\psi-\varepsilon_0}{\Theta}+\varphi_0}\int_{\varepsilon'}^{\varepsilon''}e^{\left(\frac{d^2\varphi}{d\varepsilon^2}\right)_0\frac{(\varepsilon-\varepsilon_0)^2}{2}+\left(\frac{d^3\varphi}{d\varepsilon^3}\right)_0\frac{(\varepsilon-\varepsilon_0)^3}{3!}+\cdots}\,d\varepsilon. \quad (340)$$

Если число степеней свободы очень велико и, следовательно, $\varepsilon-\varepsilon_0$ очень мало, мы можем пренебречь более высокими степенями и написать *)

*) Если желательна более высокая степень точности, чем та, которая дается этой формулой, то эту последнюю можно умножить на ряд,

$$e^{\frac{\psi-\varepsilon_0}{\theta}+\varphi_0}\int_{\varepsilon'}^{\varepsilon''} e^{\left(\frac{d^2\varphi}{d\varepsilon^2}\right)_0\cdot\frac{(\varepsilon-\varepsilon_0)^2}{2}}\,d\varepsilon. \tag{341}$$

Это выражение показывает, что для очень большого числа степеней свободы вероятность отклонений энергии от наиболее вероятного значения $\varepsilon_0$ приближается к той, которая дается «законом ошибок». При помощи этого приближенного закона мы получим

$$e^{\frac{\psi-\varepsilon_0}{\theta}+\varphi_0}\left(\frac{-2\pi}{\left(\frac{d^2\varphi}{d\varepsilon^2}\right)_0}\right)^{1/2}=1, \tag{342}$$

$$\bar{\varepsilon}=\varepsilon_0,\quad \overline{(\varepsilon-\varepsilon_0)^2}=-\left(\frac{d^2\varphi}{d\varepsilon^2}\right)_0^{-1}, \tag{343}$$

откуда

$$\frac{\psi-\varepsilon_0}{\theta}+\varphi_0=\frac{1}{2}\log\frac{\left(\frac{d^2\varphi}{d\varepsilon^2}\right)_0}{-2\pi}=-\frac{1}{2}\log\left(2\pi\,\overline{(\varepsilon-\varepsilon)^2}\right). \tag{344}$$

Далее, в главе VII было доказано, что

$$\overline{(\varepsilon-\bar{\varepsilon})^2}=\frac{2}{n}\cdot\frac{d\bar{\varepsilon}}{d\varepsilon_p}\,\bar{\varepsilon}_p^{\,2}.$$

Следовательно, приближенно

$$\bar{\eta}+\varphi_0=\frac{\psi-\bar{\varepsilon}}{\theta}+\varphi_0=-\frac{1}{2}\log\left(2\pi\,\overline{(\varepsilon-\bar{\varepsilon})^2}\right)=-\frac{1}{2}\log\left(\frac{4\pi}{n}\frac{d\bar{\varepsilon}}{d\varepsilon_p}\,\bar{\varepsilon}_p^{\,2}\right). \tag{345}$$

Порядок величины $\bar{\eta}+\varphi_0$, следовательно, равен порядку величины $\log n$. Эта величина существенно постоянна. Величина $\bar{\eta}+\varphi_0-\frac{1}{2}\log n$ порядка единицы. Порядок величины $\varphi_0$ и, следовательно, $-\bar{\eta}$ равен порядку величины $n$ *). Уравнение (338) дает для первого приближения

$$\bar{\varphi}-\varphi_0=\left(\frac{d^2\varphi}{d\varepsilon^2}\right)_0\frac{\overline{(\varepsilon-\varepsilon_0)^2}}{2}=-\frac{1}{2}, \tag{346}$$

---

получающийся из

$$e^{\left(\frac{d^3\varphi}{d\varepsilon^3}\right)_0\frac{(\varepsilon-\varepsilon_0)^3}{3!}+\cdots}$$

по обыкновенной формуле разложения показательной функции в ряд. Особых аналитических затруднений при рассмотрении небольшого числа членов подобного ряда, начало которого имеет вид

$$1+\left(\frac{d^3\varepsilon}{d\varepsilon^3}\right)_0\frac{(\varepsilon-\varepsilon_0)^3}{3!}+\left(\frac{d^4\varphi}{d\varepsilon^4}\right)_0\frac{(\varepsilon-\varepsilon_0)^4}{4!}+\cdots,$$

не может представиться.

*) Ср. (289), (314).

$$\overline{(\varphi-\varphi_0)(\varepsilon-\varepsilon_0)}=\frac{\overline{(\varepsilon-\varepsilon_0)^2}}{\Theta}=\frac{d\bar{\varepsilon}}{d\varepsilon_p}\bar{\varepsilon}_p, \tag{347}$$

$$\overline{(\varphi-\varphi_0)^2}=\frac{\overline{(\varepsilon-\varepsilon_0)^2}}{\Theta^2}=\frac{n}{2}\frac{d\bar{\varepsilon}}{d\bar{\varepsilon}_p}. \tag{348}$$

Обе стороны последнего уравнения имеют порядок величины $n$. Уравнение (338) дает также для первого приближения

$$\frac{d\varphi}{d\varepsilon}-\frac{1}{\Theta}=\left(\frac{d^2\varphi}{d\bar{\varepsilon}^2}\right)_0(\varepsilon-\varepsilon_0),$$

откуда

$$\overline{\left(\frac{d\varphi}{d\varepsilon}-\frac{1}{\Theta}\right)(\varepsilon-\varepsilon_0)}=\left(\frac{d^2\varphi}{d\varepsilon^2}\right)_0\overline{(\varepsilon-\varepsilon_0)^2}=-1, \tag{349}$$

$$\overline{\left(\frac{d\varphi}{d\varepsilon}-\frac{1}{\Theta}\right)^2}=\left(\frac{d^2\varphi}{d\bar{\varepsilon}^2}\right)_0^2\overline{(\varepsilon-\varepsilon_0)^2}=\frac{1}{\overline{(\varepsilon-\varepsilon_0)^2}}=-\left(\frac{d^2\varphi}{d\bar{\varepsilon}^2}\right)_0. \tag{350}$$

Это выражение порядка величины $n$ *).

Необходимо заметить, что приближенное распределение ансамбля по энергии, согласно «закону ошибок», не зависит от специальной формы функции энергии, принятой для показателя вероятности $\eta$. Во всяком случае, мы должны иметь

$$\int_{\varepsilon=0}^{\varepsilon=\infty}e^{\eta+\varphi}\,d\varepsilon=1, \tag{351}$$

где $e^{\eta+\varphi}$ необходимо положительно. Это требует, чтобы оно исчезало для $\varepsilon=\infty$, а также для $\varepsilon=-\infty$, если это значение возможно. В последней главе было показано, что если $\varepsilon$ имеет конечную минимальную величину (что обычно имеет место) и $n>2$, то $e^{\varphi}$ будет исчезать и для этого наименьшего значения $\varepsilon$. Следовательно, вообще говоря, $\eta+\varphi$ имеет максимум, определяющий наиболее вероятное значение энергии. Обозначая это значение через $\varepsilon_0$ и отмечая соответствующие значения функции энергии тем же индексом, получим

$$\left(\frac{d\eta}{d\varepsilon}\right)_0+\left(\frac{d\varphi}{d\varepsilon}\right)_0=0. \tag{352}$$

*) Мы найдем позднее, что уравнение

$$\overline{\left(\frac{d\varphi}{d\varepsilon}-\frac{1}{\Theta}\right)(\varepsilon-\bar{\varepsilon})}=-1$$

точно для любого значения $n$, большего 2, и что уравнение

$$\overline{\left(\frac{d\varphi}{d\varepsilon}-\frac{1}{\Theta}\right)^2}=-\overline{\frac{d^2\varphi}{d\varepsilon^2}}$$

точно для любого значения $n$, большего 4.

Вероятность того, что произвольная система ансамбля лежит между любыми данными пределами энергии $\varepsilon'$ и $\varepsilon''$, представляется интегралом

$$\int_{\varepsilon'}^{\varepsilon''} e^{\eta+\varphi}\, d\varepsilon .$$

Если мы разложим $\eta$ и $\varphi$ по возрастающим степеням $\varepsilon - \varepsilon_0$, ограничиваясь квадратичными членами, то вероятность того, что энергия лежит между данными границами, приобретает вид, соответствующий «закону ошибок»:

$$e^{\varphi_0+\eta_0}\int_{\varepsilon'}^{\varepsilon''} e^{\left[\left(\frac{d^2\eta}{d\varepsilon^2}\right)_0+\left(\frac{d^2\varphi}{d\varepsilon^2}\right)_0\right]\frac{(\varepsilon-\varepsilon_0)^2}{2}}\, d\varepsilon. \tag{353}$$

Это дает

$$\eta_0+\varphi_0-\frac{1}{2}\log\left[\frac{-1}{2\pi}\left(\frac{d^2\eta}{d\varepsilon^2}\right)_0-\frac{1}{2\pi}\left(\frac{d^2\varphi}{d\varepsilon^2}\right)_0\right] \tag{354}$$

и

$$\overline{(\varepsilon-\varepsilon_0)^2}=\left[-\left(\frac{d^2\eta}{d\varepsilon^2}\right)_0-\left(\frac{d^2\varphi}{d\varepsilon^2}\right)_0\right]^{-1}. \tag{355}$$

Мы получим, вообще говоря, весьма точное приближение, если величины, приравниваемые друг другу в (355), очень малы, т. е. если

$$-\left(\frac{d^2\eta}{d\varepsilon^2}\right)_0-\left(\frac{d^2\varphi}{d\varepsilon^2}\right)_0 \tag{356}$$

очень велико. Но когда $n$ очень велико, $-\frac{d^2\varphi}{d\varepsilon^2}$ того же порядка величины, и условие, что (356) должно быть очень велико, не очень сильно ограничивает природу функции $\eta$.

Дальнейшие свойства средних значений канонического ансамбля мы можем получить методом, использованным уже для среднего $\frac{d\varphi}{d\varepsilon}$. Пусть $u$ — некоторая функция только энергии или энергии, $\Theta$ и внешних координат. Среднее значение $u$ для ансамбля определяется уравнением

$$\overline{u}=\int_{V=0}^{\varepsilon=\infty} u e^{\frac{\psi-\varepsilon}{\Theta}+\varphi}\, d\varepsilon. \tag{357}$$

Далее, тождественно

$$\int_{V=0}^{\varepsilon=\infty}\left(\frac{du}{d\varepsilon}-\frac{u}{\Theta}+u\frac{d\varphi}{d\varepsilon}\right)e^{\frac{\psi-\varepsilon}{\Theta}+\varphi}\, d\varepsilon=\left[u e^{\frac{\psi-\varepsilon}{\Theta}+\varphi}\right]_{V=0}^{\varepsilon=\infty} \tag{358}$$

Следовательно, по предыдущему уравнению

$$\overline{\frac{du}{d\varepsilon}} - \frac{\overline{u}}{\Theta} + u\overline{\frac{d\varphi}{d\varepsilon}} = \left[ ue^{\frac{\psi-\varepsilon}{\Theta}+\varphi} \right]_{V=0}^{\varepsilon=\infty} *). \tag{359}$$

Если мы положим $u=1$ (значение, которое не должно быть исключено), то, если $n>2$, правая сторона этого уравнения исчезает, как показано на стр. 107, и мы получим

$$\overline{\frac{d\varphi}{d\varepsilon}} = \frac{1}{\Theta}, \tag{360}$$

как и ранее (321). По тем же соображениям очевидно, что правая сторона (359) всегда исчезает, если $n>2$, если только $u$ не обращается в бесконечность для одного из пределов — случай, требующий более тщательного исследования значения этого выражения. Для того чтобы облегчить исследование подобных случаев, целесообразно наложить некоторые ограничения на природу рассматриваемых систем. При рассмотрении канонически распределенных систем мы всюду необходимо допускали, что рассматриваемая система по своей природе способна быть канонически распределенной при заданном значении модуля. Мы предположим теперь, что система допускает каноническое распределение с любым (конечным)**) модулем. Рассмотрим, какие случаи исключаются этим последним ограничением.

Невозможность канонического распределения имеет место, когда уравнение

$$e^{-\frac{\psi}{\Theta}} = \int_{V=0}^{\varepsilon=\infty} e^{-\frac{\varepsilon}{\Theta}+\varphi}\, d\varepsilon \tag{361}$$

перестает определять конечное значение для $\psi$. Очевидно, что это уравнение не может привести к бесконечному положительному значению $\psi$; следовательно, невозможность имеет место, когда уравнение приводит к значению $\psi=-\infty$. Далее, из (191) легко получаем

$$d\frac{\psi}{\Theta} = -\frac{\overline{\varepsilon}}{\Theta^2}\, d\Theta.$$

Если каноническое распределение возможно для любых зна-

*) Более общее уравнение, применение которого не ограничивается канонически распределенными ансамблями, имеет вид

$$\overline{\frac{du}{d\varepsilon}} + u\overline{\frac{d\eta}{d\varepsilon}} + u\overline{\frac{d\varphi}{d\varepsilon}} \left[ ue^{\eta+\varphi} \right]_{V=0}^{\varepsilon=\infty},$$

где $\eta$ означает, как обычно, показатель вероятности фазы.

**) Термин *конечный* в применении к модулю должен исключать как нулевое, так и бесконечное его значение.

чений $\Theta$, то мы можем применять это уравнение, поскольку каноническое распределение возможно. Уравнение показывает, что когда $\Theta$ возрастает (не обращаясь в бесконечность), $\psi$ не может принять бесконечное значение, если только $\varepsilon$ одновременно не обратится в бесконечность, и что когда $\Theta$ уменьшается, $\psi$ не может принять бесконечное значение, если только $\varepsilon$ одновременно не станет отрицательной бесконечной величиной. Соответствующими случаями в термодинамике будут тела, способные поглощать или выделять бесконечные количества теплоты, не переходя определенных границ температуры, при отсутствии внешней положительной или отрицательной работы. Такие бесконечные значения не представляют аналитических затруднений и не противоречат общим законам механики или термодинамики, но они совершенно чужды нашим обычным опытным знаниям о природе. Исключая такие случаи (которые, конечно, не совсем лишены интереса), мы не исключаем ни одного случая, действительно аналогичного встречающимся в термодинамике.

Мы допустим, таким образом, что для любого конечного значения $\Theta$ правая сторона (361) имеет конечное значение. Если это условие выполняется, правая сторона (359) исчезает при $u = e^{-\varphi} V$. Ибо, если положить $\Theta' = 2\Theta$, то

$$e^{-\frac{\varepsilon}{\Theta}} V = e^{-\frac{\varepsilon}{\Theta}} \int_{V=0}^{\varepsilon} e^{\varphi}\, d\varepsilon \leqslant e^{-\frac{\varepsilon}{\Theta}} \int_{V=0}^{\varepsilon} e^{-\frac{\varepsilon}{\Theta'}+\varphi}\, d\varepsilon \leqslant e^{-\frac{\varepsilon}{\Theta'}} e^{-\frac{\psi'}{\Theta'}},$$

где $\psi'$ обозначает значение $\psi$ для модуля $\Theta'$. Так как последний член этой формулы исчезает при $\varepsilon = \infty$, представленная первым членом меньшая величина также должна исчезать для того же значения $\varepsilon$. Следовательно, правая сторона (359), отличающаяся только постоянным множителем, исчезает для верхнего предела. Остается рассмотреть случай нижнего предела. Имеем

$$e^{-\frac{\varepsilon}{\Theta}} V \leqslant \int_{V=}^{\varepsilon} e^{-\frac{\varepsilon}{\Theta}+\varphi}\, d\varepsilon.$$

Правая сторона этой формулы, очевидно, исчезает для значения $\varepsilon$, соответствующего $V = 0$, независимо от того, является ли оно конечным или равно отрицательной бесконечности. Следовательно, правая сторона (359) исчезает для нижнего предела, и мы имеем

$$1 - \overline{e^{-\varphi} V \frac{d\varphi}{d\varepsilon}} - \overline{e^{-\varphi} \frac{V}{\Theta}} + \overline{e^{-\varphi} V \frac{d\varphi}{d\varepsilon}} = 0,$$

или

$$\overline{e^{-\varphi} V} = \Theta. \tag{362}$$

Это уравнение, не подчиненное никаким ограничениям в отношении значения $n$, указывает на существование связи или аналогии между функцией энергии системы, представленной выражением $e^{-\varphi}V$, и понятием температуры в термодинамике. Мы вернемся к этому предмету в главе XIV.

Если $n>2$, то правая сторона (359), как это можно просто показать, исчезает для любого из следующих значений $u$: $\varphi$, $e^{\varphi}$, $\varepsilon$, $\varepsilon^m$, где $m$ означает любое положительное число. Она также исчезает при $n>4$ для $u=\frac{d\varphi}{d\varepsilon}$ и при $n>2h$ для $u=e^{-\varphi}\frac{d^hV}{d\varepsilon^h}$. Если правая сторона (359) исчезает и $n>2$, мы можем написать

$$\overline{(u-\bar{u})\left(\frac{d\varphi}{d\varepsilon}-\frac{1}{\theta}\right)}=\overline{u\frac{d\varphi}{d\varepsilon}}-\frac{\bar{u}}{\theta}=-\overline{\frac{du}{d\varepsilon}}. \tag{363}$$

Таким образом, мы получаем следующие уравнения:

Если $n>2$, то

$$\overline{(\varphi-\bar{\varphi})\left(\frac{d\varphi}{d\varepsilon}-\frac{1}{\theta}\right)}=\overline{\varphi\frac{d\varphi}{d\varepsilon}}-\frac{\bar{\varphi}}{\theta}=-\frac{1}{\theta}, \tag{364}$$

$$\overline{(e^{\varphi}-\overline{e^{\varphi}})\left(\frac{d\varphi}{d\varepsilon}-\frac{1}{\theta}\right)}=\overline{e^{\varphi}\frac{d\varphi}{d\varepsilon}}-\frac{\overline{e^{\varphi}}}{\theta}=-\overline{e^{\varphi}\frac{d\varphi}{d\varepsilon}}, \tag{365}$$

или

$$\overline{2e^{\varphi}\frac{d\varphi}{d\varepsilon}}=\overline{e^{\varphi}\frac{d\varphi}{d\varepsilon}}=\frac{\overline{e^{\varphi}}}{\theta}, \tag{366}$$

$$\overline{(\varepsilon-\bar{\varepsilon})\left(\frac{d\varphi}{d\varepsilon}-\frac{1}{\theta}\right)}=\overline{\varepsilon\frac{d\varphi}{d\varepsilon}}-\frac{\bar{\varepsilon}}{\theta}=-1^{*}), \tag{367}$$

$$\overline{(\varepsilon^m-\overline{\varepsilon^m})\left(\frac{d\varphi}{d\varepsilon}-\frac{1}{\theta}\right)}=\overline{\varepsilon^m\frac{d\varphi}{d\varepsilon}}-\frac{\overline{\varepsilon^m}}{\theta}=-m\overline{\varepsilon^{m-1}}. \tag{368}$$

Если $n>4$, то

$$\overline{\left(\frac{d\varphi}{d\varepsilon}-\frac{1}{\theta}\right)^2}=\overline{\left(\frac{d\varphi}{d\varepsilon}\right)^2}-\frac{1}{\theta^2}=-\overline{\left(\frac{d^2\varphi}{d\varepsilon^2}\right)}^{**}). \tag{369}$$

Если $n>2h$, то

$$\overline{e^{-\varphi}\frac{d^hV}{d\varepsilon^h}\cdot\frac{d\varphi}{d\varepsilon}}-\frac{1}{\theta}\overline{e^{-\varphi}\frac{d^hV}{d\varepsilon^h}}=\overline{e^{-\varphi}\frac{d^hV}{d\varepsilon^h}\cdot\frac{d\varphi}{d\varepsilon}}-\overline{e^{-\varphi}\frac{d^{h+1}V}{d\varepsilon^{h+1}}},$$

или

$$\overline{e^{-\varphi}\frac{d^{h+2}V}{d\varepsilon^{h+1}}}=\frac{1}{\theta}\,e^{-\varphi}\frac{d^hV}{d\varepsilon^h}, \tag{370}$$

---

*) Это уравнение может быть также получено из уравнений (252) и (321). Ср. также уравнение (349), которое было выведено приближенным методом.

**) Ср. уравнение (350), полученное приближенным методом.

откуда

$$\overline{e^{-\varphi}\frac{d^{h-1}V}{d\varepsilon^{h-1}}}=\frac{1}{\Theta^h}. \tag{371}$$

Приписывая $h$ значения 1, 2, 3, ..., имеем

$$\overline{\frac{d\varphi}{d\varepsilon}}=\frac{1}{\Theta},\ \text{если}\ n>2,$$

$$\overline{\frac{d^2\varphi}{d\varepsilon^2}}+\overline{\left(\frac{d\varphi}{d\varepsilon}\right)^2}=\frac{1}{\Theta^2},\ \text{если}\ n>4,$$

как уже получено выше. Далее,

$$\overline{\frac{d^3\varphi}{d\varepsilon^3}}+3\overline{\frac{d^2\varphi}{d\varepsilon^2}\frac{d\varphi}{d\varepsilon}}+\overline{\left(\frac{d\varphi}{d\varepsilon}\right)^3}=\frac{1}{\Theta^3},\ \text{если}\ n>6. \tag{372}$$

Если $V_q$ является непрерывно возрастающей функцией $\varepsilon_q$, начинающейся от значения $V_q=0$, среднее по каноническому ансамблю значение какой-либо функции одной лишь $\varepsilon_q$, или $\varepsilon_q$ и модуля и внешних координат дается уравнением (275), тождественным с (357) во всем, кроме того, что $\varepsilon$, $\varphi$ и $\psi$ имеют индексы $(\ )_q$. Уравнение это можно преобразовать так, чтобы оно оказалось идентичным с (359), если не считать индексов. Если мы припишем те же индексы в уравнении (361), конечное значение обеих его сторон определит возможность канонического распределения.

Из этих данных легко вывести уравнения, подобные (360), (362)—(372), хотя при этом условия их справедливости должны быть формулированы иначе. Уравнение

$$\overline{e^{-\varphi_q}V_q}=\Theta$$

требует только упомянутого уже условия для $V_q$. Это уравнение соответствует уравнению (362), которое не подвержено никакому ограничению в отношении значения $n$. Мы можем заметить, однако, что $V$ всегда удовлетворяет условию, подобному тому, которое было упомянуто для $V_q$.

Если $V_q$ удовлетворяет упомянутому условию и $e^{\varphi_q}$—аналогичному условию, т. е. если $e^{\varphi_q}$ является непрерывно возрастающей функцией $\varepsilon_q$, начинающейся от значения $e^{\varphi_q}=0$, уравнения будут подобны приведенным для случая, когда $n>2$, именно — уравнениям (360), (364)—(367). Особенно важно то, что

$$\overline{\frac{d\varphi_q}{d\varepsilon_q}}=\frac{1}{\Theta}.$$

Если $V_q$, $e^{\varphi_q}$ $\left(\text{или}\ \frac{dV_q}{d\varepsilon_q}\right)$, $\frac{d^2V_q}{d\varepsilon_q^2}$ все удовлетворяют подобным условиям, мы получаем уравнение, подобное уравнению (369),

которое было подчинено условию $n > 4$. И если $\frac{d^3V_q}{ds_q^3}$ так же удовлетворяет сходному условию, мы получаем уравнение, подобное (372), для которого условием было $n > 6$. Наконец, если $V_q$ и его $h$ последовательных производных удовлетворяют условиям упомянутого вида, мы получим уравнения, подобные (370) и (371), для которых условием было $n > 2h$.

Эти условия заменяют здесь приведенные выше условия, относящиеся к $n$. Действительно, для справедливости уравнений (360), (363)—(372) вместо условий, относящихся к $n$, мы могли бы дать условия, относящиеся к производным от $V$, подобные приведенным уже условиям, относящимся к производным от $V_q$. Это несколько расширило бы применение наших уравнений.

ГЛАВА X

# О ТАК НАЗЫВАЕМОМ МИКРОКАНОНИЧЕСКОМ РАСПРЕДЕЛЕНИИ ПО ФАЗАМ, ПРИ КОТОРОМ ВСЕ СИСТЕМЫ ИМЕЮТ ОДИНАКОВУЮ ЭНЕРГИЮ

Важным случаем статистического равновесия является случай, в котором все системы ансамбля имеют одну и ту же энергию. Мы можем притти к понятию распределения, удовлетворяющего необходимым для этого условиям, следующим путем. Мы можем предположить, что ансамбль распределен с равномерной фазовой плотностью между двумя граничными значениями энергии $\varepsilon'$ и $\varepsilon''$, причем плотность вне этих границ равна нулю. Согласно критерию, приведенному в главе IV, подобный ансамбль находится, очевидно, в статистическом равновесии, так как фазовая плотность может рассматриваться как функция энергии. Уменьшая разность между $\varepsilon'$ и $\varepsilon''$, мы можем уменьшить различие энергий в ансамбле. Продолжая этот процесс, мы получим в пределе перманентное распределение, в котором энергия постоянна.

Мы пришли бы к тому же результату, если бы мы приняли плотность за произвольную функцию энергии между границами $\varepsilon'$ и $\varepsilon''$ и равной нулю вне этих границ. Таким образом, предельное распределение, получающееся из части канонического ансамбля между двумя границами энергии, при бесконечном уменьшении разности между граничными значениями последней не зависит от модуля, но вполне определяется энергией и тождественно с предельным распределением, получающимся, если исходить из равномерной плотности между границами энергии, приближающимися к одному и тому же предельному значению.

Мы назовем предельное распределение, к которому мы приходим этим способом, *микроканоническим*.

Мы найдем, однако, в некоторых случаях, что для определенных значений энергии, именно, для тех, при которых $e^{\Phi}$ бесконечно, этот процесс не приводит к столь же отчетливому определению предельного распределения, как для других значений энергии. Затруднение обусловлено не способом, а при-

родой самого случая, и вполне аналогично тому, с которым мы встречаемся, когда мы ищем канонический ансамбль в случаях, когда $\psi$ обращается в бесконечность. Мы не рассматривали случаи такого рода, как истинные примеры канонического распределения, и точно так же не будем считать случаи, в которых $e^{\psi}$ бесконечно, истинными примерами микроканонического распределения. В самом деле, в дальнейшем мы найдем, что в таких случаях наиболее важные наши формулы становятся иллюзорными.

Употребление формул, относящихся к каноническому ансамблю и содержащих, как в предыдущих главах, $e^{\psi}d\varepsilon$ вместо $dp_1 \ldots dq_n$, сводится к рассмотрению ансамбля, разделенного на бесконечно большое число микроканонических элементов.

С некоторой точки зрения микроканоническое распределение проще канонического и, вероятно, больше изучалось и рассматривалось, как более тесно связанное с основными понятиями термодинамики. К этому последнему пункту мы еще вернемся в одной из последующих глав. Здесь достаточно заметить, что каноническое распределение представляет гораздо меньше аналитических затруднений, чем микроканоническое.

Мы можем иногда избежать затруднений, представляемых микроканоническим распределением, рассматривая его как результат следующего процесса, требующего привлечения понятий менее простых, но более поддающихся аналитической трактовке. Представим себе ансамбль, распределенный с плотностью, пропорциональной

$$e^{-\frac{(\varepsilon-\varepsilon')^2}{\omega^2}},$$

где $\omega$ и $\varepsilon'$ — постоянные, и будем неограниченно уменьшать значение константы $\omega$. При этом плотность нигде не равна нулю, кроме самой границы, но на границе она равна нулю для всех значений энергии, кроме $\varepsilon'$. Таким образом мы избегаем аналитических усложнений, связанных с наличием разрывности в значении плотности, благодаря которой приходится рассматривать интеграл с неудобными пределами.

В микроканоническом ансамбле систем энергия $\varepsilon$ постоянна, тогда как потенциальная энергия $\varepsilon_q$ и кинетическая энергия $\varepsilon_p$ варьируют для различных систем, будучи, конечно, подчинены условию

$$\varepsilon_p + \varepsilon_q = \varepsilon = \text{const}. \tag{373}$$

Предметом нашего первого исследования является разделение энергии на эти две части и средние значения функций $\varepsilon_p$ и $\varepsilon_q$.

Мы будем пользоваться обозначением $u_\varepsilon$ для среднего значения по микроканоническому ансамблю с энергией $\varepsilon$. Сред-

нее значение по каноническому ансамблю с модулем $\Theta$, обозначавшееся до сих пор через $u$, в этой главе мы будем обозначать через $\overline{u}|_\Theta$, чтобы отчетливо различить оба вида средних величин.

Фазовый объем внутри каких-либо границ, которые могут быть выражены через $\varepsilon$ и $\varepsilon_q$, можно, пользуясь обозначениями предыдущих глав, выразить двойным интегралом

$$\int\int dV_p\, dV_q,$$

взятым внутри этих границ. Если ансамбль систем распределен внутри этих границ с равномерной плотностью, то среднее по ансамблю значение какой-либо функции $u$ кинетической и потенциальной энергий выразится частным интегралов

$$\frac{\int\int u dV_p dV_q}{\int\int dV_p dV_q}.$$

Поскольку $dV_p = e^{\varphi_p} d\varepsilon_p$ и $d\varepsilon_p = d\varepsilon$ при постоянном $\varepsilon_q$, то это выражение можно написать в виде

$$\frac{\int\int u e^{\varphi_p} d\varepsilon\, dV_q}{\int\int e^{\varphi_p} d\varepsilon\, dV_q}.$$

Чтобы получить среднее значение $u$ для микроканонически распределенного ансамбля с энергией $\varepsilon$, мы должны распространить интегрирование по фазовому объему между энергиями $\varepsilon$ и $\varepsilon + d\varepsilon$. Это дает

$$\overline{u}|_\varepsilon = \frac{d\varepsilon \int\limits_{V_q=0}^{\varepsilon_q=\varepsilon} u e^{\varphi_p} dV_q}{d\varepsilon \int\limits_{V_q=0}^{\varepsilon_q=\varepsilon} e^{\varphi_p} dV_q}.$$

Но, согласно (299), значение интеграла, стоящего в знаменателе, есть $e^{\varphi}$. Следовательно,

$$\overline{u}|_\varepsilon = e^{-\varphi} \int\limits_{V_q=0}^{\varepsilon_q=\varepsilon} u e^{\varphi_p} dV_q. \tag{374}$$

где $e^{\varphi_p}$ и $V_q$ связаны уравнением (373), и $u$, если она задана как функция $\varepsilon_p$ или $\varepsilon_p$ и $\varepsilon_q$, в силу этого же уравнения, оказывается функцией только $\varepsilon_q$. Мы предположим, что $\varepsilon^{\varphi}$ имеет конечное значение. Если $n > 1$, то, как следует из уравнения (305), $e^{\varphi}$ является возрастающей функцией $\varepsilon$, и поэтому,

если она обращается в бесконечность для какого-либо определенного значения $\varepsilon$, то $-\psi$ оказывается бесконечной для всех больших значений $\varepsilon$*). Отсюда, если $n > 1$, мы, допуская, что $e^{\varphi}$ конечно, исключаем только такие случаи, какие мы нашли необходимым исключить уже при изучении канонического распределения. Однако, если $n > 1$, то могут встретиться случаи, в которых каноническое распределение вполне применимо, но формулы для микроканонического распределения становятся иллюзорными для определенных значений $\varepsilon$ вследствие бесконечного значения $e^{\varphi}$. Такие несостоятельные случаи микроканонического распределения *для частных значений энергии* не должны препятствовать нам рассматривать канонический ансамбль как составленный из бесконечно большого числа микроканонических ансамблей**).

Из последнего уравнения и из (298) мы получим

$$\overline{e^{-\varphi_p} V_p}\Big|_{\varepsilon} = e^{-\varphi} \int_{V_q=0}^{\varepsilon_q=\varepsilon} V_p \, dV_q = e^{-\varphi} V. \tag{375}$$

Однако, по уравнениям (288) и (289)

$$e^{-\varphi_p} V_p = \frac{2}{n} \varepsilon_p. \tag{376}$$

Следовательно,

$$e^{-\varphi} V = \overline{e^{-\varphi_p} V_p}\Big|_{\varepsilon} = \frac{2}{n} \overline{\varepsilon_p}\Big|_{\varepsilon}. \tag{377}$$

Далее, с помощью уравнения (301) мы получим

$$\overline{\frac{d\varphi_p}{d\varepsilon_p}}\Big|_{\varepsilon} = e^{-\varphi} \int_{V_q=0}^{\varepsilon_q=\varepsilon} \frac{d\varphi_p}{d\varepsilon_p} e^{\varphi_p} \, dV_q = \frac{d\varphi}{d\varepsilon} \tag{378}$$

при $n > 2$. Следовательно, по (289)

$$\frac{d\varphi}{d\varepsilon} = \overline{\frac{d\varphi_p}{d\varepsilon_p}}\Big|_{\varepsilon} = \left(\frac{n}{2} - 1\right) \overline{\varepsilon_p^{-1}}\Big|_{\varepsilon} \quad \text{при} \quad n > 2. \tag{379}$$

*) См. уравнение (322).

**) Пример несостоятельности микроканонического распределения дается материальной точкой, подверженной действию тяжести и вынужденной оставаться на вертикальном круге. Случай нарушения получается, когда энергия как раз достаточна для того, чтобы материальная точка достигла наивысшей точки круга. Заметим, что трудность обусловлена самой природой случая и совершенно не зависима от математических формул. Природа рассматриваемой трудности станет сразу ясной, если мы попытаемся распределить конечное число материальных точек с этим частным значением энергии сколь возможно близко к статистическому равновесию или если мы зададимся вопросом, какова вероятность того, что выбранная наудачу из ансамбля точка с таким значением энергии найдется в какой-либо заданной части круга?

Эти результаты интересны благодаря связи функций $e^{-\varphi}V$ и $\frac{d\varphi}{d\varepsilon}$ с понятием температуры в термодинамике — предмет, к которому мы вернемся позднее. Они являются специальными случаями общего соотношения, легко выводимого из уравнений (306), (374), (288) и (289). Мы имеем

$$\frac{d^hV}{d\varepsilon^h}=\int\limits_{V_q=0}^{\varepsilon_q=\varepsilon}\frac{d^hV_p}{d\varepsilon_p^h}\,dV_q \quad \text{при} \quad h<\frac{1}{2}n+1.$$

Уравнение это можно написать в виде

$$e^{-\varphi}\frac{d^hV}{d\varepsilon^h}=e^{-\varphi}\int\limits_{V_q=0}^{\varepsilon_q=\varepsilon}e^{-\varphi_p}\frac{d^hV_p}{d\varepsilon_p^h}\,e^{\varphi_p}dV_q.$$

Следовательно, мы имеем

$$e^{-\varphi}\frac{d^hV}{d\varepsilon^h}=\overline{e^{-\varphi_p}\frac{d^hV_p}{d\varepsilon_q^h}}\Bigg|_{\varepsilon}=\frac{\Gamma\left(\frac{1}{2}n\right)}{\Gamma\left(\frac{1}{2}n-h+1\right)}\overline{\varepsilon_p^{1-h}}\Big|_{\varepsilon}, \qquad (380)$$

если $h<\frac{1}{2}n+1$. Так, например, если $n$ — четное, то мы можем положить $h=\frac{1}{2}n$, что дает с (307)

$$(2\pi)^{\frac{n}{2}}e^{-\varphi}(V_q)_{\varepsilon_q=\varepsilon}=\Gamma\left(\frac{1}{2}n\right)\overline{\varepsilon_p^{1-\frac{n}{2}}}\Big|_{\varepsilon}. \qquad (381)$$

Так как любой канонический ансамбль систем можно рассматривать как состоящий из микроканонических ансамблей, то если какие-либо величины $u$ и $v$ имеют одни и те же средние значения в каждом микроканоническом ансамбле, то они будут иметь те же значения в каждом каноническом ансамбле. Чтобы подвести формально под это правило уравнение (380), мы можем заметить, что левая его сторона, являющаяся функцией $\varepsilon$, имеет постоянное значение в микроканоническом ансамбле и, следовательно, тождественна со своим средним значением. Мы получим таким образом общее уравнение

$$\overline{e^{-\varphi}\frac{d^hV}{d\varepsilon^h}}\Big|_{\Theta}=\overline{e^{-\varphi_p}\frac{d^hV_p}{d\varepsilon_p^h}}\Big|_{\Theta}=\frac{\Gamma\left(\frac{1}{2}n\right)}{\Gamma\left(\frac{1}{2}n-h+1\right)}\overline{\varepsilon_p^{1-h}}\Big|_{\Theta}=\Theta^{1-h} \qquad (382)$$

при $h<\frac{1}{2}n+1$ *). Уравнения

*) См. уравнение (292).

$$\Theta = \overline{e^{-\varphi} V}\,|_\Theta = \overline{e^{-\varphi_p} V_p}\,|_\Theta = \frac{2}{n}\,\overline{\varepsilon_p}\,|_\Theta, \tag{383}$$

$$\frac{1}{\Theta} = \left.\overline{\frac{d\varphi}{d\varepsilon}}\right|_\Theta = \left.\overline{\frac{d\varphi_p}{d\varepsilon_p}}\right|_\Theta = \left(\frac{n}{2} - 1\right) \overline{\varepsilon_p^{-1}}\,|_\Theta \tag{384}$$

могут рассматриваться как частные случаи общего уравнения. Последнее уравнение подчинено условию $n > 2$.

Последние два уравнения дают для канонического ансамбля при $n > 2$

$$\left(1 - \frac{2}{n}\right) \overline{\varepsilon_p}\,|_\Theta \; \overline{\varepsilon_p^{-1}}\,|_\Theta = 1. \tag{385}$$

Соответствующие уравнения для микроканонического ансамбля дают при $n > 2$

$$\left(1 - \frac{2}{n}\right) \overline{\varepsilon_p}\,|_\varepsilon \; \overline{\varepsilon_p^{-1}}\,|_\varepsilon = \frac{d\varphi}{d \log V}, \tag{386}$$

что показывает, что значение $\frac{d\varphi}{d \log V}$ стремится к единице, когда $n$ очень велико.

Если система состоит из двух частей, имеющих отдельные энергии, мы можем получить уравнения, аналогичные по форме предыдущему, но относящиеся к подразделенной таким образом системе*). Мы будем обозначать величины, относящиеся к частям, буквами с индексами; те же буквы без индексов относятся ко всей системе. Фазовый объем всей системы внутри каких-либо заданных границ энергий может быть представлен двойным интегралом

$$\int\int dV_1 dV_2,$$

взятым между этими границами, как это непосредственно явствует из определений главы VIII. В ансамбле, распределенном с равномерной плотностью внутри этих границ и нулевой плотностью вне их, среднее значение какой-либо функции энергий $\varepsilon_1$ и $\varepsilon_2$ выражается частным

$$\frac{\int\int u dV_1 dV_2}{\int\int dV_1 dV_2},$$

*) Если это условие строго выполнено, обе части не будут влиять друг на друга, и ансамбль, образованный микроканоническим распределением целого, является слишком произвольным понятием для того, чтобы представлять действительный интерес. Основной интерес уравнений, которые мы должны получить, относится к случаям, в которых условие выполнено приближенно. Однако, для целей теоретического исследования удобнее, разумеется, считать эти условия абсолютными. Ср. главу IV, стр. 44 и дальше, где сходное условие рассматривается в связи с каноническими ансамблями.

которое можно также написать в виде *)

$$\frac{\int\int u e^{\varphi_1} d\varepsilon_1\, dV_2}{\int\int e^{\varphi_1} d\varepsilon_1\, dV_2}.$$

Если мы возьмем в качестве пределов интегрирования $\varepsilon$ и $\varepsilon + d\varepsilon$, мы получим среднее значение $u$ по ансамблю, в котором вся система микроканонически распределена по фазам, а именно,

$$\overline{u}\Big|_\varepsilon = e^{-\varphi} \int_{V_2=0}^{\varepsilon_2=\varepsilon} u e^{\varphi_1}\, dV_2, \tag{387}$$

где $\varphi_1$ и $V_2$ связаны уравнением

$$\varepsilon_1 + \varepsilon_2 = \text{const.} = \varepsilon, \tag{388}$$

и $u$, если она задана в виде функции $\varepsilon_1$ или $\varepsilon_1$ и $\varepsilon_2$, оказывается в силу тех же уравнений функцией только $\varepsilon_2$**).

Таким образом

$$\overline{e^{-\varphi_1} V_1}\Big|_\varepsilon = e^{-\varphi} \int_{V_2=0}^{\varepsilon_2=\varepsilon} V_1\, dV_2, \tag{389}$$

$$e^{-\varphi} V = \overline{e^{-\varphi_1} V_1}\Big|_\varepsilon = \overline{e^{-\varphi_2} V_2}\Big|_\varepsilon. \tag{390}$$

Это требует подобного же соотношения для канонических средних

$$\Theta = \overline{e^{-\varphi} V}\Big|_\Theta = \overline{e^{-\varphi_1} V_1}\Big|_\Theta = \overline{e^{-\varphi_2} V_2}\Big|_\Theta. \tag{391}$$

Далее,

$$\overline{\frac{d\varphi_1}{d\varepsilon_1}}\Big|_\varepsilon = e^{-\varphi} \int_{V_2=0}^{\varepsilon_2=\varepsilon} \frac{d\varphi_1}{d\varepsilon_1} e^{\varphi_1}\, dV_2. \tag{392}$$

Но если $n_1 > 2$, $e^{\varphi_1}$ исчезает для $V_1 = 0$***) и

$$\frac{d}{d\varepsilon} e^{\varphi} = \frac{d}{d\varepsilon} \int_{V_2=0}^{\varepsilon_2=\varepsilon} e^{\varphi_1} dV_2 = \int_{V_2=\varepsilon}^{\varepsilon_2=\varepsilon} \frac{d\varphi_1}{d\varepsilon_1} e^{\varphi_1} dV_2. \tag{393}$$

---

*) Там, где аналитические преобразования тождественны по форме с рассмотренными на предыдущих страницах, приводить все ступени вычислений столь же подробным образом не представляется необходимым.

**) В применениях уравнения (387) не все результаты получаются соответствующими тем, которые мы получили из уравнения (374), так как $\varphi_p$ является известной функцией $\varepsilon_p$, тогда как $\varphi_1$ должна рассматриваться, как произвольная функция $\varepsilon_1$ или почти таким образом.

***) См. главу VIII, уравнения (305) и (316).

Следовательно, если $n_1 > 2$ и $n_2 > 2$,

$$\frac{d\varphi}{d\varepsilon} = \overline{\frac{d\varphi_1}{d\varepsilon_1}}\Big|_\varepsilon = \overline{\frac{d\varphi_2}{d\varepsilon_2}}\Big|_\varepsilon \tag{394}$$

и

$$\frac{1}{\Theta} = \overline{\frac{d\varphi}{d\varepsilon}}\Big|_\Theta = \overline{\frac{d\varphi_1}{d\varepsilon_1}}\Big|_\Theta = \overline{\frac{d\varphi_2}{d\varepsilon_2}}\Big|_\Theta. \tag{395}$$

Мы сравнили некоторые функции энергии всей системы со средними значениями подобных же функций кинетической энергии всей системы и со средними значениями подобных же функций полной энергии какой-либо части системы. Мы можем также сравнить те же функции со средними значениями кинетической энергии части системы.

Обозначим полную, кинетическую и потенциальную энергии всей системы через $\varepsilon$, $\varepsilon_p$ и $\varepsilon_q$, а кинетические энергии частей через $\varepsilon_{1p}$ и $\varepsilon_{2p}$. Эти кинетические энергии необходимым образом разделены; относительно потенциальных энергий мы можем не делать никаких предположений. Фазовый объем внутри произвольных границ, которые могут быть выражены через $\varepsilon_q$, $\varepsilon_{1p}$, $\varepsilon_{2p}$, может быть представлен, в обозначениях главы VIII, тройным интегралом

$$\iiint dV_{1p}\, dV_{2p}\, dV_q,$$

взятым внутри этих границ. И если ансамбль систем распределен внутри этих границ с равномерной плотностью, среднее значение какой-либо функции $\varepsilon_q$, $\varepsilon_{1p}$ и $\varepsilon_{2p}$ выразится частным

$$\frac{\iiint u\, dV_{1p}\, dV_{2p}\, dV_q}{\iiint dV_{1p}\, dV_{2p}\, dV_q}$$

или

$$\frac{\iiint u e^{\varphi_{1p}}\, d\varepsilon\, dV_{2p}\, dV_q}{\iiint e^{\varphi_{1p}}\, d\varepsilon\, dV_{2p}\, dV_q}.$$

Чтобы получить среднее значение $u$ для микроканонического распределения, мы должны взять в качестве пределов $\varepsilon$ и $\varepsilon + d\varepsilon$. Знаменателем в этом случае будем $\varepsilon^\varphi\, d\varepsilon$, и мы получим

$$\overline{u}\Big|_\varepsilon = e^{-\varphi} \int_{V_q=0}^{\varepsilon_q=\varepsilon} \int_{\varepsilon_{2p}=0}^{\varepsilon_{2p}=\varepsilon-\varepsilon_q} u e^{\varphi_{1p}}\, dV_{2p}\, dV_q, \tag{396}$$

где $\varphi_{1p}$, $V_{2p}$ и $V_q$ связаны уравнением

$$\varepsilon_{1p} + \varepsilon_{2p} + \varepsilon_q = \text{const.} = \varepsilon.$$

Соответственно,

$$\overline{e^{-\varphi_{1p}}V_{1p}}\Big|_{\varepsilon} = e^{-\varphi}\int_{V_q=0}^{\varepsilon_q=\varepsilon}\int_{\varepsilon_{2p}=0}^{\varepsilon_{2p}=\varepsilon-\varepsilon_q} V_{1p}\,dV_{2p}\,dV_q = e^{-\varphi}V, \qquad (397)$$

и мы можем написать

$$e^{-\varphi}V = \overline{e^{-\varphi_{1p}}V_{1p}}\Big|_{\varepsilon} = \overline{e^{-\varphi_{2p}}V_{2p}}\Big|_{\varepsilon} = \frac{2}{n_1}\overline{\varepsilon_{1p}}\Big|_{\varepsilon} = \frac{2}{n_1}\overline{\varepsilon_{2p}}\Big|_{\varepsilon} \qquad (398)$$

и

$$\Theta = \overline{e^{-\varphi}V}\Big|_{\Theta} = \overline{e^{-\varphi_{1p}}V_{1p}}\Big|_{\Theta} = \overline{e^{-\varphi_{2p}}V_{2p}}\Big|_{\Theta} = \frac{2}{n_1}\overline{\varepsilon_{1p}}\Big|_{\Theta} = \frac{2}{n_2}\overline{\varepsilon_{2p}}\Big|_{\Theta}. \qquad (399)$$

Далее, если $n_1 > 2$,

$$\overline{\frac{d\varphi_{1p}}{d\varepsilon_{1p}}}\Big|_{\varepsilon} = e^{-\varphi}\int_{V_q=0}^{\varepsilon_q=\varepsilon}\int_{\varepsilon_{2p}=0}^{\varepsilon_{2p}=\varepsilon-\varepsilon_q}\frac{d\varphi_{1p}}{d\varepsilon_{1p}}e^{\varphi_{1p}}\,dV_{2p}\,dV_q =$$

$$= e^{-\varphi}\int_{V_q=0}^{\varepsilon_q=\varepsilon}\frac{de^{\varphi_p}}{d\varepsilon_p}\,dV_q = e^{-\varphi}\frac{de^{\varphi}}{d\varepsilon} = \frac{d\varphi}{d\varepsilon}. \qquad (400)$$

Следовательно, если $n_1 > 2$ и $n_2 > 2$,

$$\frac{d\varphi}{d\varepsilon} = \overline{\frac{d\varphi_{1p}}{d\varepsilon_{1p}}}\Big|_{\varepsilon} = \overline{\frac{d\varphi_{2p}}{d\varepsilon_{2p}}}\Big|_{\varepsilon} = \left(\frac{1}{2}n_1 - 1\right)\overline{\varepsilon_{2p}^{-1}}\Big|_{\varepsilon} = \left(\frac{1}{2}n_2 - 1\right)\overline{\varepsilon_{2p}^{-1}}\Big|_{\varepsilon}, \qquad (401)$$

$$\frac{1}{\Theta} = \overline{\frac{d\varphi}{d\varepsilon}}\Big|_{\Theta} = \overline{\frac{d\varphi_{1p}}{d\varepsilon_{1p}}}\Big|_{\Theta} = \overline{\frac{d\varphi_{2p}}{d\varepsilon_{2p}}}\Big|_{\Theta} = \left(\frac{1}{2}n_1 - 1\right)\overline{\varepsilon_{1p}^{-1}}\Big|_{\Theta} = \left(\frac{1}{2}n_2 - 1\right)\overline{\varepsilon_{2p}^{-1}}\Big|_{\Theta}. \qquad (402)$$

Мы не можем применить методы, использованные на предыдущих страницах, к микроканоническим средним (обобщенных) сил $A_1$, $A_2$, ..., с которыми система воздействует на внешние тела, так как эти величины не являются функциями ни кинетической, ни потенциальной энергии всей системы или какой-либо ее части. Мы можем, однако, воспользоваться методом, описанным на стр. 120.

Представим себе ансамбль систем, распределенных по фазе, согласно показателю вероятности

$$c - \frac{(\varepsilon - \varepsilon')^2}{\omega^2},$$

где $\varepsilon'$ — некоторая постоянная, представляющая собой возможное значение энергии, за исключением наименьшего значения, совместимого с значениями внешних координат, а $c$ и $\omega$ — другие постоянные. Мы имеем, следовательно,

$$\int_{\text{фазы}}^{\text{все}} \ldots \int e^{c-\frac{(\varepsilon-\varepsilon')^2}{\omega^2}}\,dp_1 \ldots dq_n = 1, \qquad (403)$$

или

$$e^{-\sigma} = \int\limits_{\text{фазы}}^{\text{все}} \dots \int e^{-\frac{(\varepsilon-\varepsilon')^2}{\omega^2}} dp_1 \dots dq_n, \tag{404}$$

или же

$$e^{-\sigma} = \int\limits_{V=0}^{\varepsilon=\infty} e^{-\frac{(\varepsilon-\varepsilon')^2}{\omega^2}+\varphi} d\varepsilon. \tag{405}$$

Из (404) имеем

$$\frac{\partial e^{-\sigma}}{\partial a_1} = \int\limits_{\text{фазы}}^{\text{все}} \dots \int 2\,\frac{\varepsilon-\varepsilon'}{\omega^2} A_1 e^{-\frac{(\varepsilon-\varepsilon')^2}{\omega^2}} dp_1 \dots dq_n =$$

$$= \int\limits_{V=0}^{\varepsilon=\infty} 2\,\frac{\varepsilon-\varepsilon'}{\omega^2} \overline{A_1}\Big|_\varepsilon e^{-\frac{(\varepsilon-\varepsilon')^2}{\omega^2}+\varphi} d\varepsilon, \tag{406}$$

где $\overline{A_1}\big|_\varepsilon$ обозначает среднее значение $A_1$ в тех системах ансамбля, которые имеют ту или иную одинаковую энергию $\varepsilon$. (Это значение совпадает со средним значением $A_1$ для микроканонического ансамбля энергии $\varepsilon$). Законность преобразования станет очевидной, если мы рассмотрим по отдельности части каждого из интегралов, лежащие между какими-либо двумя бесконечно мало отличающимися границами энергии. Интегрируя по частям, мы получим

$$\frac{\partial e^{-\sigma}}{\partial a_1} = -\left[\overline{A_1}\Big|_\varepsilon e^{-\frac{(\varepsilon-\varepsilon')^2}{\omega^2}+\varphi}\right]_{V=0}^{\varepsilon=\infty} +$$

$$+ \int\limits_{V=0}^{\varepsilon=\infty} \left(\overline{\frac{dA_1}{d\varepsilon}}\Big|_\varepsilon + \overline{A_1}\Big|_\varepsilon \frac{d\varphi}{d\varepsilon}\right) e^{-\frac{(\varepsilon-\varepsilon')^2}{\omega^2}+\varphi} d\varepsilon. \tag{407}$$

Дифференцируя (405), получим

$$\frac{\partial e^{-\sigma}}{\partial a_1} = \int\limits_{V=0}^{\varepsilon=\infty} \frac{\partial\varphi}{\partial a_1} e^{-\frac{(\varepsilon-\varepsilon')^2}{\omega^2}+\varphi} d\varepsilon - \left(e^{-\frac{(\varepsilon-\varepsilon')^2}{\omega^2}+\varphi} \frac{\partial\varepsilon_a}{\partial a_1}\right)_{V=0}, \tag{408}$$

где $\varepsilon_a$ обозначает наименьшее значение $\varepsilon$, совместимое с внешними координатами. Последний член в этом уравнении представляет часть $\frac{\partial e^{-\sigma}}{\partial a_1}$, обусловленную изменением нижнего предела интеграла. Очевидно, что выражение в скобках исчезает для верхнего предела. На нижнем пределе, для которого $\varepsilon_p = 0$ и $\varepsilon_q$ имеет наименьшее значение, совместимое с внешними координатами, знак усреднения у $\overline{A_1}\big|_\varepsilon$ излишен, так как имеется только одно значение $A_1$, предста-

вленное $-\frac{\partial \varepsilon_a}{\partial a_1}$. Исключения могут, впрочем, иметь место для частных значений внешних координат, при которых $\frac{\partial \varepsilon_a}{\partial a_1}$ получает конечное приращение, и формула становится иллюзорной. Такие частные значения мы можем сейчас не принимать во внимание. Последний член (408) равен, следовательно, первому члену правой стороны (407). (Заметим, что оба они исчезают при $n > 2$ благодаря множителю $e^{\varphi}$.)

Мы имеем, следовательно, из этих уравнений

$$\left.\begin{aligned} \int_{V=0}^{\varepsilon+\infty} \left( \overline{\frac{dA_1}{d\varepsilon}}\Big|_{\varepsilon} + \overline{A_1}\Big|_{\varepsilon} \frac{d\varphi}{d\varepsilon} \right) e^{-\frac{(\varepsilon-\varepsilon')^2}{\omega^2}+\varphi} d\varepsilon = \\ = \int_{V=0}^{\varepsilon=\infty} \frac{\partial \varphi}{\partial a_1} e^{-\frac{(\varepsilon-\varepsilon')^2}{\omega^2}+\varphi} d\varepsilon \end{aligned}\right\} \quad (409)$$

или

$$\int_{V=0}^{\varepsilon-\infty} \left( \overline{\frac{dA_1}{d\varepsilon}}\Big|_{\varepsilon} + \overline{A_1}\Big|_{\varepsilon} \frac{d\varphi}{d\varepsilon} - \frac{\partial \varphi}{\partial a_1} \right) e^{-\frac{(\varepsilon-\varepsilon')^2}{\omega^2}+\varphi} d\varepsilon = 0.$$

Иными словами, среднее по ансамблю значение величины, представленной главной скобкой, равно нулю. Это должно быть справедливо для любого значения $\omega$. При уменьшении $\omega$ среднее значение скобок в пределе, когда $\omega$ исчезнет, окажется тождественным со значением для $\varepsilon = \varepsilon'$. Но $\varepsilon'$ может означать любое значение энергии, исключая наименьшее возможное. Мы имеем, следовательно,

$$\overline{\frac{dA_1}{d\varepsilon}}\Big|_{\varepsilon} + \overline{A_1}\Big|_{\varepsilon} \frac{d\varphi}{d\varepsilon} - \frac{\partial \varphi}{\partial a_1} = 0; \quad (410)$$

исключение составляют случаи наименьшего значения энергии, совместимого с внешними координатами, и особых значений внешних координат. Но значение любого члена этого уравнения, определенное для особых значений энергии и внешних координат, не отличается от его значения, определенного для значений энергии и внешних координат, бесконечно близких к этим частным значениям. Уравнение, следовательно, имеет силу без ограничений. Умножая на $e^{\varphi}$, мы получим

$$e^{\varphi} \overline{\frac{dA_1}{d\varepsilon}}\Big|_{\varepsilon} + \overline{A_1}\Big|_{\varepsilon} e^{\varphi} \frac{d\varphi}{d\varepsilon} = e^{\varphi} \frac{\partial \varphi}{\partial a_1} = \frac{\partial e^{\varphi}}{\partial a_1} = \frac{\partial^2 V}{\partial a_1 \partial \varepsilon}. \quad (411)$$

Интеграл этого уравнения имеет вид

$$\overline{A_1}\big|_\varepsilon e^\varphi = \frac{\partial V}{\partial a_1} + F_1, \tag{412}$$

где $F_1$ — функция внешних координат. Мы имеем по одному уравнению такого вида для каждой из внешних координат. Это дает вместе с (386) для полного значения дифференциала $V$

$$dV = e^\varphi\, dz + (e^\varphi\, \overline{A_1}\big|_\varepsilon - F_1)\, da_1 + (e^\varphi\, \overline{A_2}\big|_\varepsilon - F_2)\, da_2 + \ldots \tag{413}$$

или

$$dV = e^\varphi\, (dz + \overline{A_1}\big|_\varepsilon\, da_1 + \overline{A_2}\big|_\varepsilon\, da_2 + \ldots) - F_1\, da_1 - F_2\, da_2 - \ldots \tag{414}$$

Чтобы определить значения функций $F_1$, $F_2$, ..., допустим, что $a_1$, $a_2$, ... изменяются произвольно, тогда как $\varepsilon$ изменяется так, чтобы всегда иметь наименьшее значение, совместимое со значениями внешних координат. Это дает $V=0$ и $dV=0$. При $n<2$ мы имеем $e^\varphi=0$, что дает

$$F_1=0,\ F_2=0,\ \ldots \tag{415}$$

Этот результат справедлив для любого значения $n$. При рассматриваемом изменении кинетическая энергия должна постоянно равняться нулю, а потенциальная энергия должна иметь наименьшее значение, совместимое с внешними координатами. Условие наименьшей возможной потенциальной энергии может ограничить ансамбль в каждый момент единственной конфигурацией или может не ограничить его; во всяком случае, значения $A_1$, $A_2$, ... должны быть одними и теми же в каждый момент для всех систем ансамбля*), и уравнение

$$dz + A_1\, da_1 + A_2\, da_2 + \ldots = 0$$

будет справедливо для рассматриваемых изменений. Следовательно, функции $F_1$, $F_2$, ... исчезают в любом случае, и мы имеем

$$dV = e^\varphi\, dz + e^\varphi \overline{A_1}\big|_\varepsilon\, da_1 + e^\varphi \overline{A_2}\big|_\varepsilon\, da_2 + \ldots, \tag{416}$$

или

$$d\log V = \frac{dz + \overline{A_1}\big|_\varepsilon\, da_1 + \overline{A_2}\big|_\varepsilon\, da_2 + \ldots}{e^{-\varphi} V}, \tag{417}$$

или же

$$dz = e^{-\varphi} V\, d\log V - \overline{A_1}\big|_\varepsilon\, da_1 - \overline{A_2}\big|_\varepsilon\, da_2 - \ldots \tag{418}$$

*) Это утверждение, как отмечено выше, может иметь исключения для особых значений внешних координат. Это не обесценивает наше рассуждение, которое относится к изменяющимся значениям внешних координат.

Заметим, что два последних уравнения имеют форму основных дифференциальных уравнений термодинамики, причем $e^{-\varphi}V$ соответствует температуре, а $\log V$ — энтропии. Мы уже отмечали свойства величин $e^{-\varphi}V$, обнаруживающие аналогию с температурой *). Значение этих фактов будет обсуждено в другой главе.

Два последних уравнения могут быть написаны проще:

$$dV = \frac{d\varepsilon + \bar{A}_1|_\varepsilon\, da_1 + \bar{A}_2|_\varepsilon\, da_2 + \dots}{e^{-\varphi}},$$

$$d\varepsilon = e^{-\varphi}\, dV - \bar{A}_1|_\varepsilon\, da_1 - \bar{A}_2|_\varepsilon\, da_2 - \dots,$$

сохраняя форму, аналогичную термодинамическим уравнениям; однако, $e^{-\varphi}$ не обнаруживает аналогии с температурой, которую мы наблюдаем для $e^{-\varphi}V$.

*) См. главу IX, стр. 116, а также эту главу, стр. 123.

ГЛАВА XI

# МАКСИМАЛЬНЫЕ И МИНИМАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА РАЗЛИЧНЫХ ФАЗОВЫХ РАСПРЕДЕЛЕНИЙ

В последующих теоремах мы, как всегда, предполагаем, что системы, образующие ансамбль, тождественны по природе и по значениям внешних координат, которые здесь рассматриваются как постоянные.

*Теорема* I. Если ансамбль систем распределен по фазам таким образом, что показатель вероятности является функцией энергии, то среднее значение показателя меньше, чем для всякого другого распределения, в котором распределение по энергии такое же.

Обозначим через $\eta$ показатель, являющийся функцией энергии, и через $\eta+\Delta\eta$ всякий другой, дающий то же распределение по энергии. Надо доказать, что

$$\int_{\text{фазы}}^{\text{все}} \dots \int (\eta+\Delta\eta)\, e^{\eta+\Delta\eta}\, dp_1 \dots dq_n > \int_{\text{фазы}}^{\text{все}} \dots \int \eta e^{\eta}\, dp_1 \dots dq_n, \quad (419)$$

где $\eta$ — функция энергии и $\Delta\eta$ — функция фазы, подчиненные условию

$$\int_{\text{фазы}}^{\text{все}} \dots \int e^{\eta+\Delta\eta}\, dp_1 \dots dq_n = \int_{\text{фазы}}^{\text{все}} \dots \int e^{\eta}\, dp_1 \dots dq_n = 1 \quad (420)$$

и условию

$$\int_{\varepsilon=\varepsilon'}^{\varepsilon=\varepsilon'+d\varepsilon'} \dots \int e^{\eta+\Delta\eta}\, dp_1 \dots dq_n = \int_{\varepsilon=\varepsilon'}^{\varepsilon=\varepsilon'+d\varepsilon'} \dots \int e^{\eta}\, dp_1 \dots dq_n, \quad (421)$$

справедливому для любого значения энергии $\varepsilon'$. Уравнение (420) выражает общие соотношения, которым должны удовлетворять $\eta$ и $\eta+\Delta\eta$, чтобы быть показателями какого-нибудь распределения, а (421) выражает условие, что они дают то же самое распределение по энергии.

Так как $\eta$ — функция энергии и поэтому в пределах интегрирования (421) может считаться постоянной, мы можем обе стороны умножить на $\eta$ под знаком интеграла, что дает

$$\int_{\varepsilon=\varepsilon'}^{\varepsilon=\varepsilon'+d\varepsilon'} \dots \int \eta e^{\eta+\Delta\eta}\, dp_1 \dots dq_n = \int_{\varepsilon=\varepsilon'}^{\varepsilon=\varepsilon'+d\varepsilon'} \dots \int \eta e^{\eta}\, dp_1 \dots dq_n.$$

Так как выражение это справедливо всюду внутри указанных границ и для любого значения $\varepsilon'$, то оно должно иметь место и в случае, если интегрирование распространено на все фазы. Поэтому мы можем сократить соответственные части в обеих сторонах (419), что дает

$$\int_{\text{фазы}}^{\text{все}} \dots \int \Delta\eta e^{\eta+\Delta\eta}\, dp_1 \dots dq_n > 0. \tag{422}$$

Но по (420) это равнозначно с

$$\int_{\text{фазы}}^{\text{все}} \dots \int (\Delta\eta e^{\Delta\eta} + 1 - e^{\Delta\eta})\, e^{\eta}\, dp_1 \dots dq_n > 0. \tag{423}$$

Далее, $\Delta\eta e^{\Delta\eta} + 1 - e^{\Delta\eta}$ является убывающей функцией $\Delta\eta$ для отрицательных значений $\Delta\eta$ и возрастающей функцией $\Delta\eta$ для положительных значений $\Delta\eta$. Она исчезает при $\Delta\eta = 0$, и наше выражение, следовательно, не принимая отрицательных значений, может принять значение 0 только для $\Delta\eta = 0$. Неравенство (423), следовательно, справедливо для всех фаз, исключая $\Delta\eta = 0$. Теорема, таким образом, доказана.

*Теорема* II. Если ансамбль систем канонически распределен по фазам, средний показатель вероятности меньше, чем для любого иного распределения ансамбля, обладающего той же усредненной энергией.

Пусть для канонического ансамбля показатель равен $\frac{\psi-\varepsilon}{\Theta}$, а для другого ансамбля, имеющего ту же среднюю энергию, $\frac{\psi-\varepsilon}{\Theta}+\Delta\eta$, где $\Delta\eta$ — произвольная функция фазы, подчиненная лишь ограничению, заключающемуся в самом понятии показателя, именно,

$$\int_{\text{фазы}}^{\text{все}} \dots \int e^{\frac{\psi-\varepsilon}{\Theta}+\Delta\eta}\, dp_1 \dots dq_n = \int_{\text{фазы}}^{\text{все}} \dots \int e^{\frac{\psi-\varepsilon}{\Theta}}\, dp_1 \dots dq_n = 1, \tag{424}$$

ограничению, налагаемому постоянством средней энергии, т. е.

$$\int_{\text{фазы}}^{\text{все}} \dots \int \varepsilon e^{\frac{\psi-\varepsilon}{\Theta}+\Delta\eta} dp_1 \dots dq_n = \int_{\text{фазы}}^{\text{все}} \dots \int \varepsilon e^{\frac{\psi-\varepsilon}{\Theta}} dp_1 \dots dq_n. \quad (425)$$

Необходимо доказать, что

$$\int_{\text{фазы}}^{\text{все}} \dots \int \left(\frac{\psi}{\Theta} - \frac{\varepsilon}{\Theta} + \Delta\eta\right) e^{\frac{\psi-\varepsilon}{\Theta}+\Delta\eta} dp_1 \dots dq_n >$$

$$> \int_{\text{фазы}}^{\text{все}} \dots \int \left(\frac{\psi}{\Theta} - \frac{\varepsilon}{\Theta}\right) e^{\frac{\psi-\varepsilon}{\Theta}} dp_1 \dots dq_n. \quad (426)$$

Но в силу первого условия (424) мы можем сократить постоянный член $\frac{\psi}{\Theta}$ в скобках в (426), а в силу второго условия (425) мы можем сократить член $\frac{\varepsilon}{\Theta}$. Доказываемое предложение сводится, таким образом, к

$$\int_{\text{фазы}}^{\text{все}} \dots \int \Delta\eta e^{\frac{\psi-\varepsilon}{\Theta}+\Delta\eta} dp_1 \dots dq_n > 0,$$

что может быть написано в силу условия (424) в виде

$$\int_{\text{фазы}}^{\text{все}} \dots \int (\Delta\eta e^{\Delta\eta} + 1 - e^{\Delta\eta}) e^{\frac{\psi-\varepsilon}{\Theta}} dp_1 \dots dq_n > 0. \quad (427)$$

В этой форме его справедливость очевидна по тем же соображениям, которые были применены в (423).

*Теорема* III. Если $\Theta$ — какая-либо положительная постоянная, среднее по ансамблю значение выражения $\eta + \frac{\varepsilon}{\Theta}$ ($\eta$ обозначает, как обычно, показатель вероятности, а $\varepsilon$ — энергию) меньше для ансамбля, распределенного с модулем $\Theta$, чем для какого бы то ни было другого распределения.

В согласии с нашими обычными обозначениями напишем $\frac{\psi-\varepsilon}{\Theta}$ для показателя канонического распределения. Для любого другого распределения показатель будет $\frac{\psi-\varepsilon}{\Theta} + \Delta\eta$.

В каноническом ансамбле $\eta + \frac{\varepsilon}{\Theta}$ имеет постоянное значение, равное $\frac{\psi}{\Theta}$; в другом ансамбле значение ее есть $\frac{\psi}{\Theta} + \Delta\eta$.

Доказываемое предложение может быть, следовательно, написано в виде

$$\frac{\psi}{\Theta} < \int_{\text{фазы}}^{\text{все}} \cdots \int \left(\frac{\psi}{\Theta} + \Delta\eta\right) e^{\frac{\psi-\varepsilon}{\Theta}+\Delta\eta} dp_1 \ldots dq_n, \qquad (428)$$

где

$$\int_{\text{фазы}}^{\text{все}} \cdots \int e^{\frac{\psi-\varepsilon}{\Theta}+\Delta\eta} dp_1 \ldots dq_n = \int_{\text{фазы}}^{\text{все}} \cdots \int e^{\frac{\psi-\varepsilon}{\Theta}} dp_1 \ldots dq_n = 1. \qquad (429)$$

В силу этого условия и поскольку $\frac{\psi}{\Theta}$ постоянно, доказываемое предложение приводится к виду

$$0 < \int_{\text{фазы}}^{\text{все}} \cdots \int \Delta\eta e^{\frac{\psi-\varepsilon}{\Theta}+\Delta\eta} dp_1 \ldots dq_n, \qquad (430)$$

причем доказательство можно провести так же, как в последней теореме.

Если бы мы подставили в предыдущих теоремах вместо энергии любую другую фазовую функцию, теоремы mutatis mutandis остались бы верными. В данном виде теоремы заслуживают особого внимания в силу особой важности энергии, как фазовой функции. В том случае, когда другие фазовые функции обладают существенными свойствами в отношении статистического равновесия, как описано, например, в главе IV*), могут оказаться полезными следующие три теоремы, являющиеся обобщениями предыдущих. Достаточно будет привести их без доказательства, так как лежащие в их основе принципы ничем не отличаются от предыдущих.

*Теорема* IV. Если ансамбль систем распределен по фазам таким образом, что показатель вероятности является какой-либо функцией $F_1$, $F_2$ ... (эти буквы обозначают функции фазы), среднее значение показателя меньше, чем для любого другого распределения по фазам, в котором распределение в отношении функций $F_1$, $F_2$, ... такое же.

*Теорема* V. Если ансамбль систем распределен по фазам таким образом, что показатель вероятности является линейной функцией $F_1$, $F_2$, ... (эти буквы обозначают функции фазы), среднее значение показателя меньше, чем для любого другого распределения, в котором функции $F_1$, $F_2$, ... имеют те же средние значения.

*Теорема* VI. Среднее по ансамблю систем значение $\eta + F$ (где $\eta$ обозначает, как обычно, показатель вероятности и $F$ —

*) См. стр. 46–50.

какую-либо функцию фазы), когда ансамбль распределен таким образом, что $\eta + F$ постоянно, меньше, чем для какого бы то ни было другого распределения.

*Теорема* VII. Если система, которая в своих различных фазах образует ансамбль, состоит из двух частей и мы рассматриваем средний показатель вероятности для всей системы, а также средние показатели для каждой из частей, взятых порознь, то сумма средних показателей частей будет или меньше, чем средний показатель для всей системы, или равна ему, но не может быть больше. Предельный случай равенства встречается в том и только в том случае, когда распределение по фазам в каждой части не зависит от распределения в другой.

Пусть координаты и импульсы всей системы суть $q_1, \ldots, q_n$, $p_1, \ldots, p_n$, из которых $q_1, \ldots, q_m$, $p_1, \ldots, p_m$ относятся к одной части системы, а $q_{m+1}, \ldots, q_n$, $p_{m+1}, \ldots, p_n$ — к другой. Если обозначить показатель вероятности для всей системы через $\eta$, вероятность того, что фаза произвольной системы находится внутри каких-либо заданных границ, выражается интегралом

$$\int \ldots \int e^{\eta}\, dp_1 \ldots dq_n, \tag{431}$$

взятых внутри этих границ. Если мы положим

$$\int \ldots \int e^{\eta}\, dp_{m+1} \ldots dp_n\, dq_{m+1} \ldots dq_n = e^{\eta_1}, \tag{432}$$

где интегрирование производится по всем фазам второй системы, и

$$\int \ldots \int e^{\eta}\, dp_1 \ldots dp_m\, dq_1 \ldots dq_m = e^{\eta_2}, \tag{433}$$

где интегрирование производится по всем фазам первой системы, интеграл (431) приводится к виду

$$\int \ldots \int e^{\eta_1}\, dp_1 \ldots dp_m\, dq_1 \ldots dq_m, \tag{434}$$

причем пределы могут быть выражены через координаты и импульсы первой части системы. Тот же интеграл приводится к виду

$$\int \ldots \int e^{\eta_2}\, dp_{m+1} \ldots dp_n\, dq_{m+1} \ldots dq_n, \tag{435}$$

причем пределы могут быть выражены через координаты и импульсы второй части системы. Очевидно, что $\eta_1$ и $\eta_2$ суть показатели вероятности для двух частей системы, взятых порознь.

Главное предложение, которое необходимо доказать, может быть написано в виде

$$\int \dots \int \eta_1 e^{\eta_1} dp_1 \dots dq_m + \int \dots \int \eta_2 e^{\eta_2} dp_{m+1} \dots dq_n \leqslant \leqslant \int \dots \int \eta e^{\eta} dp_1 \dots dq_n, \quad (436)$$

где первый интеграл взят по всем фазам первой части системы, второй интеграл — по всем фазам второй части системы и последний интеграл — по всем фазам всей системы. Далее,

$$\int \dots \int e^{\eta} dp_1 \dots dq_n = 1, \quad (437)$$

$$\int \dots \int e^{\eta_1} dp_1 \dots dq_m = 1 \quad (438)$$

и

$$\int \dots \int e^{\eta_2} dp_{m+1} \dots dq_n = 1, \quad (439)$$

причем интегрирование производится в каждом случае по всем фазам, к которым относятся переменные. Два последних уравнения, которые сами по себе очевидны, могут быть выведены из первого интегрированием по частям.

Из определений $\eta_1$ и $\eta_2$ следует, что выражение (436) можно также написать в виде

$$\int \dots \int \eta_1 e^{\eta} dp_1 \dots dq_n + \int \dots \int \eta_2 e^{\eta} dp_1 \dots dq_n \leqslant \leqslant \int \dots \int \eta e^{\eta} dp_1 \dots dq_n, \quad (440)$$

или

$$\int \dots \int (\eta - \eta_1 - \eta_2) e^{\eta} dp_1 \dots dq_n \geqslant 0,$$

где интегрирование производится по всем фазам. Прибавляя уравнение

$$\int \dots \int e^{\eta_1 + \eta_2} dp_1 \dots dq_n = 1, \quad (441)$$

которое мы получим умножением (438) на (439), и вычитая (437), мы получим для предложения, которое нужно доказать, выражение

$$\int_{\text{фазы}}^{\text{все}} \dots \int [(\eta - \eta_1 - \eta_2) e^{\eta} + e^{\eta_1 + \eta_2} - e^{\eta}] dp_1 \dots dq_n \geqslant 0. \quad (442)$$

Пусть

$$u = \eta - \eta_1 - \eta_2. \quad (443)$$

Главное предложение, которое необходимо доказать, может быть тогда написано в виде

$$\int_{\text{фазы}}^{\text{все}} \dots \int (ue^u + 1 - e^u)\, e^{\eta_1+\eta_2} dp_1 \dots dq_n \geqslant 0. \qquad (444)$$

Это, очевидно, справедливо, так как величина, стоящая в скобках, не может принимать отрицательных значений *). Более того, знак = может иметь место только тогда, когда величина, стоящая в скобках, исчезает для всех фаз, т. е. когда $u=0$ для всех фаз. Это дает $\eta=\eta_1+\eta_2$ для всех фаз, что и является аналитическим условием, выражающим, что распределения по фазам двух частей системы не зависимы друг от друга.

*Теорема* VIII. Если два, или более, ансамбля систем, тождественных по природе, распределенных по фазам различным образом, объединены в один ансамбль, так что коэффициент вероятности результирующего ансамбля является линейной функцией коэффициентов вероятностей начальных ансамблей, то средний показатель вероятности результирующего ансамбля не может быть больше, чем такая же линейная функция средних показателей первоначальных ансамблей. Он может быть равен ей, только если первоначальные ансамбли одинаково распределены по фазам.

Пусть $P_1, P_2, \dots$ — коэффициенты вероятностей начальных ансамблей и $P$ — коэффициент вероятности ансамбля, образованного их комбинированием, и пусть $N_1, N_2, \dots$ — числа систем в первоначальных ансамблях. Очевидно, что

$$P = c_1P_1 + c_2P_2 + \dots = \sum (c_1P_1), \qquad (445)$$

где

$$c_1 = \frac{N_1}{\sum N_1}, \quad c_2 = \frac{N_2}{\sum N_1}, \dots \qquad (446)$$

Главное предложение, которое необходимо доказать, есть

$$\int_{\text{фазы}}^{\text{все}} \dots \int P \log P\, dp_1 \dots dq_n \leqslant$$

$$\leqslant \sum \left[ c_1 \int_{\text{фазы}}^{\text{все}} \dots \int P_1 \log P_1\, dp_1 \dots dq_n \right], \qquad (447)$$

*) См. теорему I, где то же самое доказывается для подобного выражения.

или

$$\int_{\text{фазы}}^{\text{все}} \cdots \int \left[ \sum (c_1 P_1 \log P_1) - P \log P \right] dp_1 \ldots dq_n \geqslant 0. \quad (448)$$

Если положить

$$Q_1 = P_1 \log P_1 - P_1 \log P - P_1 + P,$$

го $Q_1$ будет положительным, если только оно не исчезает для $P_1 = P$. Чтобы доказать это, мы можем рассматривать $P_1$ и $P$ как произвольные положительные величины. Тогда

$$\left(\frac{\partial Q_1}{\partial P_1}\right)_P = \log P_1 - \log P,$$
$$\left(\frac{\partial^2 Q_1}{\partial P_1^2}\right)_P = \frac{1}{P_1}.$$

Так как $Q_1$ и $\frac{\partial Q_1}{\partial P_1}$ исчезает для $P_1 = P$ и вторая производная всегда положительна, $Q_1$ должно быть положительным всегда, кроме случая $P_1 = P$. Следовательно, если $Q_2, \ldots$ определены подобным же образом, то

$$\sum (c_1 Q_1) \geqslant 0. \quad (449)$$

Но, поскольку

$$\sum (c_1 P_1) = P$$

и

$$\sum c_1 = 1,$$

то

$$\sum (c_1 Q_1) = \sum (c_1 P_1 \log P_1) - P \log P \geqslant 0\ *). \quad (450)$$

Это доказывает (448) и показывает, что знак = имеет место, только если

$$P_1 = P, \quad P_2 = P,$$

для всех фаз, т. е. только если распределения по фазам первоначальных ансамблей все тождественны друг другу.

*Теорема* IX. Равномерное распределение данного числа систем внутри заданных фазовых границ дает меньший средний показатель вероятности фазы, чем любое другое распределение.

Пусть $\eta$ — постоянный показатель равномерного распределения и $\eta + \Delta\eta$ — показатель какого-либо другого распреде-

*) У Гиббса пропущено «$\geqslant 0$». (*Прим. пер.*).

ления. Так как число систем внутри заданных границ одинаково для обоих распределений, мы имеем

$$\int \dots \int e^{\eta+\Delta\eta} dp_1 \dots dq_n = \int \dots \int e^{\eta} dp_1 \dots dq_n, \qquad (451)$$

где интегрирование, так же как в следующих формулах, производится внутри заданных границ. Предложение, которое нужно доказать, может быть написано в виде

$$\int \dots \int (\eta+\Delta\eta)\, e^{\eta+\Delta\eta} dp_1 \dots dq_n > \int \dots \int \eta e^{\eta} dp_1 \dots dq_n, \qquad (452)$$

или, поскольку $\eta$ постоянно,

$$\int \dots \int (\eta+\Delta\eta)\, e^{\Delta\eta} dp_1 \dots dq_n > \int \dots \int \eta dp_1 \dots dq_n. \qquad (453)$$

В (451) мы можем сократить постоянный множитель $e^{\eta}$ в обеих частях и умножить их на постоянный множитель $(\eta+1)$. Это дает

$$\int \dots \int (\eta+1)\, e^{\Delta\eta}\, dp_1 \dots dq_n = \int \dots \int (\eta+1)\, dp_1 \dots dq_n.$$

Вычитание этого уравнения не изменит доказываемого неравенства; мы можем, следовательно, написать

$$\int \dots \int (\Delta\eta - 1)\, e^{\Delta\eta} dp_1 \dots dq_n > \int \dots \int - dp_1 \dots dq_n,$$

или

$$\int \dots \int (\Delta\eta e^{\Delta\eta} - e^{\Delta\eta} + 1)\, dp_1 \dots dq_n > 0. \qquad (454)$$

Так как величина, стоящая в скобках, в этом выражении всегда имеет положительное значение, кроме случая $\Delta\eta = 0$, когда она равна нулю, то интеграл будет положительным, если только $\Delta\eta$ не равно нулю всюду в рассматриваемых границах, что привело бы к исчезновению различия обоих распределений. Теорема, таким образом, доказана.

ГЛАВА XII

## О ДВИЖЕНИИ СИСТЕМ И АНСАМБЛЕЙ СИСТЕМ В ТЕЧЕНИЕ ДЛИТЕЛЬНЫХ ПРОМЕЖУТКОВ ВРЕМЕНИ

По отношению к любому случаю динамического движения, возникает важный вопрос: вернется ли рассматриваемая система с течением времени к своей первоначальной фазе или, если она не вернется к этой фазе в точности, произойдет ли это с любой требуемой степенью приближения в течение достаточно долгого времени? Чтобы иметь возможность дать хотя бы частичный ответ на этот вопрос, мы должны обладать какими-либо сведениями о динамической природе системы. В следующей теореме сделано в этом отношении лишь единственное допущение, которое мы нашли необходимым для существования канонического распределения.

Если мы представим себе ансамбль тождественных систем, распределенных с равномерной плотностью по какому-либо конечному фазовому объему, то число систем, покидающих фазовый объем и не возвращающихся в него, с течением времени будет меньше любой сколько-нибудь заметной доли полного числа систем *при допущении*, что полный фазовый объем для систем, заключенных между двумя граничными значениями энергии, является конечным, причем эти граничные значения соответственно меньше или больше, чем какая бы то ни было из энергий вышеупомянутого фазового объема.

Чтобы доказать это, мы заметим, что в момент, который мы назовем начальным, системы заполняют данный фазовый объем. Очевидно, что некоторые системы должны немедленно покинуть фазовый объем, если только все они не остаются в этом объеме навсегда. Те системы, которые покидают объем в первый момент, мы назовем *фронтом* ансамбля. Удобно будет говорить об этом фронте, что он порождает, образует фазовый объем*), через который он проходит с течением времени, точно так же, как в геометрии говорят о поверхности, что она образует объем, через который она движется. В ранные промежутки времени

*) У Гиббса: «*generating* the extension-in-phase» (*Прим. пер.*).

фронт образует равные фазовые объемы. Это положение является непосредственным следствием *принципа сохранения фазового объема*, если только мы не предпочитаем рассматривать его как несколько измененное выражение этого принципа. Пусть $A$ и $B$—объемы, образованные за равные короткие промежутки времени. (Мы берем короткие промежутки лишь для того, чтобы избежать усложнений в формулировке или интерпретации принципа, которые возникают, если один и тот же фазовый объем образуется более чем один раз в течение рассмотренного промежутка времени.) Если мы теперь представим себе, что в какой-либо заданный момент системы распределены в объеме $A$, то очевидно, что эти же системы через некоторое время заполняют объем $B$, равный $A$, в силу упомянутого принципа. Фронт ансамбля, таким образом, за равные промежутки времени образует равные объемы. Однако, все эти объемы содержатся в некотором конечном объеме, т. е. ограничены некоторыми предельными значениями энергии. Раньше или позже, следовательно, фронт должен образовать фазы, которые он образовал ранее. Подобное вторичное образование тех же самых фаз должно начинаться с первоначальных фаз. Поэтому хотя бы часть фронта должна вернуться к первоначальному объему. То же самое, разумеется, справедливо и для части ансамбля, которая следует за этой частью фронта, проходя в более позднее время через те же самые фазы.

Остается исследовать, как велика часть ансамбля, которая вернется к первоначальному фазовому объему. Не может быть такой части данного фазового объема, системы которой покидали бы объем и никогда в него не возвращались. Мы можем доказать для любой части объема, так же как и для целого объема, что по меньшей мере часть уходящих систем в него возвратится.

Мы можем подразделить данный фазовый объем на части следующим образом. В объеме могут существовать такие части, что заключенные в них системы никогда из них не выйдут. Эти части могут составлять весь данный объем. Но, если этот объем очень мал, то такие части будут, вообще говоря, несущественными. Могут существовать и такие части, что содержащиеся в них системы все покидают данный объем и все в него возвращаются. Весь данный фазовый объем состоит из частей этих двух видов. Этим не исключена возможность существования на границах этих частей таких фаз, что системы, отправляющиеся от этих фаз, покидают фазовый объем и никогда в него не возвращаются. Однако, при предположенном распределении ансамбля систем с равномерной фазовой плотностью такие системы не образуют сколько-нибудь заметной доли полного их числа.

Эти различия могут быть иллюстрированы очень простым примером. Если мы рассмотрим движение твердого тела, закрепленного одной своей точкой и не подверженного действию каких-либо сил, то мы найдем три случая: 1) Движение периодическое. 2) Система никогда не возвращается к своей первоначальной фазе, но возвращается бесконечно близко к ней. 3) Система никогда не возвращается, ни точно, ни приближенно, к своей первоначальной фазе. Но если мы рассмотрим какой-либо фазовый объем, как бы мал он ни был, то система, покидающая этот объем, вернется в него во всех случаях, за исключением случая, названного Пуансо «особым», в котором движение сводится к вращению около оси, лежащей в одной из двух плоскостей, имеющих фиксированное положение относительно твердого тела. Но все такие фазы не образуют истинного *фазового объема* в том смысле, в каком мы определили и употребляли этот термин*).

Таким же путем можно показать, что системы канонического ансамбля, содержащиеся в некоторый данный момент в конечном фазовом объеме, вообще говоря, возвращаются в него, если они его покидают; число исключений, т. е. число ушедших и не вернувшихся систем меньше, чем любая сколько-нибудь заметная доля общего числа. Другими словами, вероятность того, что система, произвольно выбранная из части канонического ансамбля, находящейся в заданном фазовом объеме, уйдет из этого объема и не вернется в него, равна нулю.

Аналогичную теорему можно высказать и для микроканонического ансамбля. Рассмотрим часть такого ансамбля, лежащую внутри заданных фазовых границ. Обозначим эту часть через $F$. Очевидно, она будет постоянной во времени, так как ансамбль находится в статистическом равновесии. Системы внутри границ, вообще говоря, не останутся теми же самыми, так как в каждую единицу времени некоторые из

*) Ансамбль систем, распределенный по фазам, является менее простым и элементарным понятием, нежели отдельная система. Но, рассматривая вместо отдельных систем соответствующие ансамбли, мы можем избежать неудобств, связанных с необходимостью учета исключений, образуемых частными случаями интегральных уравнений движения, так как эти случаи просто исчезают, когда предметом изучения является вместо системы ансамбль. Это в особенности справедлино, когда ансамбль распределен, как в случае, который мы назвали каноническим, по некоторому фазовому объему. В меньшей степени это справедливо для микроканонического ансамбля, который не занимает никакого конечного фазового объема (в том смысле, в каком мы употребляем этот термин), хотя его удобно рассматривать как предельный случай ансамбля, занимающего конечный фазовый объем, так как мы таким образом выигрываем для предмета некоторую часть аналитической простоты, присущей теории ансамблей, занимающих истинный фазовый объем.

них уходят и взамен их приходят другие в том же числе. Некоторые могут уйти и никогда не возвратиться в прежние границы. Но число систем, покидающих в течение сколь угодно долгого времени данные границы и никогда в них не возвращающихся, не находится в конечном отношении к числу систем, заключенных внутри границ в какой-либо заданный момент. Ибо, в противоположном случае, обозначим через $f$ дробь, выражающую такое отношение для времени $T$; тогда за время $T$ число уходящих и никогда не возвращающихся систем выражается отношением $fF$ ко всему числу систем в ансамбле, а за время, превышающее $\frac{T}{fF}$, число уходящих за пределы и никогда не возвращающихся систем превысило бы общее число систем в ансамбле. Предложение таким образом доказано.

Это доказательство применимо также к ранее рассмотренным случаям и может рассматриваться как более простое, чем то, которое было приведено. Его можно применять и к любому истинному случаю статистического равновесия. Под истинным случаем статистического равновесия разумеется такой, который можно описать, задав общее значение вероятности того, что какая-либо произвольная система ансамбля содержится внутри каких-либо заданных фазовых границ*).

*) Ансамбль, в котором системами являются материальные точки, вынужденные двигаться по вертикальным кругам и обладающие энергией, в точности достаточной для того, чтобы поднять их до наивысшей точки, не может являться истинным примером статистического равновесия. Для любого другого значения энергии, отличного от упомянутого критического, мы могли бы описать ансамбль, находящийся в статистическом равновесии, различным образом, тогда как то же самое в применении к критическому значению энергии не может удасться. Так, если мы положим ансамбль распределенным таким образом, что вероятность нахождения системы в любой заданной части круга пропорциональна времени, которое отдельная система проводит в этой части, причем движения во всех направлениях одинаково вероятны, то мы полностью определим распределение при статистическом равновесии для всех значений энергии, исключая упомянутое выше критическое значение; для этого значения энергии все вероятности, о которых идет речь, исчезают, если только наивысшая точка не включена в рассматриваемую часть круга (в этом случае вероятность равна единице) или не образует одну из ее границ (в этом случае вероятность не определена). Ср. примечание на стр. 122.

Еще более простой пример представляет собой равномерное движение материальной точки по прямой. Здесь невозможность статистического равновесия не связана ни с каким частным значением энергии, и каноническое распределение, так же как микроканоническое, невозможно.

Эти примеры приведены здесь для того, чтобы показать необходимость осторожного применения высказанного выше принципа, в зависимости от того, имеем ли мы дело с случаем истинного статистического равновесия.

Другой пункт, в отношении которого требуется осторожность, заключается в том, что *часть* ансамбля, в которой применяется теорема о возвращении систем, должна быть полностью определена *границами*, в кото-

Рассмотрим теперь, имеет ли ансамбль изолированных систем какую-либо тенденцию притти с течением времени к состоянию статистического равновесия.

Существуют определенные функции фазы, которые постоянны во времени. Распределение ансамбля по значениям этих функций по необходимости инвариантно, т. е. число систем в любых границах, которые могут быть определены этими функциями, не может изменяться с течением времени. Фазовое распределение, которое дает наименьшее значение среднему показателю фазы $\bar{\eta}$ без нарушения этих условий, определяется однозначно и есть то распределение, для которого показатель вероятности $\eta$ является функцией упомянутых функций*). Следовательно, это—неизменное распределение **), а именно, единственное неизменное распределение, совместное с неизменностью распределения по фазовым функциям, постоянным во времени.

Казалось бы, следовательно, что в избытке среднего показателя над минимумом, совместным с условием неизменности распределения по постоянным фазовым функциям, мы можем найти некоторое мерило отклонения ансамбля от статистического равновесия. Но мы видели, что показатель вероятности постоянен во времени для каждой системы ансамбля. Средний показатель, следовательно, постоянен, и этим методом мы не находим приближения к статистическому равновесию с течением времени.

И все же в этом вопросе мы должны быть очень осмотрительны. Одна функция может бесконечно приближаться к другой функции, тогда как некоторая величина, определенная первой функцией, не приближается к соответствующей величине, определенной второй функцией. Линия, соединяющая две точки, может бесконечно приближаться к соединяющей их прямой, тогда как длина ее остается постоянной. Мы можем найти более близкую аналогию с рассматриваемым случаем

---

рых она содержится, а не каким-либо условием, подобным требованию чтобы та или иная фазовая функция имела какое-либо заданное значение Это необходимо для того, чтобы рассматриваемая часть ансамбля была сколько-нибудь заметной частью целого. Так, в случае канонического ансамбля, состоящего из материальных точек на вертикальных кругах, теорема о возвращении систем может быть применена к части ансамбля, определенной тем, что она содержится в какой-либо заданной части круга. Но во всяком случае, эту теорему нельзя применять к части ансамбля, определенной тем, что она содержится в какой-либо заданной части круга и имеет какую-либо заданную энергию. Действительно, она выражает полную противоположность истине, если заданное значение энергии равно упомянутому выше критическому значению.

*) См. главу XI, теорема IV.

**) См. начало главы IV.

в воздействии перемешивания на несжимаемую жидкость*). В пространстве $2n$ измерений этот случай может быть сделан аналитически тождественным с случаем ансамбля систем с $2n$ степенями свободы, но аналогия является полной уже в обыкновенном пространстве. Допустим, что жидкость содержит некоторое количество окрашивающего вещества, которое не влияет на ее гидродинамические свойства. Далее, состояние, в котором плотность окрашивающего вещества однородна, т. е. состояние совершенной смеси, являющееся в некотором роде состоянием равновесия в том отношении, что распределение окрашивающего вещества в пространстве не изменяется благодаря воздействию внутреннего движения жидкости, характеризуется минимумом значения среднего квадрата плотности окрашивающего вещества. Допустим, однако, что окрашивающее вещество распределено с переменной плотностью. Если мы сообщим жидкости какое бы то ни было движение, подчиненное лишь гидродинамическому закону несжимаемости (это может быть стационарное или изменяющееся со временем течение), плотность окрашивающего вещества в любой определенной точке жидкости не будет изменяться и средний квадрат этой плотности также останется неизменным. Тем не менее, нет факта более знакомого нам, чем то, что перемешивание стремится привести жидкость в состояние однородной смеси, или однородных плотностей ее компонент, характеризующееся минимальными значениями средних квадратов этих плотностей. Правда, в физических опытах результат ускоряется процессом диффузии, но, очевидно, он не зависит от этого процесса.

Это противоречие следует отнести к понятию *плотности* окрашивающего вещества и способу, при помощи которого эта величина вычисляется. Эта величина представляет собой предельное отношение количества окрашивающего вещества в элементе пространства к объему этого элемента. Если мы примем за наши элементы объема, после произвольного перемешивания, объемы, занятые теми же частями жидкости, которые первоначально занимали какую-либо систему элементов объема, то определенные таким образом плотности окрашивающего вещества должны быть тождественны с первоначальными плотностями, определенными для данной системы элементов объема. Более того, если после некоторого конечного числа перемешиваний мы выберем наши элементы объема в какой-либо обычной форме, но достаточно малыми, значение среднего квадрата плотности окрашивающего вещества, определенное таким

*) Под *жидкостью* здесь подразумевается непрерывное тело теоретической гидродинамики, а не какое-либо тело, имеющее молекулярное строение и характеризующееся молекулярным движением реальных жидкостей.

элементом объема, будет приближаться в любой требуемой степени к его значению до перемешивания. Но если мы возьмем любой пространственный элемент с фиксированными положением и размерами, мы можем продолжать перемешивание столь долго, что плотности окрашенной жидкости, определенные для этих заданных элементов, приблизятся в конце концов к пределу, соответствующему однородности, именно, к плотностям совершенной смеси.

Этот случай, очевидно, является одним из тех, в котором предел предела имеет различные значения, в зависимости от порядка, в котором мы применяем процесс взятия предела. Если, положив элементы объема постоянными, мы продолжаем перемешивание в течение неопределенного времени, то мы придем к однородной плотности—результат, который не изменится, сколь бы малыми мы ни выбирали элементы объема; но если, рассматривая перемешивание как нечто конечное, мы будем безгранично уменьшать элементы объема, то мы получим точно такое же распределение по плотности, как и перед перемешиваниями—результат, который не изменится, сколь бы долго мы ни продолжали перемешивание. Вопрос этот в значительной степени является вопросом языка и определения. Можно было бы, пожалуй, сказать, что конечное перемешивание не изменяет среднего квадрата плотности окрашивающего вещества, тогда как бесконечное перемешивание можно считать создающим условия, при которых средний квадрат плотности имеет минимальное значение, а плотность однородна. Мы можем с определенностью сказать, что заметно однородная плотность окрашенной компоненты может быть осуществлена перемешиванием. Будет ли время, требуемое для достижения этого результата, коротким или долгим, зависит от природы движения, сообщенного жидкости, и тонкости нашего метода вычисления плотности.

Все это будет более ясным, если рассмотреть какой-либо частный случай движения жидкости. Представим себе цилиндрическую массу жидкости, один сектор в 90° которой—черного цвета, а остальная часть—белая. Пусть эта масса движется, вращаясь вокруг оси цилиндра, с угловой скоростью, являющейся функцией расстояния от оси. С течением времени черная и белая части вытянутся в тонкие ленты, закручивающиеся спирально вокруг оси. Толщина этих лент будет безгранично уменьшаться, и жидкость будет стремиться к состоянию идеальной смеси черной и белой частей. Иными словами, соотношение черного и белого приближается в любом заданном элементе пространства к предельному значению 1 : 3. Тем не менее, в конце любого конечного промежутка времени полный объем разделяется на две части, одна из которых состоит исклю-

чительно из белой жидкости, а другая—исключительно из черной. Если начальное распределение плотности окрашивающего вещества вместо того, чтобы быть равномерным по всему сечению цилиндра, будет представлено произвольной функцией цилиндрических координат $r$, $\theta$ и $z$, действие рассматриваемого движения, продолжающегося неопределенное время, будет состоять в приближении к условиям, при которых плотность является функцией только $r$ и $z$. При этих предельных условиях, средний квадрат плотности будет меньше, чем в начальных условиях, когда плотность предполагалась меняющейся в зависимости от $\theta$, хотя средний квадрат плотности будет в конце любого конечного промежутка времени тем же самым, что и в начале.

Если мы сосредоточим наше внимание только на движении в одной какой-либо плоскости, перпендикулярной к оси цилиндра, то мы увидим нечто, почти тождественное с графическим изображением изменений фазового распределения ансамбля систем с одной степенью свободы, в котором движение периодично и период изменяется вместе с энергией, как в случае маятника, качающегося по дуге круга. Если координаты и импульсы систем представлены прямоугольными координатами на диаграмме, то точки диаграммы, представляющие изменяющиеся фазы двигающихся систем, движутся относительно начала по замкнутым кривым постоянной энергии. Движение будет таково, что площади, описываемые точками, представляющими двигающиеся системы, будут постоянными. Единственным различием между движением жидкости и движением на диаграмме будет то, что в одном случае траектории являются круговыми, а в другом—более или менее отличаются от этой формы.

Когда энергия пропорциональна $p^2+q^2$, кривые постоянной энергии представляют собой окружности, и период не зависит от энергии. Таким образом здесь нет стремления к состоянию статистического равновесия. Диаграмма поворачивается вокруг начала, не изменяя своей формы. Это соответствует такому случаю движения жидкости, в котором жидкость вращается с равномерной угловой скоростью подобно твердому телу.

Аналогия между движением ансамбля систем в фазовом пространстве или стационарным потоком в несжимаемой жидкости и графическим изображением случая одной степени свободы, апеллирующим к нашей геометрической интуиции, достаточна для того, чтобы показать, каким образом сохранение фазовой плотности, требующее сохранения среднего значения показателя вероятности фазы, может оказаться совместимым с приближением к предельным условиям, в которых

это среднее значение имеет меньшую величину. Мы, вероятно, могли бы непосредственно вывести из соображений, подобных приведенным, что приближение к предельным условиям статистического равновесия, если начальные условия не являются таковыми, представляет собой общее правило. Однако, вопрос этот настолько важен, что представляется желательным подвергнуть его дальнейшему исследованию.

Предположим, что полный фазовый объем для рассматриваемого вида систем разделен на равные элементы $DV$, которые являются весьма, но не бесконечно, малыми. Представим себе ансамбль систем, распределенный в этом объеме способом, описываемым показателем вероятности $\eta$, являющимся произвольной функцией фазы, подчиненной только ограничению, выраженному уравнением (46) главы I. Мы предположим, что элементы $DV$ столь малы, что $\eta$ может, вообще говоря, считаться существенно постоянной в любом из них в начальный момент. Пусть траектория системы определена как последовательность фаз, через которые она проходит.

В начальный момент $t'$ некоторая система находится в элементе пространства $DV'$. Позднее, в момент $t''$ та же система находится в элементе $DV''$. Другие системы, которые первоначально находились в $DV'$, в момент $t''$ будут находиться в $DV''$, хотя, вероятно, не все. Системы, находившиеся первоначально в $DV'$, к моменту $t''$ будут занимать фазовый объем точно такой же величины, как вначале. Но этот объем, вероятно, будет распределен между очень большим числом элементов $DV$, на которые мы разделили полный фазовый объем. Если это не так, то мы можем, вообще говоря, взять более позднее время, при котором это будет иметь место. Исключения будут иметь место для специальных законов движения, и мы ограничиваемся случаем, который вполне можно назвать общим. Лишь очень небольшая часть систем, первоначально находившихся в $DV'$, окажется к моменту $t''$ в $DV''$, а системы, находящиеся к этому моменту в $DV''$, первоначально были распределены по очень большому числу элементов $DV$.

Для нашей цели существенно выяснить значение $\eta$, показателя фазовой вероятности в элементе $DV''$, в момент $t''$. В той части $DV''$, которая занята системами, находившимися в момент $t'$ в $DV'$, значение $\eta$ одинаково с значением его в $DV'$ в момент $t'$, которое мы назовем $\eta'$. В частях $DV''$, занятых системами, которые при $t'$ находились в элементах, очень близких к $DV'$, мы можем предположить значение $\eta$ весьма мало отличным от $\eta'$. Мы не можем положить это для частей $DV''$, занятых системами, которые при $t'$ находились в элементах, отдаленных от $DV'$. Нам нужно, следо-

нательно, получить некоторое представление о природе фазового объема, занятого при $t'$ системами, которые при $t''$ занимают $DV''$. Аналитически эта проблема тождественна с нахождением объема, занятого при $t''$ системами, которые при $t'$ занимали $DV'$. Но системы в $DV''$, лежащие на той же *траектории*, что и первоначально рассмотренная система, очевидно, прибыли в $DV''$ почти в одно и то же время и должны были покинуть $DV'$ почти в одно и то же время, а следовательно, при $t'$ они находились в или вблизи $DV'$. Мы можем, следовательно, принять для этих систем значение $\eta'$. Существенно то же самое справедливо для систем в $DV''$, лежащих на траекториях, очень близких к уже рассмотренной. Однако, для траекторий, проходящих через $DV'$ и $DV''$, но не столь близко к первой траектории, мы не можем положить, что время, требующееся для прохождения от $DV'$ к $DV''$, почти то же, что и для первой траектории. Разность требуемых времен может быть мала в сравнении с $t''-t'$, но поскольку этот интервал может быть сколь угодно велик, то возможное значение разности времен для различных путей не имеет предела.

Если мы имеем случай статистического равновесия, значение $\eta$ будет постоянным на любом пути, и если все траектории, проходящие через $DV''$, проходят также через $DV'$ или около него, то значение $\eta$ по всему элементу $DV''$ мало отличается от $\eta'$. Но если в рассматриваемом случае статистическое равновесие не имеет места, мы не можем вывести подобного заключения.

Единственный вывод, который мы можем сделать для соответствующей $t'$ фазы систем, которые при $t''$ находятся в $DV''$,—это то, что они находятся приблизительно на той же траектории.

Если мы произведем теперь новое определение показателей вероятности фазы в момент $t''$, пользуясь для этой цели элементами $DV$, т. е. если мы разделим число систем в $DV''$, например, на полное число систем, а также на фазовый объем элемента, и возьмем логарифм полученного частного, мы получим число, которое меньше среднего значения $\eta$ для систем в $DV''$, соответствующего их распределению по фазам в момент $t'$*). Следовательно, среднее значение $\eta$ для всего ансамбля систем, соответствующее распределению при $t''$, будет меньше, чем среднее значение, соответствующее распределению при $t'$.

Мы не должны забывать, что это общее правило допускает исключения. Такие исключения имеют место в случаях,

*) См. главу XI, теорема IX.

в которых законы движения таковы, что системы, мало отличающиеся по фазе, всегда будут мало отличаться по фазе.

Необходимо отметить следующее: хотя о среднем показателе вероятности и можно в некотором смысле сказать, что в какой-либо момент времени он имеет меньшее значение, чем в другой момент, однако, большее значение показателя необязательно должно соответствовать предшествующему моменту.

Пусть для момента $t'$ задано распределение, не соответствующее статистическому равновесию, и распределение в более ранний момент $t''$ определено как распределение, образованное соответствующими фазами. Если мы будем теперь увеличивать интервал, оставляя $t'$ фиксированным и беря $t''$ все более и более ранним, то распределение при $t''$ будет, вообще говоря, приближаться к некоторому предельному распределению, находящемуся в статистическом равновесии.

Существенным в подобных случаях является различие между определенным распределением в какой-либо определенный момент и пределом, к которому стремится переменное распределение, когда рассматриваемый момент неограниченно передвигается вперед или назад во времени*).

Но хотя по отношению к математическим фикциям различие между предшествующими и последующими событиями и может являться несущественным, по отношению к событиям реального мира дело обстоит совершенно иначе. Не следует забывать, иллюстрируя при помощи наших ансамблей вероятности событий реального мира, что, хотя вероятности последующих событий зачастую могут быть определены из вероятностей предшествующих событий, лишь в редких случаях вероятности предшествующих событий возможно определить из вероятностей последующих, ибо лишь редко мы можем оказаться вправе исключить из рассмотрения предшествующую вероятность более ранних событий.

Достойно внимания, что произвольно выбрать систему из ансамбля в момент, произвольно выбранный из числа нескольких заданных моментов $t'$, $t''$,..., значит практически то же самое, что произвольно выбрать систему из ансамбля, составленного из всех систем данного ансамбля в их фазах для момента $t'$, вместе с теми же самыми системами в их фазах для момента $t''$, и т. д. По теореме VIII главы XI в полу-

*) С этим можно сравнить кинематический трюизм, согласно которому, если две точки движутся с постоянными скоростями (единственным исключением является случай, в котором относительное движение равно нулю), то их взаимное расстояние в любой определенный момент меньше, чем при $t=\infty$ или $t=-\infty$.

ченном таким образом ансамбле средний показатель вероятности будет меньше, чем в данном ансамбле во всех случаях, кроме случая, когда распределение данного ансамбля в моменты $t'$, $t''$,... одинаково. Следовательно, любая неопределенность момента времени, в который мы производим произвольный выбор системы из ансамбля, приводит практически к уменьшению среднего показателя ансамбля, из которого можно предположить выбранной систему, если только данный ансамбль не находится в статистическом равновесии.

ГЛАВА XIII

# ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ПРОЦЕССОВ НА АНСАМБЛЬ СИСТЕМ

В последней главе и в главе I мы рассмотрели изменения, происходящие с течением времени в ансамбле изолированных систем. Перейдем теперь к рассмотрению изменений, происходящих в ансамбле систем, подверженном внешним влияниям. Эти внешние влияния бывают двух видов—изменения координат, названных нами *внешними*, и действия других ансамблей систем. Существенное различие между этими двумя видами влияний состоит в том, что тела, к которым относятся внешние координаты, не распределены по фазам, тогда как в случае взаимодействия систем двух ансамблей мы должны считаться с тем, что оба ансамбля распределены по фазам. Для того чтобы определить действие, произведенное на ансамбль, являющийся главным предметом нашего внимания, мы должны, следовательно, рассмотреть отдельные значения координат, названных нами внешними, и бесконечное множество значений внутренних координат какого-либо другого ансамбля, взаимодействие с которым имеет место.

Иными словами, если рассматривать предмет с другой точки зрения, взаимодействие между какой-либо произвольной системой ансамбля и телами, которые представлены внешними координатами, есть взаимодействие между системой, не вполне определенной в отношении фаз, и системой, вполне по фазам определенной; напротив, взаимодействие между двумя какими-либо произвольными системами, принадлежащими различным ансамблям, есть взаимодействие двух систем, не вполне определенных в отношении фаз *).

Мы предположим, что ансамбли, которые мы рассматриваем, распределены по фазам так, как это описано в главе I, и представлены при помощи обозначений той же главы, в особенности

*) При дальнейшем развитии предмета мы увидим, что это различие соответствует в термодинамике различию между механическим и термическим действием.

посредством показателя фазовой вероятности $\eta$. Возможны, следовательно, $2n$ независимых изменений фаз, составляющих рассматриваемые ансамбли. При этом исключаются ансамбли, подобные микроканоническим, в которых энергия постоянна и, следовательно, возможно только $2n-1$ независимое изменение фаз. Это ограничение кажется необходимым в целях общности рассуждений. Хотя мы и можем представить себе микроканонический ансамбль, существующий неопределенно долго, будучи изолированным от внешних влияний, но действие этих влияний, вообще говоря, сказалось бы в нарушении однородности энергии в ансамбле. Более того, поскольку микроканонический ансамбль можно рассматривать как предельный случай ансамблей типа, описанного в главе I (и это—более чем одним способом, как показано в главе X), исключение является скорее формальным, а не реальным, так как любые свойства, присущие микроканоническому ансамблю, легко вывести из свойств ансамблей главы I, которые можно в некотором смысле считать представляющими наиболее общий случай.

Рассмотрим сначала влияние изменения внешних координат. Мы уже имели случай рассматривать эти величины как переменные при дифференцировании некоторых уравнений, относящихся к ансамблям, распределенным согласно некоторым законам, названным нами каноническими или микроканоническими. Это изменение внешних координат, однако, лишь заставляло нас перенести наше внимание от ансамбля с определенными значениями внешних координат и распределенного по фазам согласно какому-либо общему закону, зависящему от этих значений, на другой ансамбль с отличными значениями внешних координат и с измененным в соответствии с этими значениями распределением.

Предметом нашего исследования должен теперь явиться эффект, который в действительности будет иметь место с течением времени в ансамбле систем, в котором внешние координаты изменяются произвольным образом. Предположим сначала, что эти координаты изменяются внезапно в определенный момент, а до этого момента, так же как и после него, остаются постоянными. Из определения внешних координат следует, что изменение в момент, когда оно имеет место, не влияет на фазу ни одной системы ансамбля. Следовательно, оно не изменяет показателя вероятности фазы $\eta$ ни одной системы или среднего значения показателя $\bar{\eta}$ в этот момент. И если эти величины были постоянны во времени как до изменения внешних координат, так и после этого изменения, то их постоянство во времени не нарушается и этим изменением. Действительно, при доказательстве сохранения вероятности фазы в главе I изменение внешних координат не было исключено.

Однако, изменение внешних координат, вообще говоря, нарушает существовавшее до него состояние статистического равновесия. Ибо, хотя оно и не изменяет (в начальный момент) распределения по фазам, оно влияет на условие, необходимое для равновесия. Это условие, как мы видели в главе IV, требует, чтобы показатель вероятности фазы являлся функцией фазы, постоянной во времени для движущихся систем. Но изменение внешних координат, сопровождаемое изменением сил, действующих на системы, изменит природу постоянных во времени фазовых функций. Следовательно, фазовое распределение, являвшееся для старых значений внешних координат распределением статистического равновесия, не будет уже таковым для новых значений.

Но мы видели в последней главе, что когда фазовое распределение не является распределением статистического равновесия, ансамбль систем может и, вообще говоря, должен, спустя более или менее долгий промежуток времени, притти к состоянию, которое можно рассматривать, если пренебречь весьма малыми различиями в фазах, как состояние статистического равновесия, и в котором, следовательно, среднее значение показателя $\eta$ меньше, чем в первоначальном. Очевидно, следовательно, что изменение внешних координат, нарушая равновесное состояние, может косвенным образом вызвать уменьшение (по крайней мере в известном смысле) величины $\bar{\eta}$.

Но если изменение внешних координат очень мало, то изменение распределения, необходимого для равновесия, обычно будет, вообще говоря, также соответственно малым. Поэтому первоначальное распределение по фазам, поскольку оно мало отличается от распределения, которое находилось бы в статистическом равновесии при новых значениях внешних координат, можно предположить имеющим значение $\bar{\eta}$, отличающееся на малую величину второго порядка от минимального значения, характеризующего состояние статистического равновесия. Уменьшение среднего показателя, получающееся с течением времени в результате очень малого изменения внешних координат, не может превысить этой малой величины второго порядка.

Таким образом, если изменение внешних координат ансамбля, первоначально находящегося в статистическом равновесии, состоит из последовательных очень малых изменений, разделенных весьма большими промежутками времени, в течение которых возмущения статистического равновесия заметно сглаживаются, то окончательное уменьшение среднего показателя вероятности будет, вообще говоря, незначительно, хотя суммарное изменение внешних координат может быть боль-

лим. Тот же самый результат получится, если изменение внешних координат происходит непрерывно, но достаточно медленно.

Даже в тех случаях, где тенденция к восстановлению статистического равновесия по истечении времени отсутствует, изменение внешних координат, которое сопровождалось бы, если бы оно произошло в течение короткого промежутка времени, значительным нарушением существовавшего перед ним состояния равновесия, может, если оно распределено на достаточно долгое время, не вызвать заметного нарушения статистического равновесия.

Так, например, пусть, в случае трех степеней свободы, системами являются тяжелые точки, подвешенные на упругих, лишенных массы нитях, и пусть ансамбль распределен по фазам с плотностью, пропорциональной некоторой функции энергии, и, следовательно, находится в статистическом равновесии. В качестве изменения внешних координат мы можем принять горизонтальное движение точки подвеса. Если она передвигается на заданное расстояние, получающееся нарушение статистического равновесия может быть, очевидно, неограниченно уменьшено путем уменьшения скорости точки подвеса. Это имеет место как в том случае, когда закон упругости нити таков, что период колебания не зависит от энергии (в этом случае тенденция вернуться с течением времени к статистическому равновесию отсутствует), так и в более общем случае, когда имеется тенденция к статистическому равновесию.

Следующие рассуждения должны показать, что, вообще говоря, нечто подобное будет иметь место.

Мы определяем траекторию как последовательность фаз, через которые система проходит с течением времени при фиксированных значениях внешних координат. При изменении внешних координат траектории также изменяются. Траектория фазы есть траектория, к которой принадлежит эта фаза. Для какого-либо ансамбля систем мы обозначим через $\overline{D}_p$ среднее значение фазовой плотности на траектории. При этом предполагается, что мы имеем меру для сравнения различных участков трактории. Мы допустим, что время, требующееся для прохождения какого-либо участка траектории, является его мерой при определении этого среднего.

Имея это в виду, допустим, что некоторый ансамбль находится в статистическом равновесии. Следовательно, в каждом элементе фазового объема фазовая плотность $D$ равна ее средней величине по траектории $\overline{D}|_p$. Пусть внешние координаты испытывают внезапно малое изменение. Статистическое равновесие нарушится, и мы не будем больше иметь повсюду

$D=D|_p$. Это произойдет не потому, что изменилось $D$, но потому, что в результате изменения траекторий изменяется $D|_p$. Очевидно, что если $D>\overline{D}|_p$ в одной части траектории, в других частях этой же траектории мы будем иметь $D<\overline{D}|_p$.

Если бы мы представили себе дальнейшее подобное же изменение внешних координат, то мы должны были бы ожидать в результате эффект того же рода. Однако, способ, которым второй эффект будет налагаться на первый, будет различным, в зависимости от того, происходит ли он сейчас же после первого изменения или спустя некоторый промежуток времени. Если он происходит непосредственно после первого изменения, то в любом фазовом элементе, в котором первое изменение дало положительное значение $D-\overline{D}|_p$, второе изменение добавит новую положительную величину к первой положительной величине, а всюду, где $D-\overline{D}|_p$ было отрицательно, второе изменение добавит новую отрицательную величину к первой отрицательной величине.

Но, если мы подождем достаточное время, прежде чем произвести второе изменение внешних координат, так что системы перейдут из фазового элемента, в котором $D-\overline{D}|_p$ первоначально было положительным, в элементы, в которых оно первоначально было отрицательным, и наоборот, то (поскольку системы переносят с собой значения $D-\overline{D}|_p$) положительные значения $D-\overline{D}|_p$, обусловленные вторым изменением, частично наложатся на отрицательные значения, обязанные первому изменению, и наоборот.

Следовательно, нарушение статистического равновесия, вызванное данным изменением значений внешних координат, можно значительно уменьшить, разделив это изменение на две части, отделенные друг от друга достаточным промежутком времени; достаточным для этой цели будет промежуток, по истечении которого фазы индивидуальных систем оказываются совершенно отличными от первых, так что воздействие изменения на каждую индивидуальную систему будет различным, хотя воздействие на весь ансамбль останется приблизительно одинаковым. Так как уменьшение нарушения равновесия путем разделения на части изменения внешних координат можно производить беспредельно, мы можем принять как общее правило, что, уменьшая скорость изменения внешних координат, мы можем достичь того, что данное изменение произведет лишь очень малое возмущение статистического равновесия.

Если мы обозначим через $\overline{\eta}'$ значение среднего показателя вероятности до изменения внешних координат, а через $\overline{\eta}''$ —

значение его после изменения, то мы получим в каждом случае

$$\eta'' \leqslant \bar{\eta}'$$

как прямой результат изменения внешних координат. Это положение можно сравнить с термодинамической теоремой, согласно которой энтропия тела не может быть уменьшена механическим (в отличие от теплового) действием *).

Если мы имеем (приближенно) статистическое равновесие между моментами $t'$ и $t''$ (соответственно $\bar{\eta}'$ и $\bar{\eta}''$), то мы получаем приближенно

$$\bar{\eta}' = \bar{\eta}'',$$

что можно сравнить с термодинамической теоремой, согласно которой энтропия тела не может быть (заметно) изменена механическим воздействием, в течение которого тело находится в каждый момент (заметно) в состоянии термодинамического равновесия.

Приближенного статистического равновесия можно обычно достигнуть путем достаточно медленного изменения внешних координат, точно так же как приближенного термодинамического равновесия можно обычно достигнуть достаточной медленностью механических операций, которым подвергается тело.

Перейдем теперь к рассмотрению эффекта, вызываемого в ансамбле систем воздействием других ансамблей, с которыми он приводится в динамическую связь. В одной из предыдущих глав **) мы представили себе динамическую связь, произвольно установленную между системами двух ансамблей. Здесь мы будем рассматривать взаимодействие между системами двух ансамблей как результат изменения внешних координат, сопровождающегося такими изменениями внутренних координат, которые приводят системы обоих ансамблей в сферу взаимного действия.

Вначале мы предположим, что имеются два отдельных ансамбля систем $E_1$ и $E_2$. Число степеней свободы систем в обоих ансамблях обозначим соответственно через $n_1$ и $n_2$, а коэффициенты вероятности через $e^{\eta_1}$ и $e^{\eta_2}$. Далее, мы можем рассматривать произвольную систему первого ансамбля, комбинированную с произвольной системой второго, как образующие единую систему с $n_1 + n_2$ степенями свободы. Рассмотрим ансамбль $E_{12}$ получающийся в результате такого

*) Соответствие, на которое мы обращаем внимание читателя, имеет место между—$\eta$ и энтропией и между 0 и температурой.

**) См. главу IV, стр. 46.

комбинирования каждой системы первого ансамбля с каждой системой второго.

В начальный момент, который мы отличим одним штрихом, коэффициент вероятности любой фазы комбинированных систем, очевидно, равен произведению коэффициентов вероятности фаз, из которых она состоит. Это можно выразить уравнением

$$e^{\eta'_{12}} = e^{\eta'_1} e^{\eta'_2} \tag{455}$$

или

$$\eta'_{12} = \eta'_1 + \eta'_2, \tag{456}$$

что дает

$$\bar{\eta}'_{12} = \bar{\eta}'_1 + \bar{\eta}'_2. \tag{457}$$

Силы, стремящиеся изменить внутренние координаты комбинированных систем, вместе с силами, которые воздействуют со стороны каждой из систем на тела, представленные так называемыми внешними координатами, могут быть выведены из единой силовой функции, которую, взятую с обратным знаком, мы назовем потенциальной энергией комбинированных систем и обозначим через $\varepsilon_{12}$. Мы предположим, что первоначально ни одна из систем двух ансамблей $E_1$ и $E_2$ не попадает в сферу действия другой, так что потенциальная энергия комбинированной системы распадается на две части, соответствующие комбинируемым системам по отдельности. То же самое, очевидно, справедливо и для кинетической энергии сложной комбинированной системы и, следовательно, для ее полной энергии. Это может быть выражено уравнением

$$\varepsilon'_{12} = \varepsilon'_1 + \varepsilon'_2, \tag{458}$$

которое дает

$$\bar{\varepsilon}'_{12} = \bar{\varepsilon}'_1 + \bar{\varepsilon}'_2. \tag{459}$$

Допустим теперь, что с течением времени, благодаря движению тел, представленных координатами, которые мы назвали внешними, силы, действующие на системы, а, следовательно, и их положения, настолько изменяются, что системы ансамблей $E_1$ и $E_2$ попадут в сферу действия друг друга, и после того, как такое взаимное влияние продолжалось некоторое время, происходит дальнейшее изменение внешних координат — возможно, возврат их к первоначальным значениям, — которое вновь выводит системы двух первоначальных ансамблей из сферы взаимного действия. Тогда в конечный момент, отмеченный двойными штрихами, мы будем иметь, как и в начале,

$$\bar{\varepsilon}''_{12} = \bar{\varepsilon}''_1 + \bar{\varepsilon}''_2. \tag{460}$$

Но для показателей вероятности мы должны написать*)

$$\bar{\eta}''_1 + \bar{\eta}''_2 \leqslant \bar{\eta}''_{12}. \tag{461}$$

Соображения, приведенные в последней главе, показали, что мы вправе написать

$$\bar{\eta}''_{12} \leqslant \bar{\eta}'_{12}. \tag{462}$$

Мы имеем, следовательно,

$$\bar{\eta}''_1 + \bar{\eta}''_2 \leqslant \bar{\eta}'_1 + \bar{\eta}'_2, \tag{463}$$

что можно сравнить с термодинамической теоремой, согласно которой тепловой контакт двух тел может увеличить, но не может уменьшить сумму их энтропий.

Рассмотрим в особенности случай, в котором оба первоначальных ансамбля были канонически распределены по фазам с соответственными модулями $\Theta_1$ и $\Theta_2$. По теореме III главы XI мы имеем при этом

$$\bar{\eta}'_1 + \frac{\bar{\varepsilon}'_1}{\Theta_1} \leqslant \bar{\eta}''_1 + \frac{\bar{\varepsilon}''_1}{\Theta_1}, \tag{464}$$

$$\bar{\eta}'_2 + \frac{\bar{\varepsilon}'_2}{\Theta_2} \leqslant \bar{\eta}''_2 + \frac{\bar{\varepsilon}''_2}{\Theta_2}, \tag{465}$$

откуда, а также из (463) имеем

$$\frac{\bar{\varepsilon}'_1}{\Theta_1} + \frac{\bar{\varepsilon}'_2}{\Theta_2} \leqslant \frac{\bar{\varepsilon}''_1}{\Theta_1} + \frac{\bar{\varepsilon}''_2}{\Theta_2}, \tag{466}$$

или

$$\frac{\bar{\varepsilon}''_1 - \bar{\varepsilon}'_1}{\Theta_1} + \frac{\bar{\varepsilon}''_2 - \bar{\varepsilon}'_2}{\Theta_2} \geqslant 0. \tag{467}$$

Если мы обозначим через $\overline{W}$ среднюю работу, производимую комбинированной системой над внешними телами, мы получим из принципа сохранения энергии

$$\overline{W} = \bar{\varepsilon}'_{12} - \bar{\varepsilon}''_{12} = \bar{\varepsilon}'_1 - \bar{\varepsilon}''_1 + \bar{\varepsilon}'_2 - \bar{\varepsilon}''_2. \tag{468}$$

Но если $\overline{W}$ незначительно, мы имеем

$$\bar{\varepsilon}''_1 - \bar{\varepsilon}'_1 = -(\bar{\varepsilon}''_2 - \bar{\varepsilon}'_2) \tag{469}$$

и (467) показывает, что ансамбль, который имеет бо́льший модуль, должен терять энергию. Этот результат можно сравнить с термодинамическим принципом, согласно которому, когда два тела различной температуры приведены в соприкосновение, тело, имеющее более высокую температуру, будет терять энергию.

---

* См. главу XI, теорема VII.

Допустим, далее, что ансамбль $E_2$ первоначально распределен канонически с модулем $\Theta_2$, но оставим распределение другого ансамбля произвольным. Мы получим тогда, определяя результат подобного же процесса,

$$\bar{\eta}_1'' + \bar{\eta}_2'' \leqslant \bar{\eta}_1' + \bar{\eta}_2',$$
$$\bar{\eta}_2' + \frac{\bar{\varepsilon}_2'}{\Theta_2} \leqslant \bar{\eta}_2'' + \frac{\bar{\varepsilon}_2''}{\Theta_2}.$$

Отсюда

$$\bar{\eta}_1'' + \frac{\bar{\varepsilon}_2'}{\Theta_2} \geqslant \bar{\eta}_1' + \frac{\bar{\varepsilon}_2''}{\Theta_2}, \tag{470}$$

что можно также написать в виде

$$\bar{\eta}_1' - \bar{\eta}_1'' \geqslant \frac{\bar{\varepsilon}_2' - \bar{\varepsilon}_2''}{\Theta_2}. \tag{471}$$

Этот результат можно сравнить с термодинамическим принципом, гласящим: когда тело (которое не обязательно находится в термодинамическом равновесии) приведено в тепловой контакт с другим телом, имеющим заданную температуру, увеличение энтропии первого тела не может быть меньше (алгебраически), чем потерянная вторым телом теплота, деленная на его температуру. Если $W$ незначительно, мы можем написать

$$\bar{\eta}_1'' + \frac{\bar{\varepsilon}_1''}{\Theta_2} \leqslant \bar{\eta}_1' + \frac{\bar{\varepsilon}_1'}{\Theta_2}. \tag{472}$$

Далее, по теореме III главы XI величина

$$\bar{\eta}_1 + \frac{\bar{\varepsilon}_1}{\Theta_2} \tag{473}$$

имеет минимальное значение, когда ансамбль, к которому относится $\bar{\eta}_1$ и $\bar{\varepsilon}_1$, распределен канонически с модулем $\Theta_2$. Если ансамбль имел первоначально это распределение, то знак $<$ в (472) должен быть исключен. В самом деле, в этом случае нетрудно показать, что предыдущие формулы, на которых основана формула (472), должны все иметь знак $=$. Но если оба ансамбля первоначально не распределены канонически с одним и тем же модулем, то формулы показывают, что величина (473) может быть уменьшена приведением ансамбля, к которому относятся $\varepsilon_1$ и $\eta_1$, в связь с другим ансамблем, распределенным канонически с модулем $\Theta_2$, и, следовательно, повторными операциями этого типа ансамбль, первоначальное распределение которого было совершенно произвольным, может быть приближенно приведен в состоя-

ние канонического распределения с модулем $\Theta_2$. Мы можем сравнить это положение с термодинамическим принципом, согласно которому, тело, начальное тепловое состояние которого вполне произвольно, может быть приближенно приведено в состояние теплового равновесия с любой заданной температурой посредством повторного приведения его в контакт с другими телами этой температуры.

Предположим теперь, что мы имеем некоторое число ансамблей $E_0$, $E_1$, $E_2$, ..., распределенных канонически с соответствующими модулями $\Theta_0$, $\Theta_1$, $\Theta_2$, ... Пусть в результате изменения внешних координат ансамбля $E_0$ он приведен в связь с $E_1$, и затем связь прервана. Пусть затем он приводится в связь с $E_2$ и пусть затем эта связь также прерывается. Пусть этот процесс применяется последовательно ко всем остающимся ансамблям. Мы не делаем предположения, как в некоторых предыдущих случаях, что работа, связанная с изменением внешних координат, является величиной, которой можно пренебречь. Напротив, мы хотим рассмотреть в особенности тот случай, в котором она велика. Предположим, что в конечном состоянии ансамбля $E_0$ внешние координаты возвращены к своим начальным значениям и что средняя энергия $\bar{\varepsilon}_0$ та же, что и вначале.

Пользуясь нашими обычными обозначениями и употребляя простые и двойные штрихи для того, чтобы различить начальные и конечные значения, мы получим повторным применением принципа, выраженного (463),

$$\bar{\eta}_0' + \bar{\eta}_1' + \bar{\eta}_2' + \ldots \geqslant \bar{\eta}_0'' + \bar{\eta}_1'' + \bar{\eta}_2'' + \ldots \tag{474}$$

Но по теореме III главы XI

$$\bar{\eta}_0'' + \frac{\bar{\varepsilon}_0''}{\Theta_0} \geqslant \bar{\eta}_0' + \frac{\bar{\varepsilon}_0'}{\Theta_0}, \tag{475}$$

$$\bar{\eta}_1'' + \frac{\bar{\varepsilon}_1''}{\Theta_1} \geqslant \bar{\eta}_1' + \frac{\bar{\varepsilon}_1'}{\Theta_1}, \tag{476}$$

$$\bar{\eta}_2'' + \frac{\bar{\varepsilon}_2''}{\Theta_2} \geqslant \bar{\eta}_2' + \frac{\bar{\varepsilon}_2'}{\Theta_2}, \tag{477}$$

. . . . . .

Отсюда

$$\frac{\bar{\varepsilon}_0''}{\Theta_0} + \frac{\bar{\varepsilon}_1''}{\Theta_1} + \frac{\bar{\varepsilon}_2''}{\Theta_2} + \ldots \geqslant \frac{\bar{\varepsilon}_0'}{\Theta_0} + \frac{\bar{\varepsilon}_1'}{\Theta_1} + \frac{\bar{\varepsilon}_2'}{\Theta_2} + \ldots \tag{478}$$

или, так как

$$\varepsilon_0' = \bar{\varepsilon}_0'',$$

то

$$0 \geqslant \frac{\bar{\varepsilon}_1' - \bar{\varepsilon}_1''}{\Theta_1} + \frac{\bar{\varepsilon}_2' - \bar{\varepsilon}_2''}{\Theta_2} + \ldots, \tag{479}$$

Обозначим через $\overline{W}$ среднюю работу, произведенную над телами, представленными внешними координатами; мы имеем

$$\bar{\varepsilon}_1' - \bar{\varepsilon}_1'' + \bar{\varepsilon}_2' - \bar{\varepsilon}_2'' + \ldots = \overline{W}. \tag{480}$$

Если $E_0$, $E_1$ и $E_2$ — единственные имеющиеся ансамбли, то мы имеем

$$W \leqslant \frac{\theta_1 - \theta_2}{\theta_1} (\bar{\varepsilon}_1' - \bar{\varepsilon}_1''). \tag{481}$$

Заметим, что соотношения между $\overline{W}$, $\bar{\varepsilon}_1' - \bar{\varepsilon}_1''$, $\bar{\varepsilon}_2' - \bar{\varepsilon}_2''$, ... и $\theta_1$, $\theta_2$, ... в точности совпадают с теми, которые связывают в цикле Карно полученную работу, энергию, потерянную телами, служащими в качестве нагревателей или охладителей, и их начальные температуры.

От читателя не ускользнет, что хотя, с одной стороны, реальное выполнение описанных здесь операций находится совершенно вне наших возможностей благодаря невозможности иметь дело с огромным числом систем, являющихся предметом нашего рассмотрения, все же, с другой стороны, описанные операции являются наиболее простым и точным способом описания того, с чем в действительности нам приходится иметь дело в наших простейших термодинамических опытах. Состояния тел, с которыми мы имеем дело, конечно, нам неизвестны точно. То, что мы знаем о каком-либо теле, можно, вообще говоря, описать наиболее точным и простым образом, сказав, что оно выбрано наудачу из большего числа (ансамбля) тел, которые описаны полностью. Если мы приведем это тело в связь с другим телом, относительно которого мы имеем подобным же образом ограниченные сведения, то состояние обоих тел опишется надлежащим образом как состояние пары тел, взятой из большого числа (ансамбля) пар, которые образованы комбинированием каждого тела первого ансамбля с каждым телом второго.

Далее, когда мы приводим одно тело в тепловой контакт с другим, например, в цикле Карно, когда мы приводим массу жидкости в тепловой контакт с каким-либо другим телом, от которого она должна получить теплоту, мы можем осуществить это посредством движения сосуда, содержащего жидкость. Это движение математически выражается изменением координат, определяющих положение сосуда. Мы позволим себе допустить для целей теоретического исследования, что стенки этого сосуда не в состоянии поглощать теплоту из жидкости. Хотя мы и исключаем тот вид взаимодействия между жидкостью и содержащим ее сосудом, который мы называем термическим, мы, однако, допускаем взаимодействие, которое мы называем работой в более узком смысле и которое имеет место, когда

объем жидкости изменяется в результате движения поршня. Это согласуется с нашим предположением относительно внешних координат, которые мы можем изменять любым произвольным образом и которые в этом отношении совершенно отличны от координат второго ансамбля, который мы приводим в связь с первым.

Когда теплота в каком-либо термодинамическом опыте обменивается между жидкостью, составляющей главный предмет нашего рассмотрения, и каким-либо другим телом, она в действительности поглощается и отдается также стенками сосуда, содержащими, таким образом, переменное ее количество. Это, однако, является нарушающим обстоятельством, которое, впрочем, мы полагаем каким-либо путем сведенным до пренебрежимой величины и которым при теоретическом исследовании мы и действительно пренебрегаем. В нашем случае мы предполагаем стенки не способными поглощать энергию иначе, как при движении внешних координат, но такими, что они позволяют системам, которые они содержат, действовать непосредственно одна на другую. Свойства этого рода математически выражаются предположением, что вблизи некоторой поверхности, положение которой определяется некоторыми (внешними) координатами, частицы, относящиеся к исследуемой системе, испытывают отталкивание от поверхности, столь быстро возрастающее с приближением к ней, что для переноса их сквозь эту поверхность потребовалась бы бесконечно большая затрата энергии. Очевидно, что две системы могут быть разделены поверхностью или поверхностями, действующими с надлежащими силами, и все же приближаться друг к другу настолько, чтобы оказалось возможным механическое воздействие одной на другую.

ГЛАВА XIV

# ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ АНАЛОГИЙ

Если мы желаем найти в рациональной механике априорное обоснование термодинамических принципов, мы должны искать механические определения температуры и энтропии. Определенные таким образом величины должны удовлетворять (при условиях и с ограничениями, которые опять-таки должны быть выражены на языке механики) дифференциальному уравнению

$$d\varepsilon = T d\eta - A_1 da_1 - A_2 da_2 - \ldots, \qquad (482)$$

где $\varepsilon$, $T$ и $\eta$ обозначают энергию, температуру и энтропию рассматриваемой системы, а $A_1 da_1$, $A_2 da_2$, ... — механическую работу (в более узком смысле, в котором этот термин употребляется в термодинамике, т. е. исключая тепловое взаимодействие), производимую над внешними телами.

При этом предполагается, что мы можем отличить в механических выражениях тепловое действие одной системы на другую от действия, которое мы называем механическим в более узком смысле, если и не во всех случаях, в которых они выступают вместе, то по крайней мере настолько, чтобы отличить случай теплового взаимодействия от случаев механического взаимодействия.

Подобное дифференциальное уравнение предполагает, сверх того, существование конечного уравнения между $\varepsilon$, $\eta$ и $a_1$, $a_2$, ..., рассматриваемого как основное для тех свойств системы, которые мы называем термодинамическими или которые могут быть названы так по аналогии. Это основное термодинамическое уравнение определяется основным механическим уравнением, выражающим энергию системы в виде функции ее импульсов и координат, вместе с теми внешними координатами $a_1$, $a_2$, ...., которые фигурируют в дифференциальном выражении работы, производимой над внешними телами. Мы должны найти математические операции, посредством которых основное термодинамичекое уравнение, представляющее собой обычно уравнение с небольшим числом пере-

менных, выводится из основного механического уравнения, которое, в случае природных тел, является уравнением с огромным числом переменных.

Мы должны также сформулировать на языке механики и доказать то, что мы называем тенденцией теплоты переходить от систем с более высокой температурой к системам с более низкой, и показать, что эта тенденция исчезает для систем с одинаковой температурой.

По крайней мере, мы должны показать при помощи априорного рассуждения, что для таких систем, как материальные тела, встречающиеся нам в природе, эти соотношения выполняются с таким приближением, что являются практически справедливыми с точки зрения человеческих возможностей*) наблюдения. В самом деле, это — все, что в действительности необходимо для того, чтобы установить термодинамическую науку на априорном основании. Тем не менее, мы, естественно, будем желать найти точное выражение тех принципов, приближенным выражением которых являются законы термодинамики. Достаточно очень краткого изучения статистических свойств консервативных систем с конечным числом степеней свободы, чтобы более или менее ясно показать, что общие законы термодинамики являются пределом, к которому приближаются точные законы таких систем, когда число их степеней свободы неограниченно возрастает. И задача нахождения точных соотношений, в отличие от приближенных, для систем с большим числом степеней свободы практически одинакова с задачей нахождения соотношений, справедливых для любого числа степеней свободы, в отличие от соотношений, установленных на эмпирическом основании для систем с большим числом степеней свободы.

Формулировка и доказательство этих точных законов для систем с любым конечным числом степеней свободы являлись главным предметом предыдущих рассуждений. Однако, необходимо ясно указать, что хотя результаты, полученные для огромного числа степеней свободы, заметно совпадают с общими законами термодинамики, все же, каким бы интересным и значительным ни было это совпадение, мы еще далеки от объяснения явлений природы по отношению к этим законам. Ибо, по сравнению с природой, рассматривавшиеся нами системы являются идеально простыми. Хотя единственное наше допущение заключается в том, что мы рассматриваем консервативные системы с конечным числом степеней свободы, уже это допущение представляется слишком далеко идущим, поскольку дело касается природных тел. Явления лучистой теплоты,

*) У Гиббса: «faculties». (*Прим. пер.*)

которые, конечно, не должны быть опущены ни в одной законченной термодинамической системе, и электрические явления, связанные с соединением атомов, повидимому, указывают, что гипотеза систем с конечным числом степеней свободы недостаточна для объяснения свойств тел.

Результаты подобных допущений также не совпадают с опытом в каждой детали. Мы должны были бы ожидать, например, что двуатомный газ, поскольку его можно рассматривать независимо от явлений излучения или каких-либо других электрических проявлений, обладает шестью степенями свободы на каждую молекулу. Однако, поведение подобного газа указывает, повидимому, не больше чем на пять.

Однако, хотя эти давно признанные физиками*) затруднения, повидимому, при современном состоянии науки препятствуют сколько-нибудь удовлетворительному объяснению термодинамических явлений в том виде, как они представляются нам природой, все же идеальный случай систем с конечным числом степеней свободы остается предметом, отнюдь не лишенным теоретического интереса и могущим служить указателем пути к разрешению гораздо более сложных проблем, представляемых нам природой. И если изучение статистических свойств подобных систем дает нам точное выражение законов, принимающих в предельном случае вид уже установленных законов термодинамики, то интерес его от этого только увеличивается.

Выше мы определили величину, которую мы назвали *модулем* $\Theta$ ансамбля систем, канонически распределенных по фазам, и величину, которую мы назвали *показателем вероятности* $\eta$ какой-либо фазы подобного ансамбля. Мы показали, что между модулем $\Theta$, внешними координатами $a_1, a_2, \ldots$, средними по ансамблю значениями энергии $\varepsilon$, показателя вероятности $\eta$ и внешних сил $A_1, A_2$, развиваемых системами, существует следующее дифференциальное уравнение:

$$d\bar{\varepsilon} = \Theta d\bar{\eta} - \bar{A}_1 da_1 - \bar{A}_2 da_2 - \ldots \qquad (483)$$

Это уравнение, если мы отвлечемся от знака усреднения, тождественно по форме с термодинамическим уравнением (482), причем модуль $\Theta$ соответствует температуре, а показатель вероятности фазы, взятый с обратным знаком, — энтропии**).

Мы показали также, что средний квадрат флюктуации $\varepsilon$, т. е. отклонений индивидуальных значений от среднего, имеет, вообще говоря, тот же порядок величины, что и обратная величина числа степеней свободы, и, следовательно, когда

*) См. Boltzmann, Sitzber. d. Wien. Acad., Bd. LXIII, S. 418 (1871).
**) См. главу IV, стр. 53—54.

число степеней свободы очень велико, индивидуальные значения не отличимы для человеческого наблюдения от средних значений *). В этом случае флюктуации $\eta$ также практически неощутимы. То же самое справедливо относительно флюктуаций внешних сил $A_1$, $A_2$, ..., поскольку эти последние являются результатом флюктуаций энергии, так что когда эти силы существенно определены энергией и внешними координатами и число степеней свободы очень велико, флюктуации их неощутимы.

Математические операции, посредством которых конечное уравнение между $\bar{\varepsilon}$, $\bar{\eta}$ и $a_1$, $a_2$, ... выводится из уравнения, определяющего энергию $\varepsilon$ системы через импульсы $p_1, \ldots, p_n$ и координаты, как внутренние $q_1, \ldots, q_n$, так и внешние $a_1$, $a_2$, ..., указываются уравнением:

$$e^{-\frac{\psi}{\Theta}} = \int_{\text{фазы}}^{\text{все}} \ldots \int e^{-\frac{\varepsilon}{\Theta}} dq_1 \ldots dq_n dp_1 \ldots dp_n, \qquad (484)$$

где

$$\psi = \Theta\bar{\eta} + \bar{\varepsilon}.$$

Мы показали также, что когда системы различных ансамблей приводятся в условия, аналогичные тепловому контакту, результатом в среднем является передача энергии от ансамбля с большим модулем к ансамблю с меньшим **) и что в случае равных модулей мы получаем состояние статистического равновесия в отношении распределения энергии ***).

Мы доказали также предложения, аналогичные термодинамическим теоремам о цикле Карно ****) или о тенденции энтропии к возрастанию *****), в особенности, когда тела различной температуры приводятся в контакт ******).

Таким образом, мы точно определили величины и строго доказали предложения, которые имеют силу для любого числа степеней свободы и которые при чрезвычайно большом числе $n$ степеней свободы будут представляться человеческому восприятию одинаковыми с величинами и предложениями эмпирической термодинамики.

Однако, очевидно, что могут существовать различные величины, определенные для конечных значений $n$ и приближающиеся к одному и тому же пределу при безграничном возрастании $n$, и различные предложения, отно-

*) См. главу VII, стр. 79—82.
**) См. главу XIII, стр. 159.
***) См. главу IV, стр. 44—47.
****) См. главу XIII, стр. 161—162.
*****) См. главу XII, стр. 145—151.
******) См. главу XIII, стр. 160.

сящиеся к конечным значениям $n$ и приближающиеся к одной и той же предельной форме для $n = \infty$. Следовательно, могут существовать и существуют и другие величины, которые могли бы претендовать на то, чтобы быть рассматриваемыми в качестве температуры и энтропии для систем с конечным числом степеней свободы.

Рассмотренные нами определения и предложения относятся, главным образом, к ансамблю систем, который мы назвали каноническим. Этот последний может показаться менее естественным и простым понятием, чем то, что мы назвали микроканоническим ансамблем систем, в котором все системы обладают одинаковой энергией и который во многих случаях представляет собой попросту *временной ансамбль*, или ансамбль фаз, через которые проходит отдельная система с течением времени.

Поэтому представляется желательным найти определения и предложения, относящиеся к этим микроканоническим ансамблям и соответствующие опытным данным термодинамики. Дифференциальное уравнение (418)

$$dz = e^{-\varphi} V d \log V - \overline{A_1}|_\varepsilon da_1 - \overline{A_2}|_\varepsilon da_2 - \ldots, \qquad (485)$$

доказанное в главе X и относящееся к микроканоническому ансамблю, где $\overline{A_1}|_\varepsilon$ обозначает среднее значение $A_1$ в подобном ансамбле, соответствует в точности термодинамическому уравнению, если отвлечься от знака усреднения, примененного к внешним силам. Но так как эти силы не являются полностью определенными энергией и внешними координатами, применение средних значений вполне соответствует предмету и дает наилучший способ получения совершенно определенных величин. Эти средние, будучи взятыми для микроканонического ансамбля, могут представляться с некоторых точек зрения более простыми и естественными понятиями, нежели средние, относящиеся к каноническому ансамблю. Более того, энергия и величина, соответствующие энтропии, не имеют знака усреднения в этом уравнении.

Величина, которая в этом уравнении соответствует энтропии, есть $\log V$, где $V$ определяется, как фазовый объем, в котором энергия меньше некоторого граничного значения $\varepsilon$. Эта величина, конечно, представляет собой более простое понятие, нежели среднее по каноническому ансамблю значение показателя вероятности фазы. $\log V$ имеет то свойство, что когда он постоянен,

$$dz = -\overline{A_1}|_\varepsilon da_1 - \overline{A_2}|_\varepsilon da_2 + \ldots, \qquad (486)$$

что находится в близком соответствии с тем термодинамическим свойством энтропии, что когда она постоянна

$$d\varepsilon = -A_1 da_1 - A_2 da_2 + \ldots \qquad (487)$$

Величиной, соответствующей температуре в этом уравнении, является $e^{-\varphi}V$ или $\frac{d\varepsilon}{d \log V}$. В каноническом ансамбле среднее значение этой величины равно модулю, как это было показано различными методами в главах IX и X.

В главе X было также показано, что если системы микроканонического ансамбля состоят из частей с отдельными энергиями, среднее значение $e^{-\varphi}V$ для какой-либо части равно ее среднему значению для любой другой части или значению того же выражения, общему для всего ансамбля. Это соответствует в теории тепла теореме, согласно которой в случае теплового равновесия температуры частей тела равны друг другу и температуре всего тела в целом. Поскольку нельзя предполагать, что энергии частей тела остаются абсолютно постоянными, даже в том случае, когда это имеет место по отношению ко всему телу в целом, очевидно, что если мы будем рассматривать температуру как функцию энергии, то для получения совершенно определенного значения, соответствующего понятию температуры, необходимо применить усреднение, или нахождение вероятных значений, или какой-либо другой статистический процесс к отдельным частям.

В этом отношении достойно упоминания, что среднее как по микроканоническому, так и по каноническому ансамблю значение кинетической энергии, разделенное на половину числа степеней свободы, равно $e^{-\varphi}V$, или среднему значению этого выражения, и что это истинно не только по отношению ко всей системе, распределенной микроканонически или канонически, но также для любой ее части, несмотря на то, что соответствующая теорема о температуре едва ли принадлежит эмпирической термодинамике, поскольку ни (внутренняя) кинетическая энергия тела, ни число его степеней свободы сразу не являются непосредственно доступными нашему восприятию, и мы встречаемся с серьезнейшими затруднениями при попытке применить эту теорему к теории газов, за исключением простейшего случая — именно, случая газов, известных как одноатомные.

Однако, соответствие между $e^{-\varphi}V$ или $\frac{d\varepsilon}{d \log V}$ и температурой — несовершенное. Если две изолированные системы имеют такие энергии, что

$$\frac{d\varepsilon_1}{d \log V_1} = \frac{d\varepsilon_2}{d \log V_2},$$

и обе системы комбинируются в третью систему с энергией

$$\varepsilon_{12} = \varepsilon_1 + \varepsilon_2,$$

то мы, вообще говоря, не будем иметь

$$\frac{d\varepsilon_{12}}{d \log V_{12}} = \frac{d\varepsilon_1}{d \log V_1} = \frac{d\varepsilon_2}{d \log V_2},$$

как этого требовала бы аналогия с температурой. В самом деле, мы видели, что

$$\frac{d\varepsilon_{12}}{d \log V_{12}} = \overline{\frac{d\varepsilon_1}{d \log V_1}}\Big|_{\varepsilon_{12}} = \overline{\frac{d\varepsilon_2}{d \log V_2}}\Big|_{\varepsilon_{12}},$$

где второй и третий члены уравнения означают средние значения по ансамблю, в котором комбинированная система микроканонически распределена по фазам. Допустим, что две начальные системы тождественны по своей природе. Тогда

$$\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = \overline{\varepsilon_1}\Big|_{\varepsilon_{12}} = \overline{\varepsilon_2}\Big|_{\varepsilon_{12}}.$$

Рассматриваемое уравнение требует, чтобы

$$\frac{d\varepsilon_1}{d \log V_1} = \overline{\frac{d\varepsilon_1}{d \log V_1}}\Big|_{\varepsilon_{12}},$$

т. е. чтобы мы получили одинаковый результат независимо от того, берем ли мы значение $\frac{d\varepsilon_1}{d \log V_1}$, определенное для среднего значения $\varepsilon_1$ по ансамблю, или же среднее значение $\overline{\frac{d\varepsilon_1}{d \log V_1}}$. Это будет иметь место в случае, когда $\frac{d\varepsilon_1}{d \log V_1}$ является линейной функцией $\varepsilon_1$. Очевидно, что это не есть наиболее общий случай. Следовательно, рассматриваемое уравнение не может быть верным в общем случае. Оно, однако, справедливо в некоторых очень важных частных случаях, например, когда энергия является квадратичной функцией $p$ и $q$ или только $p$*). Если уравнение применимо, то случай аналогичен термодинамическому случаю тел, удельная теплоемкость которых постоянна при постоянном объеме.

Другой величиной, тесно связанной с температурой, является $\frac{d\gamma}{d\varepsilon}$. В главе IX было показано, что если $n > 2$, то среднее значение $\frac{d\gamma}{d\varepsilon}$ по каноническому ансамблю равно $\frac{1}{\Theta}$, и

*) Этот последний случай является важным благодаря его связи с теорией газов, хотя, строго говоря, его следует рассматривать как некоторый предел возможных случаев, а не как случай, возможный сам по себе.

что наиболее часто встречающееся значение энергии в ансамбле — это то, для которого $\frac{d\varphi}{d\varepsilon} = \frac{1}{\Theta}$. Первое из этих свойств можно сравнить со свойством величины $\frac{d\varepsilon}{d\log V}$, которая, как мы видели, имеет в каноническом ансамбле среднее значение $\Theta$, без ограничения в отношении числа степеней свободы.

Точно так же для микроканонических ансамблей $\frac{d\varphi}{d\varepsilon}$ имеет свойства, подобные упомянутым для $\frac{d\varepsilon}{d\log V}$. Таким образом, если система, микроканонически распределенная по фазам, состоит из двух частей, со своей энергией, и более чем с двумя степенями свободы каждая, то средние значения $\frac{d\varphi}{d\varepsilon}$ для обеих частей ансамбля равны друг другу и равны значению того же выражения для всего ансамбля. В наших обычных обозначениях

$$\overline{\left.\frac{d\varphi}{d\varepsilon_1}\right|_{\varepsilon_{12}}} = \overline{\left.\frac{d\varphi_2}{d\varepsilon_2}\right|_{\varepsilon_{12}}} = \frac{d\varphi_{12}}{d\varepsilon_{12}},$$

если $n_1 > 2$ и $n_2 > 2$.

Эта аналогия с температурой характеризуется той же неполнотой, что и отмеченная нами для $\frac{d\varepsilon}{d\log V}$; именно, если две системы имеют такие энергии $\varepsilon_1$ и $\varepsilon_2$, что

$$\frac{d\varphi_1}{d\varepsilon_1} = \frac{d\varphi_2}{d\varepsilon_2},$$

и они комбинируются в третью систему с энергией

$$\varepsilon_{12} = \varepsilon_1 + \varepsilon_2,$$

то мы, вообще говоря, не имеем

$$\frac{d\varphi_{12}}{d\varepsilon_{12}} = \frac{d\varphi_1}{d\varepsilon_1} = \frac{d\varphi_2}{d\varepsilon_2}.$$

Так, если энергия является квадратичной функцией $p$ и $q$, то*)

$$\frac{d\varphi_1}{d\varepsilon_1} = \frac{n_1 - 1}{\varepsilon_1}, \quad \frac{d\varphi_2}{d\varepsilon_2} = \frac{n_2 - 1}{\varepsilon_2},$$
$$\frac{d\varphi_{12}}{d\varepsilon_{12}} = \frac{n_{12} - 1}{\varepsilon_{12}} = \frac{n_1 + n_2 - 1}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2},$$

*) См. примечание на стр. 98. Мы приняли здесь наименьшее значение энергии, совместимое со значениями внешних координат, равным нулю, а не $\varepsilon_a$, что, очевидно, допустимо, если внешние координаты предполагаются неизменными.

где $n_1$, $n_2$, $n_{12}$ — числа степеней свободы отдельных и комбинированной систем. Но

$$\frac{d\varphi_1}{d\varepsilon_1} = \frac{d\varphi_2}{d\varepsilon_2} = \frac{n_1 + n_2 - 2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}.$$

Если энергия является квадратичной функцией только $p$, то все останется попрежнему, за исключением того, что мы будем иметь $\frac{1}{2} n_1$, $\frac{1}{2} n_2$, $\frac{1}{2} n_{12}$ вместо $n_1$, $n_2$, $n_{12}$. В этих частных случаях аналогия между $\frac{d\varepsilon}{d \log V}$ и температурой будет полной, как уже было отмечено выше. Мы будем иметь

$$\frac{d\varepsilon_1}{d \log V_1} = \frac{\varepsilon_1}{n_1}, \quad \frac{d\varepsilon_2}{d \log V_2} = \frac{\varepsilon_2}{n_2},$$

$$\frac{d\varepsilon_{12}}{d \log V_{12}} = \frac{\varepsilon_{12}}{n_{12}} = \frac{d\varepsilon_1}{d \log V_1} = \frac{d\varepsilon_2}{d \log V_2},$$

если энергия является квадратичной функцией $p$ и $q$, и подобные же уравнения с $\frac{1}{2} n_1$, $\frac{1}{2} n_2$, $\frac{1}{2} n_{12}$ вместо $n_1$, $n_2$, $n_{12}$, если энергия является квадратичной функцией только $p$.

Более характерными для $\frac{d\varphi}{d\varepsilon}$ являются свойства, относящиеся к наиболее вероятным значениям энергии. Если система, содержащая две части с отдельными энергиями и более чем с двумя степенями свободы каждая, микроканонически распределена по фазам, наиболее вероятное разделение энергии на части в системе, произвольно выбранной из ансамбля, удовлетворяет уравнению

$$\frac{d\varphi_1}{d\varepsilon_1} = \frac{d\varphi_2}{d\varepsilon_2}, \tag{488}$$

которое соответствует термодинамической теореме, согласно которой распределение энергии между частями системы в случае теплового равновесия таково, что температуры частей равны друг другу.

Для доказательства этой теоремы мы заметим, что та доля общего числа систем, для которой энергия одной из частей системы $\varepsilon_1$ лежит между границами $\varepsilon_1'$ и $\varepsilon_2''$, выражается в виде

$$e^{-\varphi_{12}} \int_{\varepsilon_1'}^{\varepsilon_1''} e^{\varphi_1 + \varphi_2} d\varepsilon_1,$$

где переменные связаны уравнением

$$\varepsilon_1 + \varepsilon_2 = \text{const.} = \varepsilon_{12}.$$

Наибольшее значение этого выражения для постоянной, бесконечно малой величины разности $\varepsilon_1'' - \varepsilon_1'$ определяет значение $\varepsilon_1$, которое мы можем назвать ее наиболее вероятным значением. Оно зависит от наибольшего возможного значения $\varphi_1 + \varphi_2$. Далее, если $n_1 > 2$ и $n_2 > 2$, мы получим $\varphi_1 = -\infty$ для наименьшего возможного значения $\varepsilon_1$ и $\varphi_2 = -\infty$ для наименьшего возможного значения $\varepsilon_2$. Между этими пределами $\varphi_1$ и $\varphi_2$ будут конечны и непрерывны. Поэтому $\varphi_1 + \varphi_2$ будет иметь максимум, удовлетворяющий уравнению (488).

Но если $n_1 \leqslant 2$ или $n_2 \leqslant 2$, то $\frac{d\varphi_1}{d\varepsilon_1}$ или $\frac{d\varphi_2}{d\varepsilon_2}$ могут быть отрицательными или равными нулю для всех значений $\varepsilon_1$ или $\varepsilon_2$ и едва ли могут быть рассматриваемы как обладающие свойствами, аналогичными температуре.

Следует также заметить, что если система, микроканонически распределенная по фазам, имеет три части с отдельными энергиями и более чем с двумя степенями свободы каждая, то наиболее вероятное разделение энергии между этими частями удовлетворяет уравнению

$$\frac{d\varphi_1}{d\varepsilon_1} = \frac{d\varphi_2}{d\varepsilon_2} = \frac{d\varphi_3}{d\varepsilon_3}.$$

Иными словами, это уравнение дает наиболее вероятный ряд значений $\varepsilon_1$, $\varepsilon_2$ и $\varepsilon_3$. Однако, оно не дает наиболее вероятных значений $\varepsilon_1$ или $\varepsilon_2$ или $\varepsilon_3$. Таким образом, если энергии являются квадратичными функциями $p$ и $q$, то наиболее вероятное разделение энергии дается уравнением

$$\frac{n_1 - 1}{\varepsilon_1} = \frac{n_2 - 1}{\varepsilon_2} = \frac{n_3 - 1}{\varepsilon_3}.$$

Но наиболее вероятное значение $\varepsilon_1$ дается выражением

$$\frac{n_1 - 1}{\varepsilon_1} = \frac{n_2 + n_3 - 1}{\varepsilon_2 + \varepsilon_3},$$

тогда как предыдущие уравнения дают

$$\frac{n_1 - 1}{\varepsilon_1} = \frac{n_2 + n_3 - 2}{\varepsilon_2 + \varepsilon_3}.$$

Эти различия исчезают для весьма больших значений $n_1$, $n_2$, $n_3$. Для небольших значений этих чисел они важны. Подобные факты, повидимому, указывают, что рассмотрение наиболее вероятного разделения энергии между частями системы не предоставляет удобного основания для изучения термодинамических аналогий в случае систем с небольшим числом степеней свободы. Тот факт, что определенное подразделение энергии является наиболее вероятным, во всяком случае не

имеет особого физического значения, если только ансамбль возможных подразделений не сгруппирован настолько компактно, что наиболее вероятное подразделение вполне может представлять весь ансамбль. В общем случае это имеет место с очень большим приближением, когда $n$ чрезвычайно велико. Это совершенно не имеет места, когда $n$ мало.

Если мы рассматриваем $\frac{d\varphi}{d\varepsilon}$, как соответствующую обратной величине температуры, или, другими словами, $\frac{d\varepsilon}{d\varphi}$, как соответствующую температуре, то $\varphi$ будет соответствовать энтропии. Последняя была определена как $\log \frac{dV}{d\varepsilon}$. В рассуждениях, на которых основано ее определение, она поэтому весьма подобна $\log V$. Мы видели, что $\frac{d\varphi}{d \log V}$ приближается к значению 1, когда $n$ очень велико *).

Чтобы образовать по образцу термодинамического уравнения (482) дифференциальное уравнение, в котором $\frac{d\varepsilon}{d\varphi}$ займет место температуры и $\varphi$ — место энтропии, мы можем написать

$$d\varepsilon = \left(\frac{d\varepsilon}{d\varphi}\right)_a d\varphi + \left(\frac{d\varepsilon}{da_1}\right)_{\varphi, a} da_1 + \left(\frac{d\varepsilon}{da_2}\right)_{\varphi, a} da_2 + \ldots \quad (489)$$

или

$$d\varphi = \frac{d\varphi}{d\varepsilon} d\varepsilon + \frac{\partial \varphi}{\partial a_1} da_1 + \frac{\partial \varphi}{\partial a_2} da_2 + \ldots \quad (490)$$

В последнем уравнении, в точности соответствующем уравнению (482), разрешенному относительно $d\eta$, мы видели, что средние значения производных в каноническом ансамбле равны $\frac{1}{\Theta}$ и средним $\frac{A_1}{\Theta}$, $\frac{A_2}{\Theta}$, . . . **). Мы видели также, что $\frac{d\varepsilon}{d\varphi}$ $\left(\text{или } \frac{d\varphi}{d\varepsilon}\right)$ имеет связь с наиболее вероятными значениями энергии в частях микроканонического ансамбля. Что $\left(\frac{d\varepsilon}{da_1}\right)_{\varphi, a}$, $\left(\frac{d\varepsilon}{da_2}\right)_{\varphi, a}$, . . . имеют до некоторой степени аналогичные свойства, можно показать следующим образом.

В физическом опыте для измерения какой-либо силы мы уравновешиваем ее другой силой. Если мы спросим, какая сила, стремящаяся увеличить или умеяьшить $a_1$, уравновесила бы действие систем, то мы найдем, что такая сила должна

*) См. главу X, стр. 123—124.
**) См. главу IX, уравнения (321), (327).

изменяться вместе с различными системами. Но мы можем также спросить, какова определенная сила, которая бы сделала данное значение $a_1$ наиболее вероятным, и мы найдем, что при некоторых условиях $\left(\frac{d\varepsilon}{da_1}\right)_{\varphi, a}$ представляет такую силу.

Чтобы сделать задачу определенной, рассмотрим систему, состоящую из первоначальной системы, вместе с другой системой, имеющей координаты $a_1, a_2, \ldots$ и силы $A_1', A_2', \ldots$, стремящиеся увеличить эти координаты. Эти силы добавляются к силам $A_1, A_2, \ldots$, действующим со стороны первоначальной системы, и могут быть выведены из силовой функции $-\varepsilon_q'$ посредством уравнений

$$A_1' = -\frac{\partial \varepsilon_q'}{\partial a_1}, \quad A_2' = -\frac{\partial \varepsilon_q'}{\partial a_2} \ldots$$

Для энергии всей системы мы можем написать

$$E = \varepsilon + \varepsilon_q' + \frac{1}{2} m_1 \dot{a}_1^2 + \frac{1}{2} m_2 \dot{a}_2^2 + \ldots,$$

а для фазового объема всей системы внутри любых границ

$$\int \ldots \int dp_1 \ldots dq_n \, da_1 m_1 \, d\dot{a}_1 \, da_2 m_2 \, d\dot{a}_2 \ldots,$$

или

$$\int \ldots \int e^{\varphi} d\varepsilon \, da_1 m_1 \, d\dot{a}_1 \, da_2 m_2 d\dot{a}_3 \ldots,$$

или, наконец,

$$\int \ldots \int e^{\varphi} dE \, da_1 m_1 \, d\dot{a}_1 \, da_2 m_2 \, d\dot{a}_2 \ldots,$$

поскольку $d\varepsilon = dE$, когда $a_1, \dot{a}_1, a_2, \dot{a}_2, \ldots$, постоянны. Если границы заданы выражениями $E$ и $E + dE$, $a_1$ и $a_1 + da_1$, $\dot{a}_1$ и $\dot{a}_1 + d\dot{a}_1, \ldots$, то интеграл сводится к

$$e^{\varphi} dE \, da_1 m_1 \, d\dot{a}_1 \, da_2 m_2 \, d\dot{a}_2 \ldots$$

Значения $a_1, \dot{a}_1, a_2, \dot{a}_2, \ldots$, придающие этому выражению максимальное значение при постоянных значениях энергии полной системы и дифференциалов $dE, da_1, d\dot{a}_1, \ldots$, можно назвать наиболее вероятными значениями $a_1, \dot{a}_1, a_2, \dot{a}_2, \ldots$ в ансамбле, в котором полная система распределена микроканонически. Для определения этих значений имеем

$$de^{\varphi} = 0,$$

тогда как

$$d\left(\varepsilon+\varepsilon_q'+\frac{1}{2}\,m_1\dot{a}_1^2+\frac{1}{2}\,m_2\dot{a}_2^2+\ldots\right)=0.$$

Иначе

$$d\varphi=0,$$

тогда как

$$\left(\frac{d\varepsilon}{d\varphi}\right)_a d\varphi+\left(\frac{d\varepsilon}{da_1}\right)_{\varphi,\,a} da_1-A_1' da_1+\ldots+m_1\dot{a}_1\,d\dot{a}_1+\ldots=0.$$

Это требует, чтобы

$$\dot{a}_1=0,\quad \dot{a}_2=0,\ \ldots,$$

и

$$\left(\frac{d\varepsilon}{da_1}\right)_{\varphi,\,a}=A_1',\quad \left(\frac{d\varepsilon}{da_2}\right)_{\varphi,\,a}=A_2'\ \text{и т. д.}$$

Отсюда видно, что для любых заданных значений $E$, $a_1$, $a_2$, ... $\left(\frac{d\varepsilon}{da_1}\right)_{\varphi,\,a}$, $\left(\frac{d\varepsilon}{da_2}\right)_{\varphi,\,a}$, ... представляют силы (в обобщенном смысле), с которыми должны были бы действовать внешние тела для того, чтобы эти значения $a_1$, $a_2$, ... оказались наиболее вероятными при указанных условиях. Когда различия между внешними силами, с которыми действуют различные системы, незначительны, то $-\left(\frac{d\varepsilon}{da_1}\right)_{\varphi,\,a}$, ... представляют эти силы.

Мы находим наиболее полное соответствие с величинами термодинамического уравнения (482), конечно, в величинах $\varepsilon$, $\Theta$, $\overline{\eta}$, $\overline{A}_1$, $\overline{A}_2$, ..., $a_1$, $a_2$, ..., относящихся к каноническому ансамблю. Однако, само по себе понятие канонического ансамбля может показаться несколько искусственным и едва ли соответствующим естественному изложению предмета; а величины

$$\varepsilon,\quad \frac{d\varepsilon}{d\log V},\quad \log V,\quad \overline{A}_1,\ \ldots\ a_1,\ a_2,\ \ldots$$

или

$$\varepsilon,\quad \frac{d\varepsilon}{d\varphi},\quad \varphi,\quad \left(\frac{d\varepsilon}{da_1}\right)_{\varphi,\,a},\ \ldots,\ a_1,\ a_2,\ \ldots,$$

которые тесно связаны с ансамблями постоянной энергии и со средними и наиболее вероятными значениями в таких ансамблях и большинство которых определяется безотносительно к какому-либо частному ансамблю, могут показаться наиболее естественными аналогами термодинамических величин.

В отношении естественности поисков аналогий с термодинамическим поведением тел в канонических или микрокано-

нических ансамблях систем многое зависит от того, как мы подойдем к предмету, а в особенности от того, будем ли мы рассматривать энергию или температуру как независимое переменное.

Весьма естественно принять за независимую переменную скорее энергию, чем температуру, поскольку обычная механика дает нам вполне определенное понятие энергии, в то время как идея чего-то, относящегося к механической системе и соответствующего температуре, представляет собой лишь неясно определенное представление. Но если состояние системы задано ее энергией и внешними координатами, то оно определено лишь неполно, хотя его частичное определение, в пределах его содержания, совершенно ясно. Микроканонически распределенный фазовый ансамбль с заданными значениями энергии и внешних координат будет лучше представлять несовершенно определенную систему, чем любой другой ансамбль или отдельная фаза. Если мы подходим к предмету с этой стороны, то наши теоремы будут естественно относиться к средним значениям или наиболее вероятным значениям в подобных ансамблях.

В этом случае выбор между переменными уравнений (485) или (489) будет частично определяться относительной значимостью, которая приписывается средним и вероятным значениям. Казалось бы, что средние значения являются вообще наиболее важными и что они легче поддаются аналитическим преобразованиям. Это соображение отдает предпочтение системе переменных, в которой аналогом энтропии является $\log V$. Более того, если мы примем в качестве аналога энтропии $\varphi$, то мы будем затруднены необходимостью сделать многочисленные исключения для систем с одной или двумя степенями свободы.

С другой стороны, определение $\varphi$ можно считать немного более простым, чем определение $\log V$, и если наш выбор определяется простотой определения аналогов энтропии и температуры, то казалось бы, что преимущество имеет $\varphi$-система. При определении этих величин мы определяли сначала $V$ и затем выводили из него $e^{\varphi}$ путем дифференцирования. Это придает соотношению между обеими величинами наиболее простую аналитическую форму. Однако, коль скоро дело касается понятий, то может быть более естественно рассматривать $V$, как выведенное из $e^{\varphi}$ интегрированием. Во всяком случае, $e^{\varphi}$ можно определить независимо от $V$ и его определение можно рассматривать, как более простое и не требующее задания нуля, от которого измеряется $V$, что иногда связано с вопросами деликатной природы. В самом деле, величина $e^{\varphi}$ может существовать и тогда, когда определение $V$ становится

для практических целей иллюзорным благодаря тому, что определяющий его интеграл становится бесконечным.

Дело обстоит совершенно иначе, если мы считаем температуру независимой переменной и должны рассматривать систему, как обладающую определенной температурой и определенными значениями внешних координат. Здесь состояние системы также не определено полностью и лучше представляется ансамблем фаз, нежели одной какой-нибудь фазой. Какова же природа ансамбля, наилучшим образом представляющего несовершенно определенное состояние?

Когда мы желаем сообщить телу определенную температуру, мы помещаем его в ванну соответствующей температуры, и когда мы считаем, что то, что мы называем тепловым равновесием, установилось, мы говорим, что тело имеет ту же самую температуру, что и ванна. Возможно, что мы помещаем в ванну второе тело, служащее для сравнения, которое мы называем термометром, и тогда мы говорим, что первое тело, ванна и термометр имеют все одинаковую температуру.

Но при таких обстоятельствах тело, так же как ванна и термометр, даже если все они совершенно изолированы от внешних влияний (что удобно предположить в теоретическом рассуждении), будет непрерывно изменяться по фазе и энергии, так же как и в других отношениях, хотя наши средства наблюдения недостаточно тонки для того, чтобы отметить эти изменения.

Последовательность фаз, которую пробегает полная система с течением времени, может и не определяться полностью энергией, а зависеть, кроме того, от начальной фазы. В подобных случаях ансамбль, полученный микроканоническим распределением полной системы, включающей также все возможные временные ансамбли, комбинированные в пропорции, представляющейся наименее произвольной, лучше представляет влияние ванны, нежели любой отдельный временной ансамбль. В самом деле, отдельный временной ансамбль, если он не является, кроме того, микроканоническим ансамблем, представляет собой слишком плохо определенное понятие, чтобы им можно было пользоваться в общих рассуждениях.

Рассматривая тело, помещенное в ванну, мы обратим потому наше внимание на полученный таким образом микроканонический ансамбль фаз.

Если мы предположим теперь, что количество вещества, образующего ванну, увеличено, то флюктуации энергий тела и термометра, взятых по отдельности в микроканоническом ансамбле, увеличатся, но не безгранично. Флюктуации энергии ванны, рассматриваемые в сравнении с ее полной энер-

гией, неограниченно уменьшаются при возрастании величины ванны и при достаточном увеличении ванны становятся в известном смысле несущественными. Ансамбль фаз тела и термометра приближается к некоторому нормальному состоянию при неограниченном возрастании величины ванны. Это предельное состояние представляет собой, как легко показать, то, что мы описывали как каноническое распределение.

Обозначим через $\varepsilon$ энергию полной системы, состоящей из упомянутого тела, ванны и термометра (если таковой имеется), и предположим сначала, что эта система распределена канонически с модулем $\Theta$. Но, по (205),

$$\overline{(\varepsilon-\bar{\varepsilon})^2}=\Theta^2\frac{d\bar{\varepsilon}}{d\Theta},$$

и, следовательно,

$$\bar{\varepsilon}_p=\frac{n}{2}\Theta,$$

$$\frac{d\bar{\varepsilon}}{d\Theta}=\frac{n}{2}\frac{d\bar{\varepsilon}}{d\bar{\varepsilon}_p}.$$

Если мы обозначим через $\Delta\varepsilon$ флюктуацию среднего квадрата, то получим

$$(\Delta\varepsilon)^2=\overline{(\varepsilon-\bar{\varepsilon})^2}.$$

Если положить

$$\Delta\Theta=\frac{d\Theta}{d\bar{\varepsilon}}\Delta\varepsilon,$$

то $\Delta\Theta$ будет приближенно представлять приращение $\Theta$, которое бы вызвало приращение среднего значения энергии, равное флюктуации ее среднего квадрата. Эти уравнения дают

$$(\Delta\Theta)^2=\frac{2\Theta^2}{n}\frac{d\bar{\varepsilon}_p}{d\varepsilon},$$

что показывает, что мы можем неограниченно уменьшать $\Delta\Theta$ путем увеличения ванны.

Далее, наш канонический ансамбль состоит из бесконечного числа микроканонических ансамблей, отличающихся только различными значениями энергии, постоянными для каждого. Если мы рассмотрим по отдельности фазы первого тела, встречающиеся в каноническом ансамбле полной системы, то увидим, что эти фазы образуют канонический ансамбль того же самого модуля. Этот канонический ансамбль фаз первого тела состоит из частей, принадлежащих различным микроканоническим ансамблям, на которые подразделяется канонический ансамбль полной системы.

Представим себе теперь, что модуль главного канонического ансамбля увеличивается на $2\Delta\Theta$, а его средняя энергия — на $2\Delta\varepsilon$. Модуль канонического ансамбля фаз первого тела, рассматриваемый отдельно, возрастает на $2\Delta\varepsilon$. Мы можем считать, что энергия каждого из бесконечного числа микроканонических ансамблей, на которое мы подразделили главный канонический ансамбль, увеличивается на $2\Delta\varepsilon$. Посмотрим теперь, как реагируют на это ансамбли фаз первого тела, содержащиеся в этих микроканонических ансамблях. Мы можем допустить, что все они будут реагировать примерно одинаковым образом, поскольку все различия, которые должны быть приняты в расчет, могут считаться малыми. Следовательно, канонический ансамбль, созданный всеми ими, взятыми вместе, будет реагировать точно так же. Но мы знаем, как он реагирует, именно, увеличением модуля на $2\Delta\Theta$, величину, которая исчезает при неограниченном возрастании величины ванны.

Поэтому, в случае бесконечно большой ванны увеличение энергии одного из микроканонических ансамблей на $2\Delta\varepsilon$ оказывает исчезающее воздействие на распределение энергии по фазам первого содержащегося в ней тела. Но $2\Delta\varepsilon$ больше средней разности энергии между микроканоническими ансамблями. Распределение по энергии этих фаз, следовательно, одинаково в различных микроканонических ансамблях и должно потому быть каноническим, так же как и распределение ансамбля, который они образуют, будучи взятыми вместе*).

Вывод может быть высказан в качестве общей теоремы следующими словами: если система с большим числом степеней свободы микроканонически распределена по фазам, то любая очень малая ее часть может рассматриваться как канонически распределенная**).

Отсюда следует, что, повидимому, канонический ансамбль фаз наилучшим образом представляет (с точностью, необходимой для строгого математического рассуждения) понятие тела данной температуры, если мы мыслим температуру как состояние, вызванное процессами, подобными действительно

*) Для того, чтобы оценить вышеприведенные рассуждения, нужно понять, что различия энергии, встречающиеся в каноническом ансамбле фаз первого тела, не рассматриваются здесь как исчезающие величины. Для уточнения этих представлений мы должны вообразить, что обладаем достаточной тонкостью восприятия, чтобы эти различия казались нам большими. При этом различие между той частью этих фаз, которая принадлежит одному микроканоническому ансамблю всей системы, и той частью, которая принадлежит другому ансамблю, все же окажется незаметным при достаточном возрастании величины ванны.

**) Предполагается—без этого предположения теорема не будет иметь ясного смысла,—что часть рассматриваемого ансамбля может рассматриваться как обладающая своей собственной энергией.

употребляемым в физике для получения данной температуры. Поскольку флюктуации тела возрастают вместе с величиной ванны, мы можем избавиться от всего, что в ансамбле фаз, долженствующем представлять понятие тела данной температуры, является произвольным, сделав ванну бесконечно большой, что и приводит нас к каноническому распределению.

Сравнение температуры и энтропии с их аналогами в статистической механике будет неполным, если мы не рассмотрим их различий в отношении единиц измерения и нулевых точек, а также чисел, применяющихся для их численного представления. Если мы применим понятия статистической механики к телам, подобным тем, которые мы обычно рассматриваем в термодинамике и для которых кинетическая энергия порядка величины единицы энергии, тогда как число степеней свободы огромно, то значения $\Theta$, $\frac{d\varepsilon}{d\log V}$ и $\frac{d\varepsilon}{d\bar{\varphi}}$ будут того же порядка величины, что и $\frac{1}{n}$, а переменная часть $\bar{\eta}$, $\log V$ и $\varphi$ будет того же порядка величины, что $n$ *). Поэтому, если даже эти величины выражают в каком-либо смысле понятия температуры и энтропии, они, тем не менее, не будут измеряться в единицах обычного порядка величины — обстоятельство, которое необходимо иметь в виду при определении того, какие величины можно считать недоступными человеческому наблюдению.

Далее, ничто не мешает нам предполагать, что энергия и время в наших статистических формулах измеряются в единицах, удобных для физических целей. Однако, если эти единицы уже однажды выбраны, то численные значения $\Theta$, $\frac{d\varepsilon}{d\log V}$, $\frac{d\varepsilon}{d\bar{\varphi}}$, $\bar{\eta}$, $\log V$, $\varphi$ являются вполне определенными **), и для сравнения их с температурой и энтропией, численные значения которых зависят от выбора единиц, мы должны умножить все значения $\Theta$, $\frac{d\varepsilon}{d\log V}$, $\frac{d\varepsilon}{d\bar{\varphi}}$ на некоторую постоянную $K$ и разделить все значения $\bar{\eta}$, $\log V$ и $\varphi$ на ту же постоянную. Эта постоянная одинакова для всех тел и зависит только от употребляемых единиц температуры и энергии. Для обычных единиц она того же порядка величины, что и число атомов в обычных телах.

Мы не в состоянии определить численное значение $K$, поскольку оно зависит от числа молекул в телах, с которыми

*) См. уравнения (124), (288), (289) и (314), а также стр. 111.

**) Выбор единицы времени влияет только на три последние величины, в которые он может ввести аддитивные постоянные, исчезающие (вместе с аддитивной постоянной энтропии), когда различия энтропии сравнимы с их статистическими аналогами. См. стр. 41.

мы экспериментируем. Чтобы уточнить наши представления, мы можем, однако, искать выражение этой величины, которое, будучи основано на весьма вероятных предположениях, покажет, как мы должны были бы естественным образом осуществить его вычисление, если бы наши средства наблюдения были достаточно тонки для непосредственного восприятия отдельных молекул.

Если единица массы одноатомного газа содержит $\nu$ атомов и если ее можно рассматривать как систему с $3\nu$ степенями свободы, что, повидимому, имеет место, то для канонического распределения

$$\bar{\varepsilon}_p = \frac{3}{2}\nu\Theta, \quad \frac{d\bar{\varepsilon}_p}{d\Theta} = \frac{3}{2}\nu. \tag{491}$$

Если мы обозначим через $T$ температуру и через $c_v$ — теплоемкость газа при постоянном объеме (или, скорее, предел, к которому стремится эта теплоемкость при неограниченном разрежении), то мы получим

$$\frac{d\bar{\varepsilon}_p}{dT} = c_v, \tag{492}$$

поскольку мы можем считать всю энергию кинетической. Мы можем положить $\varepsilon_p$ в этом уравнении равным $\bar{\varepsilon}_p$ предыдущего уравнения, в котором в действительности отдельные значения, от которых берется среднее, будут казаться человеческому наблюдению идентичными. Это дает

$$\frac{d\Theta}{dT} = \frac{2c_v}{3\nu},$$

откуда

$$\frac{1}{K} = \frac{2c_v}{3\nu}, \tag{493}$$

величина, которую физики признают за постоянную, независимую от природы рассматриваемого одноатомного газа.

Мы можем также выразить значение $K$ в несколько иной форме, которая соответствует косвенному методу, которым физики привыкли определять величину $c_v$. Кинетическая энергия, обусловленная движениями центров масс молекул некоторой массы достаточно разреженного газа, равна, как легко показать,

$$\frac{3}{2}pv,$$

где $p$ и $v$ — давление и объем. Среднее значение той же энергии в каноническом ансамбле подобной массы газа равно

$$\frac{3}{2}\Theta\nu,$$

де $\nu$ обозначает число молекул в газе. Приравнивая друг

другу эти значения, мы имеем

$$pv = \Theta\nu, \tag{494}$$

откуда

$$\frac{1}{K} = \frac{\Theta}{T} = \frac{pv}{\nu T}. \tag{495}$$

Далее, законы Бойля, Шарля и Авогадро могут быть выражены уравнением

$$pv = A\nu T, \tag{496}$$

где $A$ — постоянная, зависящая только от единиц, в которых измеряются энергия и температура. Величина $\frac{1}{K}$, следовательно, может быть названа постоянной закона Бойля, Шарля и Авогадро, выраженного для истинного числа молекул газообразного тела.

Поскольку такие числа нам неизвестны, то более удобно выражать этот закон для относительных величин. Если через $M$ мы обозначим так называемый молекулярный вес газа, т. е. число, взятое из таблицы чисел, пропорциональных весам различных молекул и атомов, причем одна из величин, например, атомный вес водорода, произвольно принята равной единице, то закон Бойля, Шарля и Авогадро можно написать в более удобной форме

$$pv = A'T\frac{m}{M}, \tag{497}$$

где $A'$ — постоянная, а $m$ — вес рассматриваемого газа. Очевидно, что $\frac{1}{K}$ равно произведению постоянной закона, выраженного в этом виде, на истинный вес атома водорода или какого-либо другого атома или молекулы, которому может быть придано значение, равное единице в таблице молекулярных весов.

В следующей главе мы рассмотрим модификации теории равновесия, необходимые, когда количество вещества, содержащегося в системе, должно быть рассматриваемо как переменное, или, если система содержит несколько различных родов вещества, когда количества веществ различного рода в системе должны быть рассматриваемы как независимые переменные. Это даст нам еще одну группу переменных в статистическом уравнении, соответствующих переменным термодинамического уравнения расширенного вида.

ГЛАВА XV

## СИСТЕМЫ, СОСТОЯЩИЕ ИЗ МОЛЕКУЛ

Природа материальных тел такова, что особый интерес представляет динамика систем, состоящих из большого числа совершенно одинаковых частиц, или из большого числа частиц нескольких родов, причем все частицы одного рода вполне подобны друг другу. Мы перейдем поэтому к рассмотрению систем, состоящих из таких частиц, будь они в большом числе или иначе, и особенно к рассмотрению статистического равновесия ансамблей таких систем. Одно из изменений, которое необходимо рассмотреть в отношении таких систем, это — изменение числа частиц различных родов, содержащихся в этих системах; вопрос о статистическом равновесии между двумя ансамблями таких систем частично зависит от тенденции, проявляемой частицами различного рода, переходить из одного рода в другой.

Прежде всего мы должны точно определить, что подразумевается под статистическим равновесием такого ансамбля систем. Сущность статистического равновесия состоит в неизменности числа систем, заключающихся внутри любых заданных фазовых границ. Поэтому мы должны определить, как понимать термин «фаза» в подобных случаях. Если две фазы отличаются только тем, что некоторые совершенно одинаковые частицы поменялись местами, то следует ли их рассматривать как тождественные или как различные фазы? Если частицы считаются неразличимыми, то, повидимому, будет соответствовать духу статистического метода рассмотрение фаз, как идентичных. В самом деле, можно было бы утверждать, что в ансамбле систем, подобном тому, который мы рассматриваем, невозможна никакая тождественность между частицами различных систем, кроме тождественности качеств, и если у частиц одной системы описаны как совершенно подобные друг другу и у частицам другой системы, то не остается ничего, на чем можно основать отождествление какой-либо определенной частицы первой системы с какой-либо определенной частицей второй. И это было бы справедливо, если бы ансамбль систем

имел одновременное объективное существование. Но это едва ли применимо к воображаемым объектам *). В случаях, которые мы рассматривали, и в случаях, которые мы будем рассматривать, не только возможно представить движение ансамбля подобных систем попросту как возможные случаи движения одной какой-либо системы, но и в действительности в значительной мере именно ради более ясного представления возможных случаев движения отдельной системы мы прибегаем к понятию ансамбля систем. Совершенное подобие различных частиц какой-либо системы нисколько не мешает отождествлению какой-либо определенной частицы в одном случае с какой-либо определенной частицей в другом. Вопрос этот должен быть разрешен в соответствии с требованиями практического удобства при рассмотрении проблем, которыми мы занимаемся.

Цель, поставленная нами в настоящей главе, часто будет заставлять нас употреблять термины *фаза*, *фазовая плотность*, *статистическое равновесие* и другие соответственные термины при предположении, что фазы *не* изменяются при обмене местами подобных друг другу частиц. Некоторые из наиболее важных интересующих нас вопросов связаны с фазами, определенными таким образом. Мы будем называть их фазами, заданными при помощи *родовых* определений **), или, коротко, *фазами рода*. Но нам придется также иметь дело с фазами, определенными более узко (так что обмен положениями между одинаковыми частицами рассматривается как изменение фазы); мы будем называть их фазами, заданными при помощи видовых ***) определений, или, коротко, *фазами вида*. Ибо аналитическое описание фазы вида более просто, чем описание фазы рода. К тому же проще распространить кратный интеграл по всем возможным фазам вида, нежели распространить его без повторения по всем возможным фазам рода.

Очевидно, что если $\nu_1$ $\nu_2$ ,..., $\nu_h$ представляют собой числа молекул различного рода в какой-либо системе, то число фаз вида охватываемых одной общей фазой, представлено произведением $\nu_1!$ $\nu_2!$ ,... $\nu_h!$ и коэффициент вероятности фазы рода является суммой коэффициентов вероятности фаз вида, которые она представляет. Когда эти последние равны между собой, коэффициент вероятности фазы рода равен коэффициенту фазы вида, умноженному на $\nu_1!\,\nu_2!\ldots\nu_h!$ Очевидно также, что статистическое равновесие относительно фаз рода может существовать без статистического равновесия относительно фаз вида, но не наоборот.

*) У Гиббса: «But it hardly applies to the creations of the imagination». (*Прим. пер.*)

**) У Гиббса: «generic definitions». (*Прим. пер.*)

***) У Гиббса: «specific definitions». (*Прим. пер.*)

Сходные вопросы возникают, если одна частица способна занимать несколько эквивалентных положений. Меняется ли фаза при изменении этих положений от одного к другому? Вполне естественным и логичным было бы предполагать изменение фазы вида, но не рода. Число фаз вида, содержащихся в фазе рода, будет тогда равно

$$\nu_1!\,\varkappa_1^{\nu_1}\cdot\cdot\cdot\,\nu_h!\,\varkappa_h^{\nu_h},\ \text{где}\ \varkappa_1,\ \varkappa_2,\ \cdots,\ \varkappa_h$$

означают числа эквивалентных положений, принадлежащих различным родам частиц. Случай, когда одно из $\varkappa$ бесконечно, требует при этом особого внимания. Повидимому, получающееся в этом случае усложнение формул не компенсируется каким-либо реальным преимуществом. Причиной этого является то, что в проблемах, представляющих реальный интерес, эквивалентные положения частицы будут всегда одинаково вероятны. В этом отношении эквивалентные положения одной и той же частицы совершенно не похожи на $\nu!$ различных способов, которыми $\nu$ частиц могут распределяться между $\nu$ различными положениями. Поэтому мы будем подразумевать, что различные положения одной и той же частицы, несмотря на их физическую эквивалентность, определяют различия как фаз рода, так и фаз вида. Следовательно, число определенных фаз, содержащихся в общей фазе, всегда дается произведением $\nu_1!\,\nu_2!\ldots\nu_h!$

Вместо того, чтобы рассматривать, как в предыдущих главах, ансамбли систем, отличающихся только фазами, мы будем предполагать в дальнейшем, что системы, составляющие ансамбль, состоят из частиц различных видов, и что они отличаются не только фазами, но также и числами содержащихся в них частиц. Внешние координаты всех систем ансамбля предполагаются, как и ранее, имеющими одинаковое значение и, когда они изменяются, изменяющимися совместно. Для отличия мы можем такой ансамбль назвать *большим ансамблем**), а ансамбль, в котором системы отличаются только фазами, — *малым ансамблем***). Большой ансамбль, следовательно, состоит из множества малых ансамблей. Ансамбли, которые мы исследовали до сих пор, являются малыми ансамблями.

Пусть $\nu_1,\ \nu_2,\ \ldots,\ \nu_h$ означают числа частиц различных родов в системе, $\varepsilon$ — ее энергию, а $q_1, q_2, \ldots, q_n$ и $p_1, p_2, \ldots, p_n$ — ее координаты и импульсы. Если частицы являются по своей природе материальными точками, то число координат $n$ системы будет равно $3\nu_1 + \ldots + 3\nu_h$. Однако, если частицы

*) У Гиббса: «a grand ensemble». (*Прим. пер.*)
**) У Гиббса: «a petit ensemble». (*Прим. пер.*)

менее просты по своей природе и если они должны рассматриваться как твердые тела, ориентацию которых необходимо принять во внимание, или если каждая частица состоит из нескольких атомов, так что она обладает более чем тремя степенями свободы, то число координат системы будет равно сумме $\nu_1$, $\nu_2$, ..., умноженных каждое на число степеней свободы частиц того рода, к которому она относится.

Рассмотрим ансамбль, в котором число систем, содержащих $\nu_1$, ..., $\nu_h$ частиц различного рода и характеризуемых значениями координат и импульсов, лежащими между границами $q_1$ и $q_1+dq_1$, $p_1$ и $p_1+dp_1$, ..., дается выражением

$$\frac{N e^{\frac{\Omega+\mu_1\nu_1+\ldots+\mu_h\nu_h-\varepsilon}{\Theta}}}{\nu_1!\ldots\nu_h!}\,dp_1\ldots dq_n, \tag{498}$$

где $N$, $\Omega$, $\Theta$, $\mu_1$, ..., $\mu_h$ представляют собой постоянные, а $N$ означает полное число систем в ансамбле. Выражение

$$\frac{N e^{\frac{\Omega+\mu_1\nu_1+\ldots+\mu_h\nu_h-\varepsilon}{\Theta}}}{\nu_1!\ldots\nu_h!}, \tag{499}$$

очевидно, представляет фазовую плотность ансамбля внутри описанных границ, т. е. для фазы, определенной видом. Выражение

$$\frac{e^{\frac{\Omega+\mu_1\nu_1+\ldots+\mu_h\nu_h-\varepsilon}{\Theta}}}{\nu_1!\ldots\nu_h!} \tag{500}$$

является поэтому коэффициентом вероятности фазы, определенной видом. Очевидно, что он имеет одно и то же значение для всех $\nu_1!\ldots\nu_h!\ldots$ фаз, полученных в результате обмена фазами между частицами одинакового вида. Коэффициент вероятности для общей фазы будет в $\nu_1!\ldots\nu_h!$ раз больше, именно, он равен

$$e^{\frac{\Omega+\mu_1\nu_1+\ldots+\mu_h\nu_h-\varepsilon}{\Theta}}. \tag{501}$$

Мы скажем, что ансамбль, определенный таким образом, является *канонически распределенным*, и назовем постоянную $\Theta$ его модулем. Он, очевидно, является в нашем обозначении большим ансамблем. Малые ансамбли, из которых он состоит, распределены канонически согласно определениям главы IV, так как выражение

$$\frac{e^{\frac{\Omega+\mu_1\nu_1+\ldots+\mu_h\nu_h}{\Theta}}}{\nu_1!\ldots\nu_h!} \tag{502}$$

постоянно для каждого малого ансамбля. Большой ансамбль, следовательно, находится в статистическом равновесии по отношению к фазам вида.

Если ансамбль, все равно, большой или малый, идентичен в отношении фаз рода с канонически распределенным ансамблем, то мы скажем, что распределение является каноническим для фаз рода. Подобный ансамбль, повидимому, находится в статистическом равновесии относительно фаз рода, хотя равновесие может и не иметь места относительно определенных фаз.

Если мы обозначим через $H$ показатель вероятности какой-либо фазы рода большого ансамбля, то для случая канонического распределения будем иметь

$$H = \frac{\Omega + \mu_1\nu_1 + \ldots + \mu_h\nu_h - \varepsilon}{\Theta}. \tag{503}$$

Заметим, что $H$ является линейной функцией $\varepsilon$ и $\nu_1, \ldots, \nu_h$, а также, что в тех случаях, когда показатель вероятности фаз рода в большом ансамбле является линейной функцией $\varepsilon, \nu_1, \ldots, \nu_h$, этот ансамбль канонически распределен относительно фаз рода.

Постоянную $\Omega$ мы можем считать определенной уравнением

$$N = \sum_{\nu_1} \cdots \sum_{\nu_h} \int_{\text{фазы}}^{\text{все}} \cdots \int \frac{N e^{\frac{\Omega + \mu_1\nu_1 + \ldots + \mu_h\nu_h - \varepsilon}{\Theta}}}{\nu_1! \ldots \nu_h!} dp_1 \ldots dq_n, \tag{504}$$

или

$$e^{-\frac{\Omega}{\Theta}} = \sum_{\nu_1} \cdots \sum_{\nu_h} \frac{e^{\frac{\mu_1\nu_1 + \ldots + \mu_h\nu_h}{\Theta}}}{\nu_1! \ldots \nu_h!} \int_{\text{фазы}}^{\text{все}} \cdots \int e^{-\frac{\varepsilon}{\Theta}} dp_1 \ldots dq_n, \tag{505}$$

где кратная сумма, обозначенная через $\sum_{\nu_1} \cdots \sum_{\nu_h}$, включает все члены, которые получаются, если придать каждому из символов $\nu_1, \ldots, \nu_h$ все целые значения, начиная от нуля, и кратный интеграл (вычисляемый отдельно для каждого члена кратной суммы) должен быть распространен на все (видовые) фазы системы, содержащие определенные числа частиц различных видов. Кратный интеграл последнего уравнения представляет собой то, что мы обозначили через $e^{-\frac{\psi}{\Theta}}$ [см. уравнение (92)]. Мы можем поэтому написать

$$e^{-\frac{\Omega}{\Theta}} = \sum_{\nu_1} \cdots \sum_{\nu_h} \frac{e^{\frac{\mu_1\nu_1 + \ldots + \mu_h\nu_h - \psi}{\Theta}}}{\nu_1! \ldots \nu_h!}. \tag{506}$$

Необходимо отметить, что в числе суммируемых членов имеется член, в котором все символы $\nu_1, \ldots, \nu_h$ имеют нулевое значение. Следовательно, мы должны в некотором смысле признать существование системы, не содержащей ни одной частицы, которая, хотя и бесплодна сама по себе в качестве объекта исследования, но все же не может быть исключена из рассмотрения как частный случай системы с переменным числом частиц. В этом случае $\varepsilon$ постоянна и интегрирования не нужны. Мы имеем, следовательно *)

$$e^{-\frac{\psi}{\Theta}} = e^{-\frac{\varepsilon}{\Theta}}, \text{ т. е. } \psi = \varepsilon.$$

Значение $\varepsilon_p$ в этом случае, конечно, равно нулю. Но выражение для $\varepsilon_q$ содержит произвольную постоянную, определяемую обычно соображениями удобства, так что $\varepsilon_q$ и $\varepsilon$ не обязательно исчезают вместе с $\nu_1, \ldots, \nu_h$.

Если значение $-\Omega$ не является конечным, то наши формулы становятся иллюзорными. При рассмотрении канонически распределенных малых ансамблей мы уже обнаружили необходимость исключить случаи, в которых $-\psi$ не обладает конечным значением **). Путем такого же исключения мы можем сделать $-\psi$ конечным для любых конечных значений $\nu_1, \ldots, \nu_h$. Кратная сумма вида (506) при этом необязательно становится конечной. Мы замечаем, однако, что если для всех значений $\nu_1, \ldots, \nu_h$

$$-\psi \leqslant c_0 + c_1\nu_1 + \cdots + c_h\nu_h, \tag{507}$$

где $c_0, c_1, \ldots, c_h$ представляют собой постоянные или функции $\Theta$, то

$$e^{-\frac{\Omega}{\Theta}} \leqslant \sum_{\nu_1} \cdots \sum_{\nu_h} \frac{e^{\frac{c_0+(\mu_1+c_1)\nu_1+\ldots+(\mu_h+c_h)\nu_h}{\Theta}}}{\nu_2! \ldots \nu_h!},$$

т. е.

$$e^{-\frac{\Omega}{\Theta}} \leqslant e^{\frac{c_0}{\Theta}} \sum_{\nu_1} \frac{e^{\frac{\mu_1+c_1}{\Theta}\nu_1}}{\nu_1!} \cdots \sum_{\nu_h} \frac{e^{\frac{\mu_h+c_h}{\Theta}\nu_h}}{\nu_h!},$$

т. е.

$$e^{-\frac{\Omega}{\Theta}} \leqslant e^{\frac{c_0}{\Theta}} e^{e^{\frac{\mu_1+c_1}{\Theta}}} \cdots e^{e^{\frac{\mu_h+c_h}{\Theta}}},$$

*) Это заключение может показаться немного натянутым. Первоначальное определение $\psi$ не может рассматриваться как удовлетворительно применимое к системам, не обладающим ни одной степенью свободы. Мы можем, следовательно, рассматривать эти уравнения скорее как определение $\psi$ для этого случая.

**) См. главу IV, стр. 44.

т. е.

$$-\frac{\Omega}{\Theta} \leqslant \frac{c_0}{\Theta} + e^{\frac{\mu_1+c_1}{\Theta}} + \ldots + e^{\frac{\mu_h+c_h}{\Theta}}. \qquad (508)$$

Значение $-\Omega$ будет поэтому конечным, если удовлетворяется условие (507). Поэтому, допустив, что $-\Omega$ конечно, мы, повидимому, не исключаем никаких случаев, аналогичных тем, которые встречаются в природе *).

Интерес, представляемый описанным ансамблем, обусловлен тем обстоятельством, что ансамбль может находиться в статистическом равновесии как в отношении обмена энергией, так и в отношении обмена частицами с другими канонически распределенными большими ансамблями, обладающими теми же значениями $\Theta$ и коэффициентов $\mu_1, \mu_2, \ldots$, если обмен энергией и частицами возможен и если равновесие не могло бы существовать при неодинаковых значениях этих констант в обоих ансамблях.

В отношении обмена энергией дело обстоит точно таким же образом, как и для малых ансамблей, рассмотренных в главе IV, и вопрос этот не нуждается в специальном рассмотрении. Вопрос об обмене частицами до некоторой степени аналогичен и может рассматриваться примерно таким же образом. Предположим, что мы имеем два канонически распределенных по видовым фазам больших ансамбля, с одинаковыми значениями для модуля и для коэффициентов $\mu_1, \ldots, \mu_h$; рассмотрим ансамбль всех систем, полученный комбинированием каждой системы первого ансамбля с каждой системой второго.

Коэффициент вероятности рода первого ансамбля может быть выражен в виде

$$e^{\frac{\Omega'+\mu_1\nu_1'+\ldots+\mu_h\nu_h'-\varepsilon'}{\Theta}}; \qquad (509)$$

тогда коэффициент вероятности определенной фазы дается выражением

$$\frac{e^{\frac{\Omega'+\mu_1\nu_1'+\ldots+\mu_h\nu_h'-\varepsilon'}{\Theta}}}{\nu_1'!\ldots\nu_h'!}, \qquad (510)$$

так как каждая родовая фаза содержит в себе $\nu_1'!\ldots\nu_h'!$ видовых фаз. Во втором ансамбле коэффициенты вероятности

*) Если внешние координаты определяют некоторый данный объем, в котором заключена система, то утверждение, обратное (507), привело бы к возможности получить неограниченное количество работы наполнением бесконечного количества материи в конечный объем.

родовых и видовых фаз будут равны

$$e^{\frac{\Omega''+\mu_1\nu_1''+\ldots+\mu_h\nu_h''-\varepsilon''}{\Theta}} \tag{511}$$

и

$$\frac{e^{\frac{\Omega''+\mu_1\nu_1''+\ldots+\mu_h\nu_h''-\varepsilon''}{\Theta}}}{\nu_1''!\ldots\nu_h''!}. \tag{512}$$

Коэффициент вероятности родовой фазы третьего ансамбля, состоящего из систем, полученных комбинированием каждой системы первого ансамбля с каждой системой второго, равен произведению коэффициентов вероятности родовых фаз комбинированных систем и, следовательно, представляется формулой

$$e^{\frac{\Omega'''+\mu_1\nu_1'''+\ldots+\mu_h\nu_h'''-\varepsilon'''}{\Theta}}, \tag{513}$$

где $\Omega'''=\Omega'+\Omega''$, $\varepsilon'''=\varepsilon'+\varepsilon''$, $\nu_1'''=\nu_1'+\nu_1''\ldots$ Заметим, что $\nu_1'''$, ... представляют собой числа частиц различного рода в третьем ансамбле, а $\varepsilon'''$ — его энергию; $\Omega$ есть постоянная. Следовательно, третий ансамбль канонически распределен относительно фаз рода.

Если бы все системы одной и той же родовой фазы в третьем ансамбле были одинаково распределены по $\nu_1'''!\ldots\nu_h'''!$ видовым фазам, содержащимся в родовой фазе, то коэффициент вероятности видовой фазы был бы равен

$$\frac{e^{\frac{\Omega'''+\mu_1\nu_1'''+\ldots+\mu_h\nu_h'''-\varepsilon'''}{\Theta}}}{\nu_1'''!\ldots\nu_h'''!}. \tag{514}$$

В действительности, однако, коэффициент вероятности какой-либо видовой фазы, принадлежащей третьему ансамблю, равен

$$\frac{e^{\frac{\Omega'''+\mu_1\nu_1'''+\ldots+\mu_h\nu_h'''-\varepsilon'''}{\Theta}}}{\nu_1'!\ldots\nu_h'!\;\nu_1''!\ldots\nu_h''!} \tag{515}$$

и получается путем перемножения коэффициентов вероятности видовых фаз первого и второго ансамбля. Различие между формулами (514) и (515) обусловлено тем обстоятельством, что родовые фазы, к которым относится (513), включают не только видовые фазы, встречающиеся в третьем ансамбле и имеющие коэффициент вероятности (515), но также все видовые фазы, полученные из этих последних путем обмена подобных частиц между двумя комбинированными системами. Коэффициент вероятности последних, очевидно, равен нулю, так как они не встречаются в ансамбле.

Далее, этот третий ансамбль находится в статистическом равновесии как относительно видовых, так и относительно родовых фаз, поскольку это имеет место для ансамблей, из которых он образовался. Это статистическое равновесие не зависит от равенства модулей и коэффициентов $\mu_1, \ldots, \mu_h$ первого и второго ансамблей. Оно зависит только от того обстоятельства, что оба первоначальных ансамбля порознь находились в статистическом равновесии и что между ними не имело место взаимодействие, так как комбинирование двух ансамблей для образования третьего является чисто номинальным и не предполагает никакой физической связи. Такая независимость систем, физически обусловленная силами, препятствующими частицам переходить из одной системы в другую или попадать в сферу взаимного действия, математически представляется бесконечными значениями энергии для частиц в пространстве, разделяющем системы. Такое (разделяющее) пространство можно назвать *диафрагмой*.

Если мы предположим теперь, что при комбинировании систем двух первоначальных ансамблей силы настолько изменены, что энергия частиц уже не бесконечна во всем пространстве, образующем диафрагму, но уменьшена в некоторой части этого пространства, так что частицы могут переходить из одной системы в другую, то функция $\varepsilon'''$, представляющая энергию комбинированных систем, изменится и уравнение $\varepsilon''' = \varepsilon' + \varepsilon''$ не будет больше справедливым. Далее, если бы коэффициент вероятности третьего ансамбля выражался (513) с этой новой функцией $\varepsilon'''$, мы должны были бы иметь статистическое равновесие относительно родовых фаз, но не относительно видовых. Однако, это приводит лишь к незначительному изменению в распределении третьего ансамбля*)—изменению, которое можно представить прибавлением сравнительно небольшого числа систем, в которых имеет место переход частиц к колоссальному числу систем, полученных комбинированием двух первоначальных ансамблей. Отличие ансамбля, который находился бы в статистическом равновесии, от ансамбля, полученного нами комбинированием двух первоначальных ансамблей, может быть безгранично уменьшено, пока частицы сохраняют возможность переходить из одной системы в другую. В этом смысле мы можем сказать, что ансамбль, образованный

*) Необходимо отметить, коль скоро дело касается распределения, что очень большие и бесконечные значения $\varepsilon$ (для некоторых фаз) означают примерно одно и то же—одно означает полное, а другое—почти полное исключение рассматриваемых фаз. Следовательно, бесконечное изменение значения $\varepsilon$ для некоторых фаз может представлять исчезающе малое изменение распределения.

комбинированием двух данных ансамблей, может рассматриваться так же, как находящийся в состоянии (приближенного) статистического равновесия относительно родовых фаз, если частицы имеют возможность переходить из одной комбинированной системы в другую и если статистическое равновесие относительно видовых фаз полностью исчезает и когда равновесие относительно родовых фаз также полностью исчезло бы, если бы данные ансамбли не были канонически распределенными по родовым фазам с теми же значениями $\Theta$ и $\mu_1, \ldots, \mu_h$.

Очевидно также, что соображения этого рода применимы и отдельно к частицам различного рода. Мы можем уменьшить энергию в пространстве, образующем диафрагму, для частиц одного рода, не уменьшая ее в то же время для частиц другого рода. Это условие будет математическим выражением полупроницаемой диафрагмы. Условие, необходимое для статистического равновесия в том случае, когда диафрагма проницаема только для частиц, обозначенных индексом $(\ )_1$, выполняется, когда $\mu_1$ и $\Theta$ имеют одинаковые значения в обоих ансамблях, хотя другие коэффициенты $\mu_2, \mu_3, \ldots$ могут иметь отличные друг от друга значения.

Это важное свойство больших ансамблей с каноническим распределением дает основание для более специального рассмотрения природы подобных ансамблей. При этом особенно важны сравнительные числа систем в различных малых ансамблях, составляющих большой ансамбль, а также средние значения некоторых наиболее важных величин в большом ансамбле и средние квадраты отклонений от этих средних значений.

Вероятность того, что система, произвольно выбранная из канонически распределенного большого ансамбля, будет содержать в точности $\nu_1, \ldots, \nu_h$ частиц различного рода, выражается кратным интегралом

$$\int_{\text{фазы}}^{\text{все}} \cdots \int \frac{e^{\frac{\Omega + \mu_1 \nu_1 + \cdots + \mu_h \nu_h - \varepsilon}{\Theta}}}{\nu_1! \ldots \nu_h!}\, dp_1 \ldots dq_L, \tag{516}$$

или

$$\frac{e^{\frac{\Omega + \mu_1 \nu_1 + \cdots + \mu_h \nu_h - \psi}{\Theta}}}{\nu_1! \ldots \nu_h!}. \tag{517}$$

Это выражение можно назвать вероятностью малого ансамбля $(\nu_1, \ldots \nu_h)$. Сумма всех таких вероятностей, очевидно, равна

единице. Иначе говоря,

$$\sum_{\nu_1} \cdots \sum_{\nu_h} \frac{e^{\frac{\Omega+\mu_1\nu_1+\ldots+\mu_h\nu_h-\psi}{\Theta}}}{\nu_1! \ldots \nu_h!} = 1 \qquad (518)$$

в согласии с (506).

Среднее по большому ансамблю значение какой-либо величины $u$ дается формулой

$$\bar{u} = \sum_{\nu_1} \cdots \sum_{\nu_h} \int_{\text{фазы}}^{\text{все}} \cdots \int \frac{ue^{\frac{\Omega+\mu_1\nu_1+\ldots+\mu_h\nu_h-\varepsilon}{\Theta}}}{\nu_1! \ldots \nu_h!}\, dp_1 \ldots dq_n. \qquad (519)$$

Если $u$ есть функция только $\nu_1, \ldots, \nu_h$, т. е. если она имеет одинаковое значение для всех систем какого-либо малого ансамбля, то формула эта сводится к

$$\bar{u} = \sum_{\nu_1} \cdots \sum_{\nu_h} \frac{ue^{\frac{\Omega+\mu_1\nu_1+\ldots+\mu_h\nu_h-\psi}{\Theta}}}{\nu_1! \ldots \nu_h!}. \qquad (520)$$

Далее, если для отличия мы обозначим среднее по большому и малому ансамблям через $\bar{u}|_{\text{grand}}$ и $\bar{u}|_{\text{petit}}$, то будем иметь

$$\bar{u}|_{\text{grand}} = \sum_{\nu_1} \cdots \sum_{\nu_h} \bar{u}|_{\text{petit}} \frac{e^{\frac{\Omega+\mu_1\nu_1+\ldots+\mu_h\nu_h-\psi}{\Theta}}}{\nu_1! \ldots \nu_h!}. \qquad (521)$$

В этой главе, где предметом рассмотрения являются большие ансамбли, $\bar{u}$ всегда обозначает среднее по большому ансамблю. В предыдущих главах $\bar{u}$ всегда обозначало среднее по малому ансамблю.

Уравнение (505), которое мы перепишем в несколько отличной форме, а именно

$$e^{-\frac{\Omega}{\Theta}} = \sum_{\nu_1} \cdots \sum_{\nu_h} \int_{\text{фазы}}^{\text{все}} \cdots \int \frac{e^{\frac{\mu_1\nu_1+\ldots+\mu_h\nu_h-\varepsilon}{\Theta}}}{\nu_1! \ldots \nu_h!}\, dp_1 \ldots dq_n, \qquad (522)$$

показывает, что $\Omega$ является функцией $\Theta$ и $\mu_1, \ldots, \mu_h$, а также внешних координат $a_1, a_2, \ldots$, неявно вводимых $\varepsilon$. Если мы дифференцируем уравнение (522), рассматривая все эти вели

чины как переменные, то получим

$$e^{-\frac{\Omega}{\Theta}}\left(-\frac{d\Omega}{\Theta}+\frac{\Omega}{\Theta^2}\,d\Theta\right)=-\frac{d\Theta}{\Theta^2}\sum_{\nu_1}\cdots\sum_{\nu_k}\times$$

$$\times\int\limits_{\text{фазы}}^{\text{все}}\cdots\int\frac{(\mu_1\nu_1+\ldots+\mu_k\nu_k-\varepsilon)\,e^{\frac{\mu_1\nu_1+\ldots+\mu_k\nu_k-\varepsilon}{\Theta}}}{\nu_1!\ldots\nu_k!}\,dp_1\ldots dq_n+$$

$$+\frac{d\mu_1}{\Theta}\sum_{\nu_1}\cdots\sum_{\nu_k}\int\limits_{\text{фазы}}^{\text{все}}\cdots\int\frac{\nu_1 e^{\frac{\mu_1\nu_1+\ldots+\mu_k\nu_k-\varepsilon}{\Theta}}}{\nu_1!\ldots\nu_k!}\,dp_1\ldots dq_n+\ldots-$$

$$-\frac{da_1}{\Theta}\sum_{\nu_1}\cdots\sum_{\nu_k}\int\limits_{\text{фазы}}^{\text{все}}\cdots\int\frac{\partial\varepsilon}{\partial a_1}\,\frac{e^{\frac{\mu_1\nu_1+\ldots+\mu_k\nu_k-\varepsilon}{\Theta}}}{\nu_1\ldots\nu_k}\,dp_1\ldots dq_n-\ldots \quad (523)$$

Умножая это уравнение на $e^{\frac{\Omega}{\Theta}}$ и, как обычно, обозначая через $A_1$, $A_2$, ... величины $-\frac{\partial\varepsilon}{\partial a_1}$, $-\frac{\partial\varepsilon}{\partial a_2}$, ..., мы получим, в силу закона, выраженного уравнением (519),

$$-\frac{d\Omega}{\Theta}+\frac{\Omega}{\Theta^2}\,d\Theta=-\frac{d\Theta}{\Theta^2}\,(\mu_1\bar{\nu}_1+\ldots+\mu_k\bar{\nu}_k-\bar{\varepsilon})+$$

$$+\frac{d\mu_1}{\Theta}\bar{\nu}_1+\frac{d\mu_2}{\Theta}\bar{\nu}_2+\ldots+\frac{da_1}{\Theta}\bar{A}_1+\frac{da_2}{\Theta}\bar{A}_2+\ldots; \quad (524)$$

т. е.

$$d\Omega=\frac{\Omega+\mu_1\bar{\nu}_1\ldots\mu_k\nu_k-\varepsilon}{\Theta}\,d\Theta-\sum\bar{\nu}_1\,d\mu_1-\sum\bar{A}_1\,da_1. \quad (525)$$

Поскольку уравнение (503) дает

$$\frac{\Omega+\mu_1\bar{\nu}_1+\ldots+\mu_k\bar{\nu}_k-\bar{\varepsilon}}{\Theta}=\bar{H}, \quad (526)$$

предыдущее уравнение можно написать в виде

$$d\Omega=\bar{H}\,d\Theta-\sum\bar{\nu}_1\,d\mu_1-\sum\bar{A}_1\,da_1. \quad (527)$$

Далее, уравнение (526) дает

$$d\Omega+\sum\mu_1\,d\bar{\nu}_1+\sum\bar{\nu}_1\,d\mu_1-d\bar{\varepsilon}=\Theta\,d\bar{H}+\bar{H}\,d\Theta. \quad (528)$$

Исключая $d\Omega$ из этих уравнений, получаем

$$d\bar{\varepsilon}=-\Theta d\bar{H}+\sum\mu_1 d\bar{\nu}_1-\sum\bar{A}_1 da_1. \quad (529)$$

Полагая

$$\Psi=\bar{\varepsilon}+\Theta\bar{H} \quad (530)$$

и

$$d\Psi=d\bar{\varepsilon}+\Theta d\bar{H}+\bar{H}d\Theta, \quad (531)$$

мы имеем

$$d\Psi = \overline{H}d\Theta + \sum \mu_1 d\bar{\nu}_1 \sum \overline{A}_1 da_1. \tag{532}$$

Соответствующие термодинамические уравнения имеют вид

$$d\varepsilon = Td\eta + \sum \mu_1 dm_1 - \sum A_1 da_1, \tag{533}$$

$$\psi = \varepsilon - T\eta, \tag{534}$$

$$d\psi = -\eta dT + \sum \mu_1 dm_1 - \sum A_1 da_1. \tag{535}$$

Они выведены из термодинамических уравнений (114) и (117) путем прибавления членов, необходимых для учета изменения количеств $m_1$, $m_2$, ... отдельных веществ, из которых состоит тело. Соответствие уравнений является наиболее совершенным тогда, когда единицы, в которых измеряются компоненты, выбраны таким образом, что $m_1$, $m_2$, ... пропорциональны числам молекул или атомов различного рода. Величины $\mu_1$, $\mu_2$, ... в этих термодинамических уравнениях могут определяться, как производные, любым уравнением, в котором они встречаются *).

Если мы сравним статистические уравнения (529) и (532) с уравнениями (114) и (112), приведенными в главе IV и рассмотренными в главе XIV в качестве аналогов термодинамических уравнений, то мы обнаружим между ними значительное различие. Кроме членов, соответствующих дополнительным членам термодинамических уравнений этой главы, и кроме того обстоятельства, что средние в одном случае берутся по большому ансамблю, а в другом — по малому, аналоги энтропии $H$ и $\eta$ совершенно различны по определению и значению. Мы вернемся к этому пункту после определения порядка величины обычных флюктуаций $\nu_1, \ldots, \nu_h$.

Дифференцируя уравнение (518) по $\mu_1$ и умножая на $\Theta$, получаем

$$\sum_{\nu_1} \cdots \sum_{\nu_h} \left( \frac{\partial \Omega}{\partial \mu_1} + \nu_1 \right) \frac{e^{\frac{\Omega + \mu_1 \nu_1 + \cdots + \mu_h \nu_h - \psi}{\Theta}}}{\nu_1! \ldots \nu_h!} = 0, \tag{536}$$

откуда $\dfrac{\partial \Omega}{\partial \mu_1} = -\bar{\nu}_1$ в согласии с (527). Дифференцируя снова по $\mu_1$ и $\mu_2$ и полагая

$$\frac{\partial \Omega}{\partial \mu_1} = -\bar{\nu}_1, \qquad \frac{\partial \Omega}{\partial \mu_2} = -\bar{\nu}_2,$$

*) Ср. Transactions Connecticut Academy, vol. III, pp. 116 и далее.

мы получаем

$$\sum_{\nu_1}\cdots\sum_{\nu_h}\left(\frac{\partial^2\Omega}{\partial\mu_1^2}+\frac{(\nu_1-\bar{\nu}_1)^2}{\Theta}\right)\frac{e^{\frac{\Omega+\mu_1\nu_1+\ldots+\mu_h\nu_h-\phi}{\Theta}}}{\nu_1!\ldots\nu_h!}=0, \quad (537)$$

$$\sum_{\nu_1}\cdots\sum_{\nu_h}\left(\frac{\partial^2\Omega}{\partial\mu_1\partial\mu_2}+\frac{(\nu_1-\bar{\nu}_1)(\nu_2-\bar{\nu}_2)}{\Theta}\right)\frac{e^{\frac{\Omega+\mu_1\nu_1+\ldots+\mu_h\nu_h-\phi}{\Theta}}}{\nu_1!\ldots\nu_h!}=0. \quad (538)$$

Левые стороны этих уравнений представляют средние значения величин, заключенных внутри главных скобок. Следовательно,

$$\overline{(\nu_1-\bar{\nu}_1)^2}=\bar{\nu}_1^2-\bar{\nu}_1^2=-\Theta\frac{\partial^2\Omega}{\partial\mu_1^2}=\Theta\frac{\partial\bar{\nu}_1}{\partial\mu_1}, \quad (539)$$

$$\overline{(\nu_1-\bar{\nu}_1)(\nu_2-\bar{\nu}_2)}=\overline{\nu_1\nu_2}-\bar{\nu}_1\bar{\nu}_2=-\Theta\frac{\partial^2\Omega}{\partial\mu_1\partial\mu_2}=\Theta\frac{\partial\bar{\nu}_1}{\partial\mu_2}=\Theta\frac{\partial\nu_2}{\partial\mu_1}. \quad (540)$$

Из уравнения (539) мы можем получить представление о порядке величины отклонений $\nu_1$ от ее среднего значения по ансамблю, когда это среднее значение велико. Уравнение можно написать в виде

$$\frac{\overline{(\nu_1-\bar{\nu}_1)^2}}{\bar{\nu}_1^2}=\frac{\Theta}{\bar{\nu}_1^2}\frac{\partial\bar{\nu}_1}{\partial\mu_1}. \quad (541)$$

Правая сторона этого уравнения будет, вообще говоря, мала, когда $\bar{\nu}_1$ велико. Большие значения не обязательно исключаются; но они должны заключаться в очень узких границах по $\mu_1$. Так как, если

$$\frac{\overline{(\nu_1-\bar{\nu}_1)^2}}{\bar{\nu}_1^2}>\frac{1}{\bar{\nu}_1^2}, \quad (542)$$

для всех значений $\mu_1$ между границами $\mu_1'$ и $\mu_1''$, то мы будем иметь между теми же границами

$$\frac{\Theta}{\bar{\nu}_1^2}d\bar{\nu}_1>d\mu_1 \quad (543)$$

и, следовательно,

$$2\Theta\left(\frac{1}{\bar{\nu}_2^2}-\frac{1}{\bar{\nu}_1^2}\right)>\mu_1''-\mu_1. \quad (544)$$

Разность $\mu''_1-\mu'_1$ представляет собой поэтому численно очень малую величину. Чтобы уяснить себе важность такой разности, заметим, что в формуле (498) $\mu_1$ умножается на $\nu_1$

и произведение это вычитается из энергии. Следовательно, даже очень малое различие в значении $\mu_1$ может иметь значение. Но, поскольку $\nu\Theta$ всегда меньше кинетической энергии системы, наша формула показывает, что $\mu''_1 - \mu'_1$, даже будучи умножено на $\bar{\nu}'_1$ или $\bar{\nu}''_1$, все еще может рассматриваться как несущественная величина.

Мы можем теперь установить в отношении свойств, доступных человеческому восприятию, основные отличительные черты ансамбля, подобного тому, который мы рассматриваем (канонически распределенный большой ансамбль), когда средние числа частиц различного рода того же порядка величины, что и число молекул в телах, являющихся предметом физического эксперимента. Несмотря на то что ансамбль содержит системы, число частиц в которых может колебаться в широчайших пределах, практически эти числа колеблются в столь узких пределах, что колебания эти являются неощутимыми во всех случаях, за исключением случаев особых значений постоянных ансамбля. Это исключение в точности соответствует тому природному случаю, когда некоторые термодинамические величины, соответствующие $\Theta, \mu_1, \mu_2 \ldots$, которые вообще определяют концентрации различных компонент тел, имеют некоторое значение, делающее эти концентрации неопределенными, или, другими словами, когда условия таковы, что определяют сосуществующие фазы вещества. За исключением случая этих особых значений большой ансамбль в пределах человеческих способностей восприятия не отличается от малого ансамбля, а именно, от любого из содержащихся в нем малых ансамблей, в котором $\bar{\nu}_1, \bar{\nu}_2, \ldots$ не отличаются заметно от своих средних значений.

Сравним теперь величины $H$ и $\eta$, средние значения которых (соответственно в большом и малом ансамблях), как мы видели, соответствуют энтропии. Поскольку

$$H = \frac{\Omega + \mu_1\nu_1 + \ldots + \mu_h\nu_h - \varepsilon}{\Theta}$$

и

$$\eta = \frac{\psi - \varepsilon}{\Theta},$$

то

$$H - \eta = \frac{\Omega + \mu_1\nu_1 + \ldots + \mu_h\nu_h - \psi}{\Theta}. \qquad (545)$$

Часть этой разности обусловлена тем обстоятельством, что $H$ относится к родовым фазам, а $\eta$ — к видовым. Если мы обозначим через $\eta_{\text{род}}$ показатель вероятности родовых фаз малого

ансамбля, то получим

$$\eta_{\text{gen}} = \eta + \log \nu_1! \dots \nu_h!, \tag{546}$$

$$H - \eta = H - \eta_{\text{gen}} + \log \nu_1! \dots \nu_h!, \tag{547}$$

$$H - \eta_{\text{gen}} = \frac{\Omega + \mu_1\nu_1 + \dots + \mu_h\nu_h - \psi}{\Theta} - \log \nu_1! \dots \nu_h!. \tag{548}$$

Это выражение представляет собой логарифм вероятности малого ансамбля $(\nu_1 \dots \nu_h)$ *). Если положить

$$\frac{\psi_{\text{gen}} - \varepsilon}{\Theta} = \eta_{\text{gen}}, \tag{549}$$

что соответствует уравнению

$$\frac{\psi - \varepsilon}{\Theta} = \eta, \tag{550}$$

то мы получим

$$\psi_{\text{gen}} = \psi + \Theta \log \nu_1! \dots \nu_h!$$

и

$$H - \eta_{\text{gen}} = \frac{\Omega + \mu_1\nu_1 + \dots + \mu_h\nu_h - \psi_{\text{gen}}}{\Theta}. \tag{551}$$

Эта разность будет иметь максимум при **)

$$\frac{\partial\psi_{\text{gen}}}{\partial\nu_1} = \mu_1, \quad \frac{\partial\psi_{\text{gen}}}{\partial\nu_2} = \mu_2, \dots \tag{552}$$

Отмечая значения, соответствующие этому максимуму, штрихами, мы получим приближенно для случая, когда $\nu_1, \dots, \nu_h$ того же порядка величины, что и числа молекул в обычных телах,

$$H - \eta_{\text{gen}} = \frac{\Omega + \mu_1\nu_1 + \dots + \mu_h\nu_h - \psi_{\text{gen}}}{\Theta} = \frac{\Omega + \mu_1\nu_1' + \dots + \mu_h\nu_h' - \psi_{\text{gen}}}{\Theta} -$$

$$- \left(\frac{\partial^2\psi_{\text{gen}}}{\partial\nu_1^2}\right)' \frac{(\Delta\nu_1)^2}{2\Theta} - \left(\frac{\partial^2\psi_{\text{gen}}}{\partial\nu_1\partial\nu_2}\right)' \frac{\Delta\nu_1\Delta\nu_2}{\Theta} \dots - \left(\frac{\partial^2\psi_{\text{gen}}}{\partial\nu_h^2}\right)' \frac{(\Delta\nu_h)^2}{2\Theta}, \tag{553}$$

$$e^{H-\eta_{\text{gen}}} = e^C e^{-\left(\frac{\partial^2\psi_{\text{gen}}}{\partial\nu_1^2}\right)' \frac{(\Delta\nu_1)^2}{2\Theta} - \left(\frac{\partial^2\psi_{\text{gen}}}{\Delta\nu_1\Delta\nu_2}\right)' \frac{\Delta\nu_1\Delta\nu_2}{\Theta} \dots - \left(\frac{\partial^2\psi}{\partial\nu_h^2}\right)' \frac{(\Delta\nu_h)^2}{2\Theta}}, \tag{554}$$

где

$$C = \frac{\Omega + \mu_1\nu_1' + \dots + \mu_h\nu_h' - \psi_{\text{gen}}'}{\Theta} \tag{555}$$

и

$$\Delta\nu_1 = \nu_1 - \nu_1', \quad \Delta\nu_2 = \nu_2 - \nu_2', \dots \tag{556}$$

---

*) См. формулу (517).

**) Строго говоря, $\psi_{\text{gen}}$ определяется как функция $\nu_1, \dots, \nu_h$ лишь для целых значений этих переменных. Тем не менее, мы можем определить ее как непрерывную функцию при помощи любого подходящего процесса интерполирования.

Это выражение представляет вероятность системы $(\nu_1, \ldots, \nu_h)$. Вероятность того, что значения $\nu_1, \ldots, \nu_h$ заключены в заданных границах, дается кратным интегралом

$$\int \ldots \int e^C e^{-\left(\frac{\partial^2\psi_{\text{gen}}}{\partial\nu_1^2}\right)'\frac{(\Delta\nu_1)^2}{2\Theta} - \left(\frac{\partial^2\psi_{\text{gen}}}{\partial\nu_1\partial\nu_2}\right)'\frac{\Delta\nu_1\Delta\nu_2}{\Theta} - \ldots - \left(\frac{\partial^2\psi_{\text{gen}}}{\partial\nu_h^2}\right)'\frac{(\Delta\nu_h)^2}{2\Theta}} \times$$

$$\times\, d\nu_1 \ldots d\nu_h. \tag{557}$$

Отсюда следует, что распределение большого ансамбля по значениям $\nu_1, \ldots, \nu_h$ следует «закону ошибок», когда $\nu_1', \ldots, \nu_h'$ очень велико. Значение этого интеграла, взятого между пределами $\pm\infty$, должно быть равно единице. Это дает

$$e^C \frac{(2\pi\Theta)^{\frac{h}{2}}}{D^{\frac{1}{2}}} = 1 \tag{558}$$

или

$$C = \frac{1}{2}\log D - \frac{h}{2}\log(2\pi\Theta), \tag{559}$$

где

$$D = \begin{vmatrix} \left(\frac{\partial^2\psi_{\text{gen}}}{\partial\nu_1^2}\right)' & \left(\frac{\partial^2\psi_{\text{gen}}}{\partial\nu_1\partial\nu_2}\right)' & \ldots\ldots & \left(\frac{\partial^2\psi_{\text{gen}}}{\partial\nu_1\partial\nu_h}\right)' \\ \left(\frac{\partial^2\psi_{\text{gen}}}{\partial\nu_2\partial\nu_1}\right)' & \left(\frac{\partial^2\psi_{\text{gen}}}{\partial\nu_2^2}\right)' & \ldots\ldots & \left(\frac{\partial^2\psi_{\text{gen}}}{\partial\nu_2\partial\nu_h}\right)' \\ \ldots\ldots & \ldots\ldots & \ldots\ldots & \ldots\ldots \\ \ldots\ldots & \ldots\ldots & \ldots\ldots & \ldots\ldots \\ \left(\frac{\partial^2\psi_{\text{gen}}}{\partial\nu_h\partial\nu_1}\right)' & \left(\frac{\partial^2\psi_{\text{gen}}}{\partial\nu_h\partial\nu_2}\right)' & \ldots\ldots & \left(\frac{\partial^2\psi_{\text{gen}}}{\partial\nu_h^2}\right)' \end{vmatrix} \tag{560}$$

т. е.

$$D = \begin{vmatrix} \left(\frac{\partial\mu_1}{\partial\nu_1}\right)' & \left(\frac{\partial\mu_1}{\partial\nu_2}\right)' & \ldots\ldots & \left(\frac{\partial\mu_1}{\partial\nu_h}\right)' \\ \left(\frac{\partial\mu_2}{\partial\nu_1}\right)' & \left(\frac{\partial\mu_2}{\partial\nu_2}\right)' & \ldots\ldots & \left(\frac{\partial\mu_2}{\partial\nu_h}\right)' \\ \ldots\ldots & \ldots\ldots & \ldots\ldots & \ldots\ldots \\ \ldots\ldots & \ldots\ldots & \ldots\ldots & \ldots\ldots \\ \left(\frac{\partial\mu_h}{\partial\nu_1}\right)' & \left(\frac{\partial\mu_h}{\partial\nu_2}\right)' & \ldots\ldots & \left(\frac{\partial\mu_h}{\partial\nu_h}\right)' \end{vmatrix} \tag{561}$$

Далее, по (553), мы имеем в первом приближении

$$\overline{H} - \overline{\eta}_{\text{gen}} = C = \frac{1}{2}\log D - \frac{h}{2}\log(2\pi\Theta); \tag{562}$$

разделив на постоянную $K$*), мы сведем эти величины к обычной единице энтропии

$$\frac{\overline{H} - \overline{\eta}_{\text{gen}}}{K} = \frac{\log D - h\log(2\pi\Theta)}{2K}. \tag{563}$$

Поскольку $K$ имеет тот же порядок величины, что и число молекул в обычных телах, это выражение определяет, очевидно, величину столь малую, что ею можно пренебречь. Необходимо отметить, что $\overline{\eta}_{\text{gen}}$ представляет собой здесь среднее по большому ансамблю, тогда как величина, которую мы желаем сопоставить с $\overline{H}$, является средней по малому ансамблю. Однако, поскольку мы видели, что в рассматриваемом случае большой ансамбль представляется человеческому наблюдению одинаковым с малым ансамблем, то этим отличием можно пренебречь.

Следовательно, в рассматриваемом случае отличия между величинами, которые можно представить обозначениями*)

$$\overline{H_{\text{gen}}}\big|_{\text{grand}},\quad \overline{\eta_{\text{gen}}}\big|_{\text{grand}},\quad \overline{\eta_{\text{gen}}}\big|_{\text{petit}},$$

не ощутимы для человеческого восприятия. Разность

$$\overline{\eta_{\text{gen}}}\big|_{\text{petit}} - \overline{\eta_{\text{spec}}}\big|_{\text{petit}} = \log \nu_1! \ldots \nu_h!$$

и, следовательно, является постоянной, коль скоро числа $\nu_1, \ldots, \nu_h$ постоянны. Для постоянных значений этих чисел, следовательно, несущественно, будем ли мы пользоваться средней величиной $\eta_{\text{gen}}$ или $\eta$ для энтропии, поскольку это влияет только на произвольную постоянную интегрирования, прибавляемую к энтропии. Но если числа $\nu_1, \ldots, \nu_h$ переменны, употребление показателя для видовых фаз становится невозможным, ибо принцип, согласно которому энтропия какого-либо тела включает произвольную аддитивную постоянную, подвержен ограничению, если дело касается различных количеств одного и того же вещества. В этом случае произвольная постоянная, будучи определена для одного количества вещества, тем самым определяется для любых количеств того же вещества.

---

*) См. стр. 181—183.

**) В этих формулах для большей ясности через $\overline{H_{\text{gen}}}\big|_{\text{grand}}$ и $\overline{\eta_{\text{spec}}}\big|_{\text{petit}}$ обозначены величины, которые в других местах обозначались через $\overline{H}$ и $\overline{\eta}$.

Для определенности предположим, что мы имеем две тождественные жидкие массы в соприкасающихся камерах. Энтропия целого равна сумме энтропий частей и удвоенной энтропии одной части. Предположим теперь, что мы открываем клапан, устанавливая таким образом сообщение между обеими камерами. Мы не рассматриваем эту операцию, как вызывающую изменение энтропии, хотя массы газа или жидкости диффундируют друг в друга и хотя тот же процесс диффузии увеличил бы энтропию, если бы массы жидкости были различными. Очевидно, следовательно, что при вычислении энтропии мы должны иметь дело с равновесием относительно родовых фаз, а не относительно видовых, и что, следовательно, величина, которую мы должны применять в качестве эквивалента энтропии, есть средняя величина $H$ или $\eta_{\text{gen}}$, а не средняя величина $\eta$; исключение составляет термодинамика тел, в которых число молекул различного рода постоянно.

# Опечатки

| Стран. | Строка | Напечатано | Должно быть | Чья вина |
|---|---|---|---|---|
| 78 | 2 св. | $\overline{\varepsilon^2} = \overline{\varepsilon^2} + \Theta^2 \frac{d\bar{\varepsilon}}{d\Theta} =$ | $\overline{\varepsilon^2} - \bar{\varepsilon}^2 + \Theta^2 \frac{d\bar{\varepsilon}}{d\Theta} =$ | Тип. |
| 88 | 5 св. | $\overline{(A_1 - \bar{A}_1)(\varepsilon - \bar{\varepsilon})} = = \frac{\partial \bar{A}_1}{\partial \bar{\varepsilon}} (\varepsilon - \bar{\varepsilon})^2.$ | $\overline{(A_1 - \bar{A}_1)(\varepsilon - \bar{\varepsilon})} = = \frac{\partial \bar{A}_1}{\partial \bar{\varepsilon}} \overline{(\varepsilon - \bar{\varepsilon})^2}.$ | Ред. |
| 167 | 11 сн. | $d\bar{\varepsilon} = \Theta\, d\bar{\eta} - \bar{A}_1\, da_1 - - \bar{A}_2\, da_2 - \ldots$ | $d\bar{\varepsilon} = -\Theta\, d\bar{\eta} - \bar{A}_1\, da_1 - - \bar{A}_2\, da_2 - \ldots$ | Ред. |
| 198 | 7 св. | $\overline{(\nu_1 - \bar{\nu}_1)^2} = \overline{\nu_1^2} - \bar{\nu}_1^2 =$ | $\overline{(\nu_1 - \bar{\nu}_1)^2} = \overline{\nu_1^2} - \bar{\nu}_1^2 =$ | Тип. |
| » | 6 сн. | $\frac{\Theta}{\nu_1^2} d\bar{\nu}_1 > d\mu_1$ | $\frac{\Theta}{\bar{\nu}_1^{3/2}} d\bar{\nu} > d\mu_1$ | Тип. |