А. Я. Хинчин

МАТЕМАТИЧЕСКИЕ ОСНОВАНИЯ СТАТИСТИЧЕСКОЙ МЕХАНИКИ

ПРЕДИСЛОВИЕ.

Статистическая механика ставит перед математикой две основные задачи 1) так называемую эргодическую проблему, т. е. задачу обоснования замены временных средних — пространственными (фазовыми), и 2) проблему — создания аналитического аппарата для построения асимптотических формул. Чтобы войти в эти два круга проблем, математику обычно приходится преодолеть немало препятствий: физические руководства по понятным причинам не уделяют достаточного внимания логическому фундаменту статистической механики и в подавляющем большинстве совершенно неудовлетворительны в математическом отношении; это сказывается не только в недостаточной строгости математических рассуждений (здесь математик большей частью сумеет сам критически разобраться), но и, главным образом, в почти полном отсутствии отчетливых постановок математических задач, встающих в статистической механике.

В физических руководствах самая концепция основных понятий теории вероятностей, как правило, на несколько десятилетий отстают от их современного научного уровня; аналитический аппарат теории вероятностей, главным образом ее предельных теорем, который способен сделать расчетные формулы статистической механики строго обоснованными без сколько-нибудь сложной специальной аппаратуры, совершенно игнорируется.

Предлагаемая книга ставит своей задачей ознакомить читателя с проблемой математического обоснования статистической механики на базе современных концепций теории вероятностей и максимального использования ее аналитического аппарата; она предназначена прежде всего для математика и имеет целью ввести его в круг задач статистической механики в той атмосфере логической отчетливости, вне которой он по духу своей науки не может воспринимать и работать и которой, к сожалению, почти сплошь лишены существующие физические изложения.

Существенно новым в этой книге является только систематическое использование локальных предельных теорем теории вероятностей для строгого обоснования асимптотических формул статистической механики. Оно позволяет получать эти формулы без всякого специального аналитического аппарата, в то время как те немногие существовавшие до сих пор изложения, которые хотели дать этим формулам строгое обоснование, бывали вынуждены прибегать с этой целью к построению специальной, очень громоздкой аппаратуры. Мы надеемся впрочем, что и изложение ряда других вопросов (эргодическая проблема, свойства энтропии, межмолекулярная корреляция и др.) может претендовать на известную новизну, по меньшей мере в отдельных своих частях.

Москва,
5 марта 1941 г.

———

Оглавление

Глава I Введение. 5

§ 1. Краткий исторический очерк. 5
§ 2. Методологическая характеристика. 8

Глава II Геометрия и кинематика фазового пространства. 11

§ 3. Фазовое пространство механической системы. 11
§ 4. Теорема Лиувилля. 12
§ 5. Теорема Биркхоффа. 14
§ 6. Случай метрической неразложимости. 19
§ 7. Структурные функции. 22
§ 8. Компоненты механической системы. 25

Глава III Эргодическая проблема. 29

§ 9. Интерпретация физических величин в статистической механике. 29
§ 10. Фиксированные и свободные интегралы. 30
§ 11. Краткий исторический очерк. 33
§ 12. О метрической неразложимости редуцированных многообразий. 34
§ 13. О возможности обоснования, не пользующегося метрической неразложимостью. 38

Глава IV Редукция к проблеме теории вероятностей. 43

§ 14. Основной закон распределения. 43
§ 15. Закон распределения компоненты и ее энергии. 43
§ 16. Ведущие функции. 46
§ 17. Сопряженные законы распределения. 48
§ 18. Системы, состоящие из большого числа компонент. 49

Глава V Применение локальной предельной теоремы. 50

§ 19. Приближенные выражения структурных функций. 50
§ 20. Малая компонента и ее энергия. Закон Больцманна. 52
§ 21. Средние значения сумматорных функций. 54
§ 22. Закон распределения энергии большой компоненты. 58
§ 23. Иллюстрация: одноатомный идеальный газ. 59
§ 24. Теорема о равномерном распределении энергии. 61
§ 25. Система в термостате. О каноническом распределении Гиббса. 64

Глава VI Идеальный одноатомный газ. 67

§ 26. Распределение скоростей. Закон Максвелла. 67
§ 27. Упругость газа. 68
§ 28. О физической интерпретации параметра ϑ 70
§ 29. Упругость газа в произвольном силовом поле. 71

Глава VII Построение основ термодинамики. 75
§ 30. Внешние параметры и средние значения внешних сил. 75
§ 31. Объем газа как внешний параметр. 76
§ 32. Второй закон термодинамики. 77
§ 33. Свойства энтропии. 79
§ 34. Другие термодинамические функции. 84

Глава VIII Дисперсии и законы распределения сумматорных функций. 86
§ 35. О межмолекулярной корреляции. 86
§ 36. Дисперсии и законы распределения сумматорных функций. 90

Приложение. Доказательство локальной предельной теоремы теории вероятностей. 96

Часть I

Введение.

§ 1. Краткий исторический очерк.

После того, как молекулярные воззрения на строение вещества получили господство в физике, появление в физических теориях новых, статистических (или вероятностных) методов исследования стало неизбежным. С точки зрения новых воззрений всякое вещество (твердое, жидкое или газообразное) представлялось собранием большого числа чрезвычайно малых частиц. Сведения о природе этих частиц были очень скудны: в основном было известно только, что частиц этих чрезвычайно много, что для однородного вещества эти частицы одинаковы по своим свойствам и что они находятся между собой во взаимодействии. Размеры и строение частиц, а также законы их взаимодействия могли быть определяемы только гипотетически.

При таких условиях обычные для физических теорий методы математического исследования оставались, естественно, совершенно бессильными. На овладение таким материалом, например, с помощью аппарата дифференциальных уравнений, очевидно невозможно было рассчитывать, ибо если бы даже строение частиц и законы их взаимодействия были исчерпывающим образом известны, уже одно огромное число их явилось бы абсолютно непреодолимым препятствием для изучения движения этих частиц обычными для механики методами дифференциальных уравнений. На смену этим методам должны были притти другие, — такие, для которых большое число взаимодействующих частиц не являлось бы препятствием для систематического изучения составленных из них физических тел, а напротив, по возможности стимулировало и облегчало бы это исследование; с другой стороны, эти методы должны были быть таковы, чтобы недостаток имевшихся сведений о природе, строении и характере взаимодействия частиц по возможности не ограничивал эффективности их применения.

Всем этим условиям наилучшим образом удовлетворяют методы теории вероятностей. Эта наука имеет основным предметом изучения как раз массовые явления, т. е. явления, имеющие место в собраниях большого числа в основном равноправных объектов, причем главной целью полагается отыскание таких общих закономерностей, которые обусловлены преимущественно именно этим массовым характером явления и лишь в сравнительно незначительной степени зависят от природы индивидуальных ингредиентов. Очевидно, что эти хорошо известные тенденции теории вероятностей как нельзя лучше соответствуют вышеописанным специальным запросам молекулярно-физических теорий. Таким образом, принципиально не могло быть и не было сомнений в том, что именно статистические методы должны были стать важнейшим математическим орудием в построении новых физических теорий. Если в этом вопросе и были разногласия, то они касались только формы и объема применения этих методов.

В первых исследованиях (Максвелл, Больцманн) эти применения не имеют еще систематического характера. Довольно расплывчатые и как бы робкие вероятностные рассуждения здесь еще не претендуют на роль основной базы, фигурируя наряду и приблизительно на равном положении с чисто механическими рассмотрениями. Для этого первичного периода характерными являются две черты: во-первых, здесь делаются еще довольно далеко идущие предположения относительно строения и законов взаимодействия частиц; обычно их представляют себе в виде упругих шаров, законы соударения которых существенным образом используются для построения теории; во-вторых, понятия теории вероятностей являются здесь лишенными отчетливости, обременены тяжелыми смешениями и благодаря этому очень часто дискредитируют математические рассуждения, либо лишая их всякого содержания, либо прямо делая их неверными. Вместе с тем предельные теоремы теории вероятностей, в которых наиболее полно выражается ее метод, здесь еще не находят себе применения. Математический уровень всех этих исследований чрезвычайно низок, и важнейшие задачи, которые ставит математике эта новая область применений, еще не видны сколько-нибудь отчетливо [1]).

Надо, однако, отметить, что тенденция, направленная к ограничению роли статистических методов ценою введения более или менее далеко идущих гипотез о законах взаимодействия частиц

---

[1]) Прекрасный критический анализ этого первого периода дан в известной работе П. и Т. Эренфестов, помещенной в IV томе немецкой математической энциклопедии, — работе, сыгравшей вообще значительную роль в развитии математических оснований статистической механики.

и вытекающих из этих гипотез чисто механических рассмотрений, отнюдь не является историческим пережитком; она находит себе полное выражение и во многих современных исследованиях; согласно исторически сложившейся терминологии исследования этого рода относят обычно к кинетической теории материи, в отличие от статистической механики, стремящейся, напротив, свести всякие гипотезы подобного рода к возможному минимуму за счет максимального использования статистических методов. Каждое из этих двух направлений имеет свои преимущества. Построения кинетической теории, например, совершенно необходимы, когда речь идет о проблемах, связанных с движением отдельных частиц (число соударений, длина свободного пробега, характер траекторий и т. п.). В вопросах, связанных с изучением систем того или другого специального вида (например, одноатомного идеального газа), методы кинетической теории также часто заслуживают предпочтения, давая одновременно более простую в математическом отношении и более детальную трактовку происходящих явлений. Но там, где речь идет о теоретическом обосновании закономерностей общего типа, имеющих силу для самых разнородных систем, кинетическая теория, естественно, подчас оказывается бессильной и должна уступить место теориям, не делающим относительно природы частиц никаких или почти никаких специальных предположений. В частности, именно необходимость статистического обоснования общих предложений термодинамики породила в свое время тенденции, нашедшие свое выражение в построении статистической механики; поневоле пришлось отказаться от специальных гипотез о природе частиц, ибо речь шла о статистическом обосновании именно таких законов, которые должны иметь место, какова бы ни была (в весьма широких границах) специфика этих частиц.

Первое систематическое изложение основ статистической механики, вместе с довольно далеко идущими приложениями к термодинамике и некоторым другим физическим теориям, было дано в известной книге Гиббса [2]). Кроме уже отмеченного стремления по возможности отказаться от каких бы то ни было гипотез о природе частиц, для изложения Гиббса с интересующей нас здесь принципиальной стороны характерно четкое введение понятия вероятности, получающего здесь чисто механическое определение, и связанная с этим логическая отчетливость всех рассуждений статистического характера; 2) предельные теоремы теории вероятностей и здесь не находят себе применения (впрочем в это время они не получили еще значительного развития и в самой теории вероятностей); 3) автор понимает свою задачу не как прямое обоснование физических теорий, а как построение статистико-механических моделей, имеющих известные аналогии в термодинамике и некоторых других разделах физики; поэтому он не останавливается перед введением весьма специальных гипотез статистического характера (каноническое распределение, см. главу V, § 25), не только ничем не аргументируя их, но даже не пытаясь сколько-нибудь осветить их смысл и значение; 4) математический уровень книги невысок; рассуждения ведутся хотя и отчетливо в идейно-логическом отношении, но без всякой претензии на аналитическую строгость.

Ко времени появления книги Гиббса более или менее выяснилась основная проблематика, вставшая перед математической наукой в связи с обоснованием статистической механики. Отвлекаясь от ряда отдельно стоящих небольших задач, мы имеем здесь два фундаментальных круга проблем, открывших математике в свое время весьма обширное, глубокое, интересное и трудное поле для исследований, далеко еще не исчерпанное и до настоящего времени. Первый из этих кругов концентрируется около так называемой эргодической проблемы (гл. III), т. е. задачи логического обоснования интерпретации физических величин средними значениями соответствующих им функций, взятыми по фазовому пространству или надлежаще выбранной его части. Задача эта, идущая от Больцманна, в настоящее время, повидимому, еще далека от своего полного разрешения. После нескольких неудачных попыток, основанных либо на введении совершенно неуместных здесь, ad hoc придуманных «гипотез», либо на грубых логических и математических ошибках (часто, к сожалению, повторяющихся без всякой критики и в позднейших руководствах), и после ясного логического анализа встающих здесь трудностей в упомянутой уже статье Эренфестов этот круг задач был на продолжительное время почти оставлен исследователями (в книге Гиббса благодаря ее своеобразной установке на «моделирование», он, естественно вообще не затрагивается). Только недавно (в 1931 г.) замечательные работы Биркхоффа снова привлекли к нему внимание широких кругов исследователей, и с тех пор этот цикл задач не перестает интересовать математиков, привлекая к себе с каждым годом все больше и больше усилий. В гл. III мы остановимся на нем более подробно.

Вторая группа задач связана с методами расчета фазовых средних. Эти средние в большинстве случаев не могут быть точно вычислены; формулы, даваемые для них общей теорией (т. е.

[2]) W. Gibbs, Elementary principles in statistical mechanics, Yale University Press, 1902.

без спецификации изучаемой механической системы), громоздки, трудно обозримы и как правило неприменимы для математической обработки. Поэтому с необходимостью встает вопрос о получении для этих средних значений приближенных, более простых и удобных выражений. Эта задача ставится всегда как задача отыскания асимптотических формул, приближающихся к точным по мере безграничного возрастания числа частиц, из которых состоит данная система; с математической точки зрения речь идет, следовательно, об установлении предельных теорем особого рода. Хотя эти асимптотические формулы уже давно были найдены полуэвристическим путем (точнее — путем необоснованной экстраполяции, отправляясь от некоторых простейших примеров), однако строгое математическое обоснование их до сравнительно недавнего времени совершенно отсутствовало. В этом направлении решающий сдвиг был произведен работами Дарвина и Фаулера около двадцати лет тому назад; в сущности, этими авторами впервые был проведен систематический расчет средних значений, тогда как до них в большинстве случаев он подменялся более или менее убедительно проводимым отысканием «наивероятнейших» значений, которые (тоже без достаточно точных оснований) принимались приближенно равными соответствующим средним значениям; вместе с тем Дарвин и Фаулер создал впервые простой, удобный и с исчерпывающей строгостью обоснованный математический аппарат для вычисления даваемых их методом асимптотических формул. Единственным недостатком их теории можно признать чрезвычайную формальную громоздкость обоснования их математического метода; громоздкость эта в значительной степени обусловлена впрочем тем, что авторы не пользуются (к этому времени уже достаточно развившимися) предельными теоремами теории вероятностей, совершенно заново создавая весь необходимый им аналитический аппарат. Как бы то ни было, составленный Фаулером на базе этого метода курс статистической механики [3]) является до настоящего времени единственным руководством по этому предмету, стоящим на удовлетворительном математическом уровне [4]).

Чтобы завершить этот краткий обзор, мы должны еще отметить, что развитие в последние десятилетия атомной механики, в значительной мере изменившее лицо физической статистики, заставила, естественно, и статистическую механику расширить свой математический аппарат в такой мере, чтобы он охватывал и квантовые явления; более того, с точки зрения современных воззрений мы должны рассматривать квантовые системы как общий тип, в отношении которого классические системы занимают место предельного случая; в частности, именно таким образом построен курс Фаулера; новый метод построения асимптотических формул для фазовых средних здесь первоначально обосновывается и развивается для квантовых систем; формулы же, соответствующие классическим системам, получаются отсюда с помощью предельного перехода.

Квантовая статистика ставит математике и некоторые новые задачи: так, обоснование своеобразных принципов статистических расчетов, лежащих в основе «новых» статистик Бозе-Эйнштейна и Ферми-Дирака, потребовало математических рассуждений, принципиально (а не только по аналитическому аппарату) отличных от всех тех, с какими имела дело классическая статистическая механика. Тем не менее можно утверждать, что переход от классических систем к квантовым в основном не создал каких-либо существенно новых математических трудностей; любой метод обоснования статистической механики классических систем в принципе может быть применен и к системам квантовым, требуя для достижения этой цели только расширения аналитического аппарата, которое может иногда вызвать небольшие трудности технического характера, но в принципиальном плане не создает новых математических задач; там, где мы ранее оперировали интегралами, приходится иметь дело с конечными суммами или рядами, а непрерывные вероятностные распределения заменяются дискретными, для которых имеют место вполне аналогичные предельные теоремы.

Именно эти соображения заставили нас в предлагаемой книге ограничиться рассмотрением классических систем, совершенно оставляя в стороне все, что относится к квантовой физике, хотя все развиваемые нами методы с соответствующими изменениями без всяких трудностей могли бы себе найти применение и к квантовым системам. Мы выбрали классические системы, главным образом, потому, что наша книга предназначена, в первую очередь, для читателя-математика, у которого мы не всегда можем предполагать достаточное знакомство с основами квантовой механики; включать же краткое изложение этих основ в предлагаемую книгу мы сочли нецелесо-

---

[3]) F o w l e r, Statistical Mechanics, Cambridge, 1929.

[4]) Исключение составляет впрочем еще известный курс теории вероятностей Мизеса. Однако, исходная позиция Мизеса в такой мере отличается в принципиальном отношении от традиционных установок, что вряд ли излагаемое им учение заслуживает исторически утвердившегося наименования статистической механики; именно механические элементы из него почти полностью изъяты. Во всяком случае, сопоставлять его с другими изложениями не приходится.

образным, потому что такое включение, весьма значительно увеличив размеры книги, все же не достигло бы, по нашему убеждению намеченной цели: квантовая механика, с ее своеобразными, во многом противоречащими всем классическим представлениям идеями не может быть сколько-нибудь прочно усвоена в таком ad hoc изучаемом кратком изложении.

§ 2. Методологическая характеристика.

Статистическая механика имеет своей целью построение специальной физической теории, долженствующей составить теоретическую базу для некоторых разделов физики (и, в первую очередь, для термодинамики), исходя при этом из возможно меньшего числа специальных предпосылок. Точнее это означает, что статистическая механика представляет себе любой вид материи как некоторую механическую систему и стремится вывести общие физические (в частности термодинамические) законы, управляющие этой материей, из возможно более общих свойств механических систем и тем самым освободить соответствующие разделы физики от необходимости теоретически необоснованного постулирования их основных законов. При этом основными предпосылками статистической механики должны служить: 1) общие закономерности, имеющие место для любых (или по крайней мере весьма широких классов) механических систем, и 2) представление о любом виде вещества как о механической системе, состоящей из очень большого числа компонент (частиц), причем в первом приближении полная энергия системы принимается равной сумме полных энергий этих компонент.

Таким образом, путь статистической механики состоит в том, чтобы из общих законов механики вывести особые свойства таких многомолекулярных систем и показать, что при надлежащей физической интерпретации важнейших возникающих в процессе построения этой теории величин выведенные особые свойства, будучи физически интерпретированы, и дают как раз основные физические (в частности, термодинамические) законы, управляющие веществом и его специальными видами. Математическим методом, позволяющим осуществить эту программу, должен служить, по причинам, которые мы изложили в § 1, метод теории вероятностей.

Сделаем теперь несколько замечаний, связанных с описанной целевой установкой статистической механики.

1. То обстоятельство, что статистическая механика представляет себе всякое вещество как механическую систему и стремится вывести все его свойства из общих законов механики, часто дает повод к упрекам ее в механицизме — в том, что она принципиально и a priori становится на механистические позиции. На самом деле все упреки подобного рода основаны на недоразумении. Те общие механические законы, которыми пользуется статистическая механика, являются необходимыми предпосылками всякого пространственного перемещения материальных частиц, какими бы силами оно ни вызывалось. Именно полное отвлечение от природы этих сил и придает статистической механике ее специфические черты, сообщая вместе с тем ее выводам всю необходимую гибкость. Это лучше всего доказывается тем очевидным фактом, что, как бы ни менялись наши воззрения на природу частиц того или другого вида материи и на характер их взаимодействия, — свойства этого вида материи, установленные методами статистической механики, остаются незатронутыми этими изменениями, ибо при выводе этих свойств никаких специальных предположений о природе частиц не делалось.

То, что придает особые, специфические черты системам, изучаемым статистической механикой, это вовсе не тривиальный факт подчиненности этих систем общим законам механики; этим законам, как уже сказано, подчиняется всякое пространственное перемещение материи; и эту подчиненность с системами статистической механики разделяют в одинаковой мере и любые другие механические системы, не имеющие вовсе к ней отношения. Специфика систем, изучаемых статистической механикой, состоит, главным образом, в том огромном числе степеней свободы, которыми располагают эти системы. Методологически это означает, что позиция статистической механики определяется не механической природой, атомистическим строением материи; дело обстоит почти так, что статистическая механика ставит своей целью проследить, как далеко идут выводы, которые могут быть сделаны из представления об атомистическом строении материи, какова бы ни была природа этих атомов и каковы бы ни были законы их взаимодействия; мы видим, что эта тенденция наилучшим образом гармонирует с основными физическими установками диалектического материализма; как они выражены, например, с особой яркостью в книге В. И. Ленина «Материализм и эмпириокритицизм».

2. Так как механическая база статистической механики ограничена одними только общими законами, имеющими место для любых (или по крайней мере для весьма широких классов) си-

стем, то для нас представляют (еще до предположения о большом числе компонент) значительный интерес результаты так называемой «общей динамики» — своеобразной ветви механической науки, ставящей себе целью установление как раз таких закономерностей, которые, будучи общи всем механическим системам, могут быть выведены из одних только общих законов механики. Это учение, очевидно представляющее и значительный философский интерес, возникло и развилось лишь в сравнительно недавнее время. Раньше полагали обычно, что выводы, которые могут быть сделаны из общих законов механики, недостаточно конкретны для того, чтобы иметь какое-либо научное значение; однако позднее оказалось, что это не так, и в настоящее время построение общей динамики привлекает к себе все больший интерес исследователей; в частности, полностью в русле этой науки идут те исследования Биркхоффа и все возрастающего числа его последователей, о которых мы говорили в предыдущем параграфе. Для нас является особенно интересным тот несомненный факт, что методы (а отчасти и проблемы) общей динамики, до всяких предположений о числе степеней свободы исследуемых систем, носят на себе определенно выраженный статистический отпечаток. Это обстоятельство хорошо известно всем, кому приходилось сколько-нибудь внимательно присматриваться к исследованиям в этой области; так, основная теорема Биркхоффа формально эквивалентна некоторому предложению теории вероятностей; наоборот, теория стационарных стохастических процессов, составляющая собой одну из наиболее интересных глав современной теории вероятностей, формально совпадает с одним из разделов общей динамики. В чем здесь дело? На этот вопрос легко ответить. Важнейшей проблемой общей динамики является исследование зависимости характера движения произвольной механической системы от начальных данных, или, точнее, обнаружение как раз таких характеристик движения, которые в том или ином смысле от этих начальных данных «почти независимы»; такая величина для подавляющего большинства траекторий принимает значения, чрезвычайно близкие к некоторому постоянному числу. Но слова «для подавляющего большинства траекторий» имеют чаще всего тот смысл, что множество траекторий, не удовлетворяющих поставленному требованию, является метрически ничтожным в некотором мероопределении, т. е. имеющим своей мерой либо нуль, либо весьма малое положительное число. В этом смысле многие предложения общей динамики обладают своеобразной типичной формой; они высказывают, что для самых широких классов механических систем движение подчиняется тем или другим определенным условиям, если не для любых, то по крайней мере для метрически подавляющего большинства исходных состояний (начальных данных). Но известно, что предложения, получающие такого рода формулировку, в большинстве случаев оказываются формально эквивалентными некоторым теоремам теории вероятностей; эти последние с формальной точки зрения можно рассматривать как группу специальных проблем теории меры, и притом такую группу, которая особенно часто занимается установлением ничтожной малости, в метрическом отношении, тех или других множеств; достаточно вспомнить, что в терминах теории вероятностей находит себе адэкватное выражение большинство предложений теории функций вещественного переменного, связанных с понятиями сходимости «по мере», «почти всюду» и т. п.

Можно, таким образом, сказать, что уже общая динамика, служащая механической базой статистической механики, является учением, в значительной мере пронизанным идеями теории вероятностей и с успехом пользующимся ее методами и заимствованными у нее аналогиями.

Что же касается самой статистической механики, то она представляет собой такое учение, вероятностный характер которого сказывается в двух совершенно различных и полностью независимых друг от друга его чертах: в общей динамике как его механической базе и в постулате о большом числе степеней свободы, открывающем возможность самого широкого применения методов теории вероятностей.

3. Нам остается коснуться вопроса о том, в какой форме могут быть использованы методы и результаты теории вероятностей для отыскания асимптотических формул, приближенно выражающих фазовые средние тех или иных функций при больших числах степеней свободы (т. е. для систем, состоящих из большого числа частиц).

Как уже было упомянуто, в большинстве изложений эти асимптотические формулы вводятся без всякого обоснования; установив их для какого-либо особенно простого частного случая (например, для однородного одноатомного идеального газа), авторы обычно затем распространяют их с соответствующими изменениями на общий случай либо без всяких оговорок, либо приведя несколько аргументов эвристического характера. Едва ли не единственным исключением из этого общего правила является курс Фаулера. Дарвин и Фаулер, как мы уже упоминали, развивают для математического обоснования созданного ими метода получения асимптотических формул специальный, и притом весьма громоздкий, аналитический аппарат. Они нигде не пользуются результатами теории вероятностей в готовом виде; вместо этого они строят новое логическое здание; но фактически они все время движутся параллельно тому аналитическому пути, на котором теория вероятностей создает свои предельные теоремы. Отсюда остается только один шаг до создания метода, который нам представляется здесь наиболее целесообразным: вместо того, чтобы в усложненной редакции повторять весь тот длинный аналитический процесс, который приводит к предельным теоремам теории вероятностей, — найти сразу тот мост, который соединяет между собой эти два круга проблем; найти ту формулу перехода, которая прямо и целиком редуцировала бы всю асимптотическую проблематику статистической механики к предельным задачам теории вероятностей, в большинстве случаев уже решенным, или по меньшей мере таким, для решения которых у нас имеются в распоряжении готовые, многократно испытанные методы. Именно этим путем мы пойдем в предлагаемой книге. Мы считаем, что таким образом сразу достигаются две цели: со стороны принципиально-методологической с полной ясностью вскрываются роль и способы применения вероятностей в статистической механике; со стороны же формально-вычислительной статистическая механика впервые получает возможность полной математической строгостью обосновать свои асимптотические формулы, не создавая для этого никакого специального аналитического аппарата, а пользуясь готовыми результатами теории вероятностей. Чтобы подчеркнуть оба момента с возможной отчетливостью, мы в тексте приводим формулировки нужных нам предельных теорем теории вероятностей без доказательства, выделяя последнее в особое приложение в конце книги. Мы надеемся, что в таком изложении математическое обоснование статистической механики окажется доступным и многим из тех читателей, которых построения Фаулера отпугивают своей формальной громоздкостью.

Часть II

Геометрия и кинематика фазового пространства.

§ 3. Фазовое пространство механической системы.

В статистической механике состояние механической системы G с s степенями свободы удобно описывать значениями гамильтоновых переменных $q_1, q_2, \ldots, q_s$; $p_1, p_2, \ldots, p_s$; уравнения движения системы принимают при этом «каноническую» форму

$$\left.\begin{aligned} \frac{dq_i}{dt} &= \frac{\partial H}{\partial p_i}, \\ \frac{dp_i}{dt} &= -\frac{\partial H}{\partial q_i}, \end{aligned}\right\} \quad (1 \leqslant i \leqslant s), \tag{1}$$

где H так называемая гамильтонова функция $2s$ переменных $q_1, \ldots, p_s$ (мы будем всегда предполагать ее не зависящей явным образом от времени). Функция $H(q_i, p_k)$ есть интеграл уравнений (1); в самом деле, в силу этих уравнений

$$\frac{dH}{dt} = \sum_{i=1}^{s} \frac{\partial H}{\partial q_i}\frac{dq_i}{dt} + \sum_{i=1}^{s} \frac{\partial H}{\partial p_i}\frac{dp_i}{dt} = \sum_{i=1}^{s} \frac{\partial H}{\partial q_i}\frac{\partial H}{\partial p_i} - \sum_{i=1}^{s} \frac{\partial H}{\partial p_i}\frac{\partial H}{\partial q_i} = 0.$$

Так как система (1) содержит только уравнения первого порядка, то значениями гамильтоновых переменных $q_1, \ldots, p_s$ заданными для какого-нибудь одного момента времени, $t = t_0$, однозначно определяются их значения для любого (предыдущего или последующего) другого момента t . Вообразим себе евклидово пространство $2s$ измерений Γ , точки которого определяются декартовыми координатами $q_1, \ldots, p_s$; тогда каждому возможному состоянию нашей механической системы G будет соответствовать единственная определенная точка пространства Γ , которую мы будем называть и з о б р а ж а ю щ е й т о ч к о й данной системы; все же пространство Γ условимся называть ф а з о в ы м п р о с т р а н с т в о м этой системы. Мы увидим, что для целей статистической механики геометрическая иллюстрация совокупности возможных состояний системы посредством ее фазового пространства является чрезвычайно плодотворной и получает основное методологическое значение.

Так как состоянием системы в данный момент времени однозначно определяется ее состояние в любой другой момент, то движение изображающей точки в фазовом пространстве, которое отображает собой изменения состояния данной системы с течением времени, однозначно определяется ее начальным положением. При этом изображающая точка описывает в фазовом пространстве линию, которую мы будем называть т р а е к т о р и е й; из только что сказанного следует, что через каждую точку фазового пространства проходит одна единственная траектория, и кинематический закон движения изображающей точки вдоль этой траектории является однозначно определенным.

Если в момент t_0 изображающей точкой системы G служит некоторая точка M_0 пространства Γ , а в другой (предыдущий или последующий) момент t изображающей точкой является точка M , то M_0 и M взаимно однозначно определяют друг друга; мы можем сказать, что точка M_0 фазового пространства в течение промежутка времени (t_0, t) переходит в точку M ; но за этот же промежуток времени переходит в определенное новое положение и каждая другая точка пространства Γ , т. е. все это пространство преобразуется в самое себя, и притом взаимно однозначно, так как, обратно, положением точки в момент t однозначно определяется ее положение в момент t_0 . Далее, оставляя, например, t_0 неизменным и произвольно меняя t , мы видим, что вся совокупность возможных изменений состояния данной системы отображается как непрерывная последовательность (однопараметрическая группа) преобразований ее фазового пространства в самое себя, которую можно рассматривать как непрерывное движение этого пространства в самом себе. Этот образ также оказывается чрезвычайно удобным для целей статистической механики. Мы будем называть только что описанное движение фазового пространства в самом себе, его е с т е с т в е н н ы м д в и ж е н и е м. Так как смещение любой точки фазового пространства в его естественном движении за промежуток времени Δt зависит только от начального положения выбранной точки и от величины этого промежутка времени и не зависит от выбора начального момента времени, то естественное движение фазового пространства стационарно; это означает, что скорости точек фазового пространства в этом движении однозначно зависят от положения этих точек и не меняются с течением времени.

Гамильтоновы переменные $q_1, \ldots, p_s$ данной системы G мы в дальнейшем часто будем называть динамическими координатами ее изображающей точки в пространстве Γ, а любую функцию этих переменных — фазовой функцией данной системы. Важнейшей фазовой функцией является гамильтонова функция $H(q_1, \ldots, p_s)$; заданием ее полностью определяется механическая природа данной системы, ибо полностью описывается система уравнений движения; в частности, заданием ее полностью определяется естественное движение фазового пространства данной системы.

Иногда, когда это будет удобно, мы будем обозначать совокупность динамических переменных данной механической системы (точку фазового пространства) одной буквой P и соответственно этому записывать в виде $f(P)$ произвольную фазовую функцию.

Бывают случаи, когда фазовое пространство Γ имеет часть Γ', обладающую тем свойством, что любая точка этой части не выходит за нее в течение всего естественного движения пространства Γ; такая часть Γ' участвует в естественном движении, преобразуясь сама в себя, и называется поэтому инвариантной частью пространства Γ; мы увидим в дальнейшем, что понятие инвариантной части играет в принципиальных вопросах статистической механики весьма существенную роль.

Специальная форма гамильтоновой системы (1) влечет за собой, как легко предвидеть, тот факт, что естественным движением фазового пространства может служить далеко не любое непрерывное преобразование этого пространства в самое себя. Естественному движению присущи некоторые особые свойства, и важнейшие из этих свойств могут быть формулированы в виде двух теорем, на которых в значительной степени основывается все построение, статистической механики. К доказательству этих теорем мы теперь и переходим.

§ 4. Теорема Лиувилля.

Первая из этих двух теорем была (в несколько более узких предположениях) доказана французским математиком Лиувиллем в середине прошлого столетия.

Пусть M любое измеримое (в смысле Лебега) множество точек фазового пространства Γ данной механической системы. В естественном движении этого пространства множество M через промежуток времени t переходит в некоторое другое множество M_t. Теорема Лиувилля утверждает, что мера множества M_t, совпадает, при любом t, с мерой множества M. Другими словами, мера измеримых множеств является инвариантом естественного движения пространства Γ.

Для доказательства этой теоремы нам будет удобно ввести для динамических координат точек пространства Γ более однородное обозначение. Положим

$$x_i = q_i, \quad x_{s+i} = p_i \quad (i = 1, 2, \ldots, s)$$

и

$$X_i = \frac{\partial H}{\partial p_i}, \quad X_{s+i} = -\frac{\partial H}{\partial q_i} \quad (i = 1, 2, \ldots, s);$$

в этих обозначениях каноническая система уравнений (1) предыдущего параграфа получает вид

$$\frac{dx_i}{dt} = X_i(x_1, x_2, \ldots, x_{2s}) \quad (1 \leqslant i \leqslant 2s). \tag{2}$$

Заметим для дальнейшего, что

$$\sum_{i=1}^{2s} \frac{\partial X_i}{\partial x_i} = \sum_{i=1}^{s} \frac{\partial^2 H}{\partial p_i \partial q_i} - \sum_{i=1}^{s} \frac{\partial^2 H}{\partial q_i \partial p_i} = 0. \tag{3}$$

Обозначая через $x_i^{(0)}$ $(1 \leqslant i \leqslant 2s)$ значения переменных x_i в какой-либо определенный момент времени t_0, мы получаем в качестве однозначно определенного решения системы (2) систему функций

$$x_i = f_i(t; x^{(0)}, \ldots, x_{2s}^{(0)}) \quad (1 \leqslant i \leqslant 2s).$$

Условимся обозначать вообще через $\mathfrak{M}A$ меру множества A ; тогда [5])

$$\mathfrak{M}M_t = \int\limits_{M_t} dx_1 \dots dx_{2s}.$$

Произведем в этом интеграле преобразование переменных, полагая

$$x_i = f_i(t; y_1, \dots, y_{2s}),$$

где t играет роль вспомогательного параметра; так как точка $(y_i, \dots, y_{2s})$ пространства Γ , очевидно, пробегает множество M , когда точка $(x_1, \dots, x_{2s})$ пробегает множество M_t , то

$$\mathfrak{M}M_t = \int\limits_{M} J(t; y_1, \dots, y_{2s})\, dy_1 \dots dy_{2s},$$

где

$$J = J(t; y_1, \dots, y_{2s}) = \frac{\partial(x_1, \dots, x_{2s})}{\partial(y_1, \dots, y_{2s})}.$$

Дифференцируя $\mathfrak{M}M_t$, по параметру t , мы находим:

$$\frac{d\mathfrak{M}M_t}{dt} = \int\limits_{M} \frac{\partial J}{\partial t}\, dy_1 \dots dy_{2s}. \tag{4}$$

Определим $\partial J/\partial t$; применяя правило дифференцирования определителей, находим:

$$\frac{\partial J}{\partial t} = \sum_{i=1}^{2s} J_i, \tag{5}$$

где

$$J_i = \frac{\partial(x_1, \dots, x_{i-1}, \partial x_i/\partial t, x_{i+1}, \dots, x_{2s})}{\partial(y_1, \dots, y_{2s})} \quad (1 \leqslant i \leqslant 2s),$$

или в силу системы (2) (причем наше $\partial x_i/\partial t$ совпадает, конечно, с dx_i/dt этой системы):

$$J_i = \frac{\partial(x_1, \dots, x_{i-1}, X_i, x_{i+1}, \dots, x_{2s})}{\partial(y_1, \dots, y_{2s})} \quad (1 \leqslant i \leqslant 2s),$$

Но

$$\frac{\partial X_i}{\partial y_k} = \sum_{r=1}^{2s} \frac{\partial X_i}{\partial x_r} \frac{\partial x_r}{\partial y_k} \quad (1 \leqslant i \leqslant 2s, 1 \leqslant k \leqslant 2s).$$

а потому предыдущее равенство дает:

$$J_i = \sum_{r=1}^{2s} \frac{\partial X_i}{\partial x_r} \frac{\partial(x_1, \dots, x_{i-1}, x_r, x_{i+1}, \dots, x_{2s})}{\partial(y_1, \dots, y_{2s})} \quad (1 \leqslant i \leqslant 2s).$$

Но, очевидно,

$$\frac{\partial(x_1, \dots, x_{i-1}, x_r, x_{i+1}, \dots, x_{2s})}{\partial(y_1, \dots, y_{2s})} = \begin{cases} J, & \text{если } r = i, \\ 0, & \text{если } r \neq i, \end{cases}$$

вследствие чего

$$J_i = J \frac{\partial X_i}{\partial x_i} \quad (1 \leqslant i \leqslant 2s).$$

Подставляя эти выражения в соотношение (5) и пользуясь равенством (3), находим:

$$\frac{\partial J}{\partial t} = J \sum_{i=1}^{2s} \frac{\partial X_i}{\partial x_i} = 0;$$

[5]) На протяжении этой книги мы в большинстве случаев будем записывать многомерные интегралы с помощью одного знака интеграла; кратность же интеграла определяется либо числом стоящих под его знаком дифференциалов, либо другими очевидными соображениями. В случаях, когда область интеграции явно не указана, всегда имеется в виду интеграция по всему пространству соответствующего числа измерений.

но в таком случае соотношение (4) дает:

$$\frac{d\mathfrak{M}M_t}{dt} = 0,$$

чем и доказывается инвариантность меры в естественном движении фазового пространства.

Следствие. В естественном движении фазового пространства каждая точка P за промежуток времени t переходит в однозначно определенную другую точку, которую мы всегда будем обозначать через P_t ; если $f(P)$ произвольная фазовая функция, то мы будем полагать

$$f(P_t) = f(P,t);$$

здесь t может, конечно, быть и отрицательным. Пусть теперь M измеримое в смысле Лебега множество точек пространства Γ , имеющее конечную меру, и $f(P)$ фазовая функция, интегрируемая в смысле Лебега на Γ . В силу теоремы Лиувилля элемент dV пространства Γ за промежуток времени t переходит в равный ему по объему элемент dV_t . Рассмотрим интеграл

$$\int\limits_{M_t} f(P)\, dV_t$$

произведем в нем замену переменных, вводя в качестве новых переменных значения динамических координат той точки, которая переходит в точку P через промежуток времени t ; при этом, очевидно, 1) областью интеграции становится множество M ; 2) в подинтегральной функции символический аргумент P должен быть заменен на P_t ; 3) элемент dV_t заменяется равным ему элементом dV ; таким образом, мы получаем:

$$\int\limits_{M_t} f(P)\, dV_t = \int\limits_{M} f(P_t)\, dV = \int\limits_{M} f(P,t)\, dV;$$

разумеется, мы можем и в левой части писать dV вместо dV_t :

$$\int\limits_{M_t} f(P)\, dV = \int\limits_{M} f(P,t)\, dV; \tag{6}$$

в частности, если множество M инвариантно, то при любом t

$$\int\limits_{M} f(P)\, dV = \int\limits_{M} f(P,t)\, dV. \tag{7}$$

§ 5. Теорема Биркхоффа.

Вторая теорема, к доказательству которой мы теперь должны перейти была доказана относительно недавно (в 1931 г.) американским ученым Биркхоффом (приводимая нами форма доказательства принадлежит А. Н. Колмогорову).

Пусть V инвариантная часть фазового пространства, имеющая конечный объем; пусть $f(P)$ суммируемая на V фазовая функция, определенная для всех точек $P \in V$ [6]).

Теорема Биркхоффа утверждает, что *предел*

$$\lim_{C\to\infty} \frac{1}{C} \int\limits_0^C f(P,t)\, dt$$

существует для всех точек P множества V , за исключением, самое большее, некоторого множества меры нуль (т. е. существует, как говорят более кратко, почти всюду на V). Само собой разумеется, что предел существует почти всюду и при $C \to -\infty$. Очевидно, мы можем рассматривать величину $\frac{1}{C}\int\limits_0^C f(P,t)\, dt$ как среднее значение функции $f(P)$ вдоль траектории, выходящей из точки P , за промежуток времени $(0, C)$; предел этого выражения при

[6]) Запись $a \in A$ означает: a есть элемент множества A .

$C \to \infty$ мы будем называть в р е м е н н о́ ю с р е д н е й функции $f(P)$ вдоль траектории, выходящей из точки P; теорема Биркхоффа утверждает, что для суммируемой функции временные средние существуют вдоль траекторий, выходящих из почти всех точек множества V.

Переходим к доказательству. Положим во всем дальнейшем для любого целого числа n

$$\int\limits_n^{n+1} f(P,t)\,dt = x_n = x_n(P),$$

$$\int\limits_n^{n+1} |f(P,t)|\,dt = y_n = y_n(P).$$

Л е м м а 1. *Почти всюду на* V *при* $n \to \infty$

$$\frac{1}{n}\, y_n(P) \to 0.$$

Доказательство этой леммы основывается на теореме Лиувилля. Вводя в интеграле, определяющем величину y_n, новое переменное α посредством соотношения $t = n + \alpha$, находим:

$$y_n(P) = \int\limits_0^1 |f(P, n+\alpha)|\,d\alpha = \int\limits_0^1 |f(P_n, \alpha)|\,d\alpha = y_0(P_n), \tag{8}$$

так как, очевидно,

$$f(P, n+\alpha) = f(P_n, \alpha).$$

Обозначим теперь через $E_{n,n}$ и $E_{n,0}$, множества точек P, принадлежащих множеству V и удовлетворяющих соответственно неравенствам

$$y_n(P) > \varepsilon n \quad \text{и} \quad y_0(P) > \varepsilon n,$$

где ε произвольное фиксированное положительное число. Легко видеть, что в естественном движении пространства Γ множество $E_{n,n}$, через промежуток времени n переходит в множество $E_{n,0}$; в самом деле, в силу (8) неравенство $y_n(P) > \varepsilon n$ равносильно неравенству $y_0(P_n) > \varepsilon n$; поэтому из $P \in E_{n,n}$ следует $P_n \in E_{n,0}$, и обратно. В силу теоремы Лиувилля поэтому

$$\mathfrak{M}E_{n,n} = \mathfrak{M}E_{n,0} \tag{9}$$

Покажем теперь, что ряд

$$\sum_{n=1}^{\infty} \mathfrak{M}E_{n,n}$$

сходится. В силу (9) этот ряд может быть записан и в виде

$$\sum_{n=1}^{\infty} \mathfrak{M}E_{n,0},$$

или, обозначая через F_m совокупность точек множества V, для которых $m\varepsilon < y_0(P) \leqslant (m+1)\varepsilon$, и замечая, что $E_{n,0} = \sum\limits_{m=n}^{\infty} F_m$, — в виде

$$\begin{aligned}
\sum_{n=1}^{\infty}\sum_{m=n}^{\infty} \mathfrak{M}F_m &= \sum_{m=1}^{\infty}\sum_{n=1}^{m} \mathfrak{M}F_m = \sum_{m=1}^{\infty} m\,\mathfrak{M}F_m = \\
&= \frac{1}{\varepsilon}\sum_{m=1}^{\infty} m\varepsilon\,\mathfrak{M}F_m \leqslant \frac{1}{\varepsilon}\sum_{m=1}^{\infty}\ \int\limits_{m\varepsilon < y_0 \leqslant (m+1)\varepsilon} y_0(P)\,dV \leqslant \\
&\leqslant \frac{1}{\varepsilon}\int\limits_V y_0(P)\,dV = \frac{1}{\varepsilon}\int\limits_V dV \int\limits_0^1 |f(P,\alpha)|\,d\alpha = \\
&= \frac{1}{\varepsilon}\int\limits_0^1 d\alpha \int\limits_V |f(P,\alpha)|\,dV,
\end{aligned}$$

где dV элемент объема пространства Γ .

Так как V есть инвариантная часть пространства Γ , то последнее выражение в силу формулы (7) равно

$$\frac{1}{\varepsilon}\int\limits_0^1 d\alpha \int\limits_V |f(P)|\,dV = \frac{1}{\varepsilon}\int\limits_V |f(P)|\,dV,$$

что представляет собой конечное число в силу предположенной суммируемости функции $f(P)$. Этим наше утверждение доказано.

На основании известной теоремы метрической теории множеств отсюда следует, что каждая точка множества V , за исключением самое большее некоторого множества меры нуль, принадлежит не более чем конечному числу множеств последовательности $E_{n,n}$ $(n = 1, 2, \ldots)$. Другими словами, для почти всех точек P множества V существует такое число $N = N(P)$, что при любом $n > N$

$$y_n(P) \leqslant \varepsilon n.$$

Этим лемма 1 и доказана ввиду произвольности числа ε .

Положим теперь при $a < b$

$$h_{ab}(P) = \frac{1}{b-a}\int\limits_a^b f(P,t)\,dt;$$

в силу данного выше определения величин x_n мы имеем в случае, когда a и b целые числа,

$$h_{ab}(P) = \frac{1}{b-a}(x_a + x_{a+1} + \ldots + x_{b-1}).$$

Л е м м а 2. *Если величина* $h_{0n}(P)$ *, при* n *, безгранично возрастающем по целым значениям, лишена предела на множестве* M *положительной меры, то существуют такие два вещественных числа* α *и* β $(\alpha < \beta)$ *и такая часть* M^* *множества* M *, что* $\mathfrak{M}M^* > 0$ *и в любой точке* P *множества* M^*

$$l(P) = \liminf_{n\to\infty} h_{0n}(P) < \alpha,$$
$$L(P) = \limsup_{n\to\infty} h_{0n}(P) > \beta.$$

Это почти самоочевидное предложение доказывается весьма просто. Рассмотрим совокупность всех интервалов $\delta_n(\alpha_n, \beta_n)$ с рациональными концами (порядок нумерации безразличен). Если P точка множества M , то $l(P) < L(P)$ [7]), а потому среди интервалов δ_n найдется первый, — пусть это будет δ_m , — для которого

$$l(P) < \alpha_m < \beta_m < L(P).$$

Обозначим через M_m совокупность тех точек P множества M , которые в только что указанном смысле связаны с интервалом δ_m ; очевидно, что

$$M = \sum_{m=1}^{\infty} M_m$$

и что множества M_i и M_k при $i \neq k$ не имеют общих точек. Так как $\mathfrak{M}M > 0$, то по меньшей мере для одного m $\mathfrak{M}M_m > 0$; полагая тогда $\alpha = \alpha_m$, $\beta = \beta_m$, $M_m = M^*$, мы видим, что лемма 2 доказана.

[7]) Исключение составляет, конечно, случай, когда $h_{0n}(P) \to +\infty$ или $h_{0n}(P) \to -\infty$. Легко видеть, однако, что для суммируемой функции эти соотношения могут иметь место лишь на множестве меры нуль. В самом деле, если бы, например, мы имели $h_{0n}(P) \to +\infty$ на множестве положительной меры, то прежде всего мы могли бы в силу известной теоремы Егорова утверждать равномерность этого процесса на некотором другом множестве. Пусть $A > 0$ произвольно велико и пусть при $n > n_0 = n_0(A)$ $h_{0n}(P) > A$ всюду на множестве N . Интеграция по множеству N дает при $n > n_0$ в силу формулы (6) стр. 14:

$$A\,\mathfrak{M}N \leqslant \int\limits_N h_{0n}(P)\,dV = \frac{1}{n}\int\limits_0^n d\alpha \int\limits_N f(P,\alpha)\,dV = \frac{1}{n}\int\limits_0^n d\alpha \int\limits_{N_\alpha} f(P)\,dV \leqslant \int\limits_V |f(P)|\,dV,$$

что, очевидно, создает противоречие, ибо число A произвольно велико.

Допустим теперь, что предпосылки леммы 2 выполнены. Пусть мы имеем точку P множества M^* и отрезок (a,b) $(a<b)$ натурального ряда. Условимся называть этот отрезок собственным отрезком точки P, если выполняются следующие условия:

$$1)\ h_{ab}(P)>\beta,$$
$$2)\ h_{ab'}(P)\leqslant\beta \text{ при } a<b'<b.$$

Покажем, что два собственных отрезка (a_1,b_1) и (a_2,b_2) одной и той же точки P не могут перекрываться между собой частично. В самом деле, если бы мы, например, имели $a_1<a_2<b_1<b_2$, то было бы, очевидно,

$$(b_1-a_1)h_{a_1b_1}=(a_2-a_1)h_{a_1a_2}+(b_1-a_2)h_{a_2b_1},$$

причем в силу условия 2)

$$h_{a_1a_2}\leqslant\beta,\quad h_{a_2b_1}\leqslant\beta,\quad h_{a_1b_1}>\beta,$$

что приводило бы к неверному соотношению

$$\beta(b_1-a_1)<\beta(a_2-a_1)+\beta(b_1-a_2)=\beta(b_1-a_1).$$

Условимся, далее, называть собственный отрезок точки P максимальным собственным отрезком ранга s, если его длина не превосходит s и если он не содержится ни в каком другом собственном отрезке той же точки, длина которого также не превосходила бы s. Легко видеть, что каждый собственный отрезок длины, не превосходящей s, содержится в одном и только одном максимальном собственном отрезке ранга s; в самом деле, среди всех собственных отрезков длины, не превосходящей s, содержащих данный, найдется отрезок наибольшей длины; очевидно, это будет максимальный собственный отрезок ранга s; единственность же его вытекает из того, что два таких отрезка, если бы они существовали, должны были бы иметь общие точки (так как оба они содержат данный отрезок); но в таком случае либо один из них содержался бы в другом и, следовательно, не был бы максимальным ранга s, либо они частично перекрывались бы, что невозможно в силу только что доказанного. Для любого натурального числа s обозначим теперь через M_s совокупность тех точек P множества M^*, для которых хотя бы при одном $n\leqslant s$

$$h_{0n}(P)>\beta;$$

очевидно, что каждая точка P множества M^* принадлежит всем множествам M_s, с достаточно высоким индексом, откуда

$$M^*=\sum_{s=1}^{\infty}M_s,$$

и, так как $M_s\subset M_{s+1}$,

$$\mathfrak{M}M^*=\lim_{s\to\infty}\mathfrak{M}M_s.$$

Но $\mathfrak{M}M^*>0$; следовательно, при достаточно большом s и $\mathfrak{M}M_s>0$, в дальнейшем мы под s будем понимать некоторое закрепленное натуральное число, удовлетворяющее этому условию.

Лемма 3. *Для того, чтобы точка P принадлежала множеству M_s, необходимо и достаточно, чтобы она имела максимальный собственный отрезок (a,b) ранга s, концы которого удовлетворяют неравенствам $a\leqslant 0<b$.*

Доказательство. 1) Пусть $P\in M_s$, и пусть n наименьшее натуральное число, для которого $h_{0n}(P)>\beta$, так что $n\leqslant s$. Тогда отрезок $(0,n)$, очевидно, есть собственный отрезок точки P; как мы установили выше, он содержится в единственном максимальном отрезке ранга s; этот последний отрезок, очевидно, удовлетворяет всем условиям леммы 3.

2) Пусть точка P имеет максимальный собственный отрезок (a,b) ранга s, концы которого удовлетворяют неравенствам $a\leqslant 0<b$; покажем, что в таком случае $h_{0b}(P)>\beta$, чем, очевидно, доказательство леммы 3 будет завершено, ибо $b\leqslant b-a\leqslant s$.

В случае $a=0$ наше утверждение очевидно, так как (a,b) собственный отрезок точки P, и следовательно, $h_{ab}(P)>\beta$. Если $a<0$, то

$$(b-a)h_{ab}(P)=(x_a+\ldots+x_{-1})+(x_0+\ldots+x_{b-1}),$$

или

$$(b-a)h_{ab}(P)=-ah_{a0}(P)+bh_{0b}(P),$$

откуда
$$h_{0b}(P)=\frac{1}{b}[(b-a)h_{ab}(P)+ah_{a0}(P)];$$
но по определению собственного отрезка
$$h_{ab}(P)>\beta,\quad h_{a0}(P)\leqslant\beta,$$
и так как $b-a>0$ и $a<0$, то
$$h_{0b}(P)>\frac{1}{b}[(b-a)\beta+a\beta]=\beta,$$
что и требовалось доказать.

Рассмотрим теперь любую точку P множества M_s и связанный с нею в смысле леммы 3 максимальный собственный отрезок (a,b) ранга s , так что $a\leqslant 0<b$, $b-a\leqslant s$. Положим $b-a=q$, $-a=p$, так что $1\leqslant q\leqslant s$ и $0\leqslant p\leqslant q-1$; будем в дальнейшем обозначать через δ_{pq} этот отрезок $(-p,-p+q)$ и через M_{pq} совокупность тех точек множества M_s , которые связаны в смысле леммы 3 с отрезком δ_{pq} , так что
$$M_s=\sum_{q=1}^{s}\sum_{p=0}^{q-1}M_{pq}.$$
Легко убедиться в том, что в естественном движении пространства Γ множество M_{0q} по прошествии p единиц времени переходит в множество M_{pq} (ибо $h_{0q}(P)=h_{-p,q-p}(P_p)$); отсюда
$$\mathfrak{M}M_{pq}=\mathfrak{M}M_{0q}\quad(0\leqslant p\leqslant q-1).$$
Очевидно, далее, что множества M_{pq} с различными парами индексов не могут иметь между собой общих точек. Наконец, в силу формулы (6) из того же взаимоотношения между множествами M_{0q} и M_{pq} вытекает, что для любой суммируемой функции $\varphi(P)$
$$\int\limits_{M_{pq}}\varphi(P)\,dV=\int\limits_{M_{0q}}\varphi(P,p)\,dV.$$

В силу всего сказанного мы имеем:
$$\begin{aligned}\int\limits_{M_s}x_0(P)\,dV&=\sum_{q=1}^{s}\sum_{p=0}^{q-1}\int\limits_{M_{pq}}x_0(P)\,dV=\sum_{q=1}^{s}\sum_{p=0}^{q-1}\int\limits_{M_{0q}}x_0(P_p)\,dV=\\&=\sum_{q=1}^{s}\sum_{p=0}^{q-1}\int\limits_{M_{0q}}dV\int\limits_0^1 f(P_p,t)\,dt=\\&=\sum_{q=1}^{s}\sum_{p=0}^{q-1}\int\limits_{M_{0q}}dV\int\limits_p^{p+1}f(P,\alpha)\,d\alpha=\\&=\sum_{q=1}^{s}\int\limits_{M_{0q}}dV\int\limits_0^q f(P,\alpha)\,d\alpha=\\&=\sum_{q=1}^{s}\int\limits_{M_{0q}}qh_{0q}(P)\,dV>\beta\sum_{q=1}^{s}q\,\mathfrak{M}M_{0q}=\\&=\beta\sum_{q=1}^{s}\sum_{p=0}^{q-1}\mathfrak{M}M_{pq}=\beta\,\mathfrak{M}M_s.\end{aligned}$$
Это соотношение, будучи справедливым для всех достаточно больших s дает в пределе при $s\to\infty$:
$$\int\limits_{M^*}x_0(P)\,dV\geqslant\beta\,\mathfrak{M}M^*. \tag{10}$$

Но так как для всех точек множества M^* имеет место также и неравенство

$$\liminf_{n\to\infty} h_{0n}(P) < \alpha,$$

то мы, очевидно, можем в точности тем же путем, каким мы пришли к неравенству (10), доказать и неравенство

$$\int\limits_{M^*} x_0(P)\,dV \leqslant \alpha\,\mathfrak{M}M^*. \tag{11}$$

Так как $\alpha < \beta$, то неравенства (10) и (11) противоречат друг другу, тем самым доказывая невозможность нашего предположения $\mathfrak{M}M^* > 0$; другими словами, предел

$$\lim_{n\to\infty} h_{0n}(P)$$

должен существовать почти всюду; для доказательства теоремы Биркхоффа нам остается поэтому только освободиться от предположения о целочисленности параметра n; это достигается легко с помощью леммы 1.

В самом деле, так как выражение

$$\frac{1}{b}\int\limits_0^{[b]} f(P,t)\,dt$$

(где $[b]$ целая часть числа b) при $b\to\infty$ лишь стремящимся к единице множителем отличается от выражения $\frac{1}{[b]}\int\limits_0^{[b]} f(P,t)\,dt$, имеющего, как мы убедились, почти всюду определенный предел, то и предел

$$\lim_{b\to\infty}\frac{1}{b}\int\limits_0^{[b]} f(P,t)\,dt$$

существует почти всюду. Но, с другой стороны,

$$\left|\frac{1}{b}\int\limits_0^{b} f(P,t)\,dt - \frac{1}{b}\int\limits_0^{[b]} f(P,t)\,dt\right| \leqslant \frac{1}{b}\int\limits_{[b]}^{b} |f(P,t)|\,dt \leqslant \frac{1}{[b]}\int\limits_{[b]}^{[b]+1} |f(P,t)|\,dt = \frac{y_{[b]}(P)}{[b]} \to 0 \quad (b\to\infty)$$

в силу леммы 1. Следовательно, и предел

$$\lim_{b\to\infty}\frac{1}{b}\int\limits_0^{b} f(P,t)\,dt$$

существует почти всюду на множестве V, чем теорема Биркхоффа окончательно доказана.

§ 6. Случай метрической неразложимости.

В предыдущем параграфе мы условились называть величину

$$\hat{f}(P) = \lim_{C\to\infty}\frac{1}{C}\int\limits_0^{C} f(P,t)\,dt$$

«временно́ю средней» функции $f(P)$ вдоль траектории, выходящей из точки P; такое наименование, строго говоря, становится целесообразным лишь после того, как мы убедимся в том, что эта величина не зависит от выбора исходной точки на данной траектории, т. е. что для любых P и t

$$\hat{f}(P_t) = \hat{f}(P)$$

(в предположении, конечно, что $\hat{f}(P)$ существует). Докажем это.

Пусть для определенности $t > 0$. Так как по предположению

$$\lim_{C\to\infty} \frac{1}{C+t} \int\limits_0^{C+t} f(P,\alpha)\,d\alpha = \hat{f}(P)$$

существует и так как разность

$$\frac{1}{C} \int\limits_0^{C+t} f(P,\alpha)\,d\alpha - \frac{1}{C+t} \int\limits_0^{C+t} f(P,\alpha)\,d\alpha = \frac{t}{C}\frac{1}{C+t} \int\limits_0^{C+t} f(P,\alpha)\,d\alpha \to 0$$

при $C \to \infty$, то и

$$\lim_{C\to\infty} \frac{1}{C} \int\limits_0^{C+t} f(P,\alpha)\,d\alpha = \hat{f}(P); \tag{12}$$

а так как

$$\frac{1}{C}\int\limits_0^{C} f(P_t,\alpha)\,d\alpha = \frac{1}{C}\int\limits_0^{C} f(P,t+\alpha)\,d\alpha =$$

$$= \frac{1}{C}\int\limits_t^{t+C} f(P,\alpha)\,d\alpha = \frac{1}{C}\int\limits_0^{t+C} f(P,\alpha)\,d\alpha - \frac{1}{C}\int\limits_0^{t} f(P,\alpha)\,d\alpha,$$

где в силу (12) при $C \to \infty$ уменьшаемое правой части стремится к $\hat{f}(P)$, а вычитаемое, очевидно, имеет пределом нуль, то и

$$\lim_{C\to\infty} \frac{1}{C}\int\limits_0^{C} f(P_t,\alpha)\,d\alpha = \hat{f}(P);$$

и так как этот предел по определению есть $\hat{f}(P_t)$, то наше утверждение доказано.

Перейдем теперь к рассмотрению важнейшего частного случая теоремы Биркхоффа. Пусть снова V означает некоторую инвариантную часть (конечного объема) пространства Γ . Условимся называть эту часть м е т р и ч е с к и н е р а з л о ж и м о й, если она не может быть представлена в виде

$$V = V_1 + V_2,$$

где V_1 и V_2 инвариантные множества положительной меры. Чтобы яснее представить себе содержание этого понятия, заметим, что множество V , подобно всякому инвариантному множеству, есть некоторая совокупность целых траекторий. Если мы этот клубок траекторий разобьем каким угодно способом на два клубка (так, что каждый снова состоит из целых траекторий), то при метрической неразложимости множества V возможен лишь один из следующих двух случаев: либо одна из составных частей имеет меру 0 (и следовательно, другая — меру $\mathfrak{M}V$), либо обе составные части представляют собой неизмеримые множества.

В случае метрической неразложимости множества V теорема Биркхоффа может быть значительно уточнена; именно, имеет место

Т е о р е м а. *Если множество V метрически неразложимо, то почти всюду на V*

$$\hat{f}(P) = \frac{1}{\mathfrak{M}V}\int\limits_V f(P)\,dV.$$

Величина, стоящая в правой части этого равенства, может, очевидно рассматриваться как среднее значение функции f на всем множестве V . Мы будем называть ее ф а з о в о й с р е д н е й функции f (на множестве V) и обозначать через $\overline{f}$. Таким образом только что формулированная нами теорема утверждает, что в случае метрической неразложимости множества V временная средняя $\hat{f}(P)$ любой суммируемой функции f для почти всех исходных точек P одна и та же и совпадает с фазовой средней $\overline{f}$ той же функции.

Для доказательства убедимся прежде всего в том, что величина $\hat{f}(P)$ постоянна почти всюду на V. Если бы это было не так, то существовало бы такое вещественное число α, что, разбивая множество V на две части V_1 и V_2, соответственно определяемые условиями $\hat{f}(P) > \alpha$ и $\hat{f}(P) \leqslant \alpha$, мы имели бы $\mathfrak{M}V_1 > 0$ и $\mathfrak{M}V_2 > 0$ [8]). Но в силу теоремы, доказанной в начале настоящего параграфа, множества V_1 и V_2 инвариантны, вследствие чего разложение $V = V_1 + V_2$ стоит в противоречии с допущенной нами метрической неразложимостью множества V. Итак, величина $\hat{f}(P)$ имеет почти всюду на V одно и то же значение, которое мы обозначим через a; остается показать, что $a = \overline{f}$.

Положим

$$f_C(P) = \frac{1}{C} \int\limits_0^C f(P,t)\, dt.$$

Имеем:

$$a = \frac{1}{\mathfrak{M}V} \int\limits_V a\, dV = \frac{1}{\mathfrak{M}V} \int\limits_V [a - f_C(P)]\, dV + \frac{1}{\mathfrak{M}V} \int\limits_V f_C(P)\, dV.$$

Но в силу инвариантности множества V (см. формулу (7) на стр. 14)

$$\frac{1}{\mathfrak{M}V} \int\limits_V f_C(P)\, dV = \frac{1}{C\,\mathfrak{M}V} \int\limits_0^C dt \int\limits_V f(P,t)\, dV =$$

$$= \frac{1}{C\,\mathfrak{M}V} \int\limits_0^C dt \int\limits_V f(P)\, dV = \frac{1}{\mathfrak{M}V} \int\limits_V f(P)\, dV = \overline{f}.$$

Поэтому

$$a = \frac{1}{\mathfrak{M}V} \int\limits_V [a - f_C(P)]\, dV + \overline{f};$$

таким образом, величина

$$\frac{1}{\mathfrak{M}V} \int\limits_V [a - f_C(P)]\, dV = a - \overline{f}$$

не зависит от C; наша теорема будет доказана, если мы покажем, что этот интеграл равен нулю.

Пусть $\varepsilon > 0$ произвольно мало. Обозначим через $V_1(C)$ совокупность точек P множества V, для которых

$$|a - f_C(P)| < \varepsilon,$$

и положим

$$V_2(C) = V - V_1(C).$$

Очевидно,

$$\begin{aligned} \left| \int\limits_V [a - f_C(P)]\, dV \right| &\leqslant \int\limits_{V_1(C)} |a - f_C(P)|\, dV + \int\limits_{V_2(C)} |a - f_C(P)|\, dV \leqslant \\ &\leqslant \varepsilon\, \mathfrak{M}V + |a|\, \mathfrak{M}V_2(C) + \int\limits_{V_2(C)} |f_C(P)|\, dV. \end{aligned} \qquad (13)$$

Так как $f_C(P)$ почти всюду на V имеет при $C \to \infty$ своим пределом a, то мера множества $V_2(C)$ стремится к нулю при $C \to \infty$ (сходимость по мере); при достаточно большом C мы

[8]) Вот доказательство: для любого натурального числа n разобьем числовую прямую на отрезки $\left(\frac{k}{2^n}, \frac{k+1}{2^n}\right)$ $(-\infty < k < +\infty)$ и назовем такой отрезок существенным, если совокупность точек P множества V, для которых значения функции $\hat{f}(P)$ принадлежат этому отрезку, имеет положительную меру; если хотя бы для одного n имеется два существенных отрезка, то наше утверждение, очевидно, доказано; если же при любом n существенный отрезок δ_n имеется лишь один, то, очевидно, $\delta_{n+1} \subset \delta_n$, так что совокупность отрезков δ_n $(n = 1, 2, \dots)$ имеет единственную общую точку α; очевидно, что и в этом случае $\hat{f}(P) = \alpha$ почти всюду на множестве V.

имеем поэтому $\mathfrak{M}V_2(C) < \varepsilon$. Но

$$\int\limits_{V_2(C)} |f_C(P)|\,dV \leqslant \frac{1}{C}\int\limits_0^C dt \int\limits_{V_2(C)} |f(P,t)|\,dV = \frac{1}{C}\int\limits_0^C dt \int\limits_{V_2(C,t)} |f(P)|\,dV, \tag{14}$$

где $V_2(C,t)$ есть множество точек, в которое переходит множество $V_2(C)$ за промежуток времени t в естественном движении фазового пространства, так что в силу теоремы Лиувилля при любом t

$$\mathfrak{M}V_2(C,t) = \mathfrak{M}V_2(C),$$

и значит, $\mathfrak{M}V_2(C,t)$ при $C \to \infty$ стремится к нулю равномерно относительно t . Поэтому в силу абсолютной непрерывности интегралов суммируемых функций мы можем выбрать C настолько большим, что при любом t

$$\int\limits_{V_2(C,t)} |f(P)|\,dV < \varepsilon;$$

соотношение (14) показывает, что в этом случае и

$$\int\limits_{V_2(C)} |f_C(P)|\,dV < \varepsilon,$$

в силу этого соотношение (13) дает:

$$\left|\int\limits_V [a - f_C(P)]\,dV\right| \leqslant \varepsilon\,\mathfrak{M}V + |a|\varepsilon + \varepsilon,$$

т. е. левая часть этого неравенства сколь угодно мала при достаточно большом C ; а так как она, как установлено выше, от C не зависит, то она должна обращаться в нуль, что и требовалось доказать.

§ 7. Структурные функции.

Важнейшей с физической точки зрения фазовой функцией данной механической системы служит ее полная энергия

$$E = E(q_1, \ldots, q_s; p_1, \ldots, p_s).$$

Эта функция для изолированной системы сохраняет постоянное значение, т. е. является интегралом системы уравнений движения. Для любого постоянного a область фазового пространства, для точек которой $E = a$, есть поэтому инвариантная часть фазового пространства; для краткости мы будем называть такие области *поверхностями постоянной энергии*. Мы будем рассматривать только такие случаи, когда функция E ограничена снизу во всем пространстве Γ (так обстоит дело для большинства физически интересных систем); располагая произволом в выборе аддитивной постоянной в выражении потенциальной энергии (входящей в качестве слагаемого в выражение функции E), мы можем считать нижнюю грань величины E равной нулю, так что $E \geqslant 0$ во всем пространстве Γ . Далее, мы всегда будем допускать, что часть фазового пространства, характеризуемая неравенством $E < x$, при любом $x > 0$ есть односвязная область, ограниченная «поверхностью» $E = x$, которую мы будем представлять себе замкнутой, и достаточно гладкой для того, чтобы сделать возможными нужные нам в той или другой задаче применения аналитических методов исследования. Условимся обозначать через Σ_x поверхность постоянной энергии $E = x$. При $x_1 < x_2$ поверхность Σ_{x_1} целиком лежит внутри поверхности Σ_{x_2} , так что схематически можно представлять себе поверхности постоянной энергии в виде семейства концентрических гиперсфер. В естественном движении фазового пространства каждая такая поверхность, а также каждая область, ограниченная такой поверхностью или ограниченная двумя такими поверхностями, преобразуется сама в себя, т. е. является инвариантной частью фазового пространства.

Все сделанные нами допущения выполняются для систем, обычно рассматриваемых в физических приложениях статистической механики. Сверх того, полная энергия таких систем совпадает с гамильтоновой функцией; отсюда следует, во-первых, что заданием величины E как функции динамических переменных механическая природа данной системы исчерпывающим образом определяется; во-вторых, это позволяет рассматривать проведенное нами в § 3 рассуждение, показывающее, что гамильтонова функция служит интегралом системы уравнений движения, как доказательство закона сохранения энергии для тех систем, которые мы будем рассматривать.

Условимся обозначать через $V(x)$ объем той части V_x пространства Γ, в которой $E < x$ (т. е. области, лежащей внутри поверхности Σ_x). $V(x)$ есть монотонная функция, растущая от 0 до ∞, когда x возрастает в тех же пределах. Если $x_1 < x_2$, то объем слоя, заключенного между поверхностями Σ_{x_1} и Σ_{x_2}, равен $V(x_2) - V(x_1)$.

Для дальнейшего нам понадобится следующая

Т е о р е м а. *Пусть $f(P)$ функция точки пространства Γ, суммируемая в некоторой области, содержащей внутри себя область V_x ; тогда*

$$\frac{d}{dx}\int\limits_{V_x} f(P)\,dV = \int\limits_{\Sigma_x} f(P)\,\frac{d\Sigma}{\mathrm{grad}E}$$

(здесь dV и $d\Sigma$ означают соответственно объемные элементы пространства Γ и поверхности Σ_x, а

$$\mathrm{grad}E = \sqrt{\sum_{k=1}^{s}\left[\left(\frac{\partial E}{\partial q_k}\right)^2 + \left(\frac{\partial E}{\partial p_k}\right)^2\right]}$$

— градиент функции E).

Для доказательства заметим, что элемент dV объема области V_x может быть заменен в левой части доказываемого равенства произведением $d\Sigma\,dn$, где $d\Sigma$ элемент объема той поверхности постоянной энергии, к которой прилежит элемент dV, а dn элемент внешней нормали к этой поверхности (толщина слоя, отделяющего эту поверхность от бесконечно близкой); такая замена означает лишь некоторый специальный выбор того разбиения области V_x, которое мы предпринимаем для построения интеграла; этот специальный выбор характеризуется тем, что область первоначально разбивается на бесконечно тонкие слои сетью поверхностей постоянной энергии. Таким образом

$$\int\limits_{V_x} f(P)\,dV = \int\limits_{V_x} f(P)\,d\Sigma\,dn.$$

Будем для краткости обозначать динамические координаты точки через $x_1, x_2, \ldots, x_{2s}$, подобно тому как мы это делали в § 4. Так как

$$dx_i = dn\,\cos(n, x_i) \quad (1 \leqslant i \leqslant 2s),$$

то изменение энергии при переходе от какой-либо поверхности к бесконечно близкой выразится формулой

$$dE = \sum_{i=1}^{2s}\frac{\partial E}{\partial x_i}\,dx_i = dn\,\sum_{i=1}^{2s}\frac{\partial E}{\partial x_i}\cos(n, x_i);$$

но известно, что

$$\cos(n, x_i) = \frac{\partial E/\partial x_i}{\mathrm{grad}E} \quad (1 \leqslant i \leqslant 2s),$$

вследствие чего

$$dE = dn\,\frac{\sum\limits_{i=1}^{2s}\left(\dfrac{\partial E}{\partial x_i}\right)^2}{\mathrm{grad}E} = dn\,\mathrm{grad}E,$$

и мы получаем:

$$\int\limits_{V_x} f(P)\,dV = \int\limits_{V_x} f(P)\,\frac{d\Sigma\,dE}{\mathrm{grad}E} = \int\limits_0^x dE\int\limits_{\Sigma_E} f(P)\,\frac{d\Sigma}{\mathrm{grad}E}.$$

Величина внутреннего интеграла есть здесь функция переменной E; обозначая эту функцию для краткости через $\psi(E)$, находим:

$$\frac{d}{dx}\int\limits_{V_x} f(P)\,dV = \frac{d}{dx}\int\limits_0^x \psi(E)\,dE = \psi(x) = \int\limits_{\Sigma_x} f(P)\,\frac{d\Sigma}{\mathrm{grad}E},$$

что и требовалось доказать.

Так как каждая поверхность постоянной энергии Σ_x в силу закона сохранения энергии есть инвариантная часть пространства Γ, то в естественном движении этого пространства любое измеримое множество M на поверхности Σ_x по прошествии любого промежутка времени переходит в другое измеримое множество, расположенное на той же поверхности; однако, если бы мы определяли меру множества M с помощью обычной формулы

$$\mathfrak{M}M = \int\limits_M d\Sigma, \tag{15}$$

то так определенная мера, вообще говоря, не оставалась бы неизменной; перемещаясь в естественном движении фазового пространства по поверхности Σ_x, множество M изменяло бы вместе с тем свою меру. Такое положение вещей для нашей теории было бы крайне неудобным, так как при рассмотрении движений на поверхности Σ_x лишало бы нас столь ценных орудий исследования, как теорема Лиувилля, теорема Биркхоффа и их следствия. Вот почему в статистической механике мероопределение (15) на поверхности Σ_x всегда заменяется другим мероопределением, инвариантным относительно естественного движения пространства Γ; после такой замены мы можем рассматривать каждую поверхность постоянной энергии как конечную инвариантную область, к естественному движению которой могут быть применены все полученные нами в предыдущих параграфах результаты; именно этим путем мы пойдем во всем дальнейшем при построении нашей теории.

Чтобы притти к инвариантному мероопределению на данной поверхности Σ_x постоянной энергии $E = x$, рассмотрим на ней произвольное измеримое (в смысле мероопределения (15)) множество M; из каждой точки этого множества проведем внешнюю нормаль к поверхности Σ_x до пересечения с бесконечно близкой поверхностью $\Sigma_{x+\Delta x}$. Заполняемая этими нормалями область пространства Γ представляет собой конечную часть этого пространства, которую мы будем обозначать через D и объем которой

$$\int\limits_D dV,$$

инвариантный относительно естественного движения фазового пространства может быть, очевидно, представлен также в виде

$$\int\limits_{x<E<x+\Delta x} f(P)\,dV,$$

где $f(P) = 1$ или 0, смотря по тому, принадлежит ли точка P области D или нет. Вместе с этим объемом и отношение его к Δx, а следовательно, и предел этого отношения при $\Delta x \to 0$ есть инвариант естественного движения пространства Γ; но в силу только что доказанной нами теоремы, предел этот равен

$$\int\limits_{\Sigma_x} f(P)\,\frac{d\Sigma}{\mathrm{grad}E} = \int\limits_M \frac{d\Sigma}{\mathrm{grad}E}.$$

Таким образом, полагая

$$\mathfrak{M}M = \int\limits_M \frac{d\Sigma}{\mathrm{grad}E},$$

мы будем иметь на поверхности Σ_x инвариантное мероопределение; именно этим мероопределением мы и будем пользоваться во всем дальнейшем (очевидно, что оно удовлетворяет всем требованиям, предъявляемым к мероопределению).

В частности, мера (объем) всей поверхности Σ_x (мы будем обозначать эту меру через $\Omega(x)$) при этом равна

$$\Omega(x) = \int\limits_{\Sigma_x} \frac{d\Sigma}{\mathrm{grad} E}. \tag{16}$$

В силу доказанной выше общей теоремы отсюда следует (если положить в этой теореме $f(P) = 1$):

$$\Omega(x) = V'(x); \tag{17}$$

величина поверхности постоянной энергии равна, таким образом, при введенном нами мероопределении, просто производной по x объема ограниченной этой поверхностью области V_x фазового пространства данной системы; это обстоятельство, конечно, весьма упрощает геометрию интересующей нас сейчас структуры фазового пространства.

Соответственно принятому нами мероопрелелению, средним значением какой-либо суммируемой фазовой функции $f(P)$, определенной на поверхности Σ_x , мы будем называть выражение

$$\overline{f} = \frac{1}{\Omega(x)} \int\limits_{\Sigma_x} f(P) \frac{d\Sigma}{\mathrm{grad}\, E},$$

т. е. предел, при $\Delta x \to 0$, среднего значения функции $f(P)$ в слое, заключенном между поверхностями Σ_x и $\Sigma_{x+\Delta x}$. В силу теоремы, доказанной нами выше, это среднее значение может быть представлено также в виде

$$\overline{f} = \frac{1}{\Omega(x)} \frac{d}{dx} \int\limits_{V_x} f(P)\, dV;$$

эта формула во многих случаях оказывается очень удобной для вычисления средних значений фазовых функций на поверхностях постоянной энергии.

Функция $\Omega(x)$, определяемая соотношением (16), есть монотонная функция, растущая от 0 до ∞ , когда x изменяется в тех же пределах. Ее выражение, как мы увидим далее, полностью определяет собой важнейшие черты механической структуры соответствующей физической системы. Мы будем во всем дальнейшем называть эту функцию с т р у к т у р н о й ф у н к ц и е й данной системы. Таким образом, структурная функция системы может быть определена либо как мера поверхности, постоянной энергии (в специально выбранном нами мероопределении), либо как производная определенной нами выше функции $V(x)$.

§ 8. Компоненты механической системы.

В этом параграфе мы будем, как мы это уже делали не раз, обозначать через $x_1, x_2, \ldots, x_{2s}$ динамические координаты точек пространства Γ , причем порядок нумерации будет безразличен. Каждая фазовая функция, в том числе и полная энергия E данной системы, есть функция этих $2s$ переменных.

Допустим, что функция

$$E = E(x_1, x_2, \ldots, x_{2s})$$

представляется в виде суммы двух слагаемых E_1 и E_2 , из которых первое зависит только от некоторых (не всех) динамических координат, а второе — только от остальных координат. Так как порядок нумерации динамических координат безразличен, то мы можем, не ограничивая общности наших допущений, положить $E = E_1 + E_2$, где

$$E_1 = E_1(x_1, x_2, \ldots, x_k),$$
$$E_2 = E_2(x_{k+1}, x_{k+2}, \ldots, x_{2s}).$$

Условимся в этом случае говорить, что совокупность $(x_1, x_2, \ldots, x_{2s})$ динамических координат данной системы распадается на две компоненты $(x_1, x_2, \ldots, x_k)$ и $(x_{k+1}, x_{k+2}, \ldots, x_{2s})$. Короче мы будем выражать это, говоря, что сама данная система состоит из двух компонент, являющихся как бы носителями соответствующих групп динамических координат. С точки зрения формальной теории, разумеется, безразлично, будем ли мы называть компонентой данной системы самую группу координат $(x_1, \dots, x_k)$ или припишем этой группе некоторый «носитель», который и наделим наименованием компоненты; мы можем поэтому в дальнейшем пользоваться обеими терминологиями, не опасаясь никаких смешений. С более реальной точки зрения, у нас, естественно, возникает желание мыслить всякую компоненту как особую физическую систему, входящую в состав данной. Однако, такая позиция была бы слишком узкой и в некоторых случаях не соответствовала бы нашим целям. Дело в том, что хотя всякая материально обособленная часть данной системы и определяет собой в большинстве случаев некоторую компоненту этой системы, но иногда оказывается полезным рассматривать и такие компоненты (т. е. группы координат), которые не соответствуют никаким материально обособленным частям данной системы; обособленность их имеет только энергетический характер, в точном смысле установленного нами определения компоненты. Так, если система состоит из одной материальной точки, компоненты скорости и массу которой мы обозначим соответственно через u, v, w, m, и если ее энергия E сводится к кинетической энергии, то

$$E = \frac{m}{2}(u^2 + v^2 + w^2);$$

мы можем (и увидим далее, что иногда это может оказаться полезным) рассматривать, например, величину u как компоненту нашей системы и формально приписывать ей некоторый носитель, энергия которого равна $mu^2/2$, хотя, конечно, ни о каком материальном носителе здесь не может быть речи.

Как бы то ни было, каждой компоненте данной системы мы можем приписать определенную энергию, как это прямо вытекает из определения компоненты. Каждая компонента, будучи по существу группой динамических координат, имеет свое фазовое пространство, и состояние этой компоненты (т. е. совокупность значений ее координат) изображается некоторой точкой этого фазового пространства. Фазовое пространство Γ данной системы, очевидно, есть прямое произведение фазовых пространств Γ_1, и Γ_2 тех двух компонент, на которые она распадается, и элемент объема dV пространства Γ может быть выбран равным произведению $dV_1\,dV_2$ элементов объема пространств Γ_1 и Γ_2.

Далее, каждая компонента имеет, очевидно, свою структурную функцию. Закон композиции структурных функций, т. е. формула, определяющая структурную функцию данной системы по структурным функциям ее компонент, служит одной из важнейших исходных формул нашей теории. Мы переходим теперь к ее выводу.

Сделаем прежде всего следующее замечание. Если мы имеем фазовую функцию данной системы, значение которой полностью определяется значением энергии системы в соответствующей точке пространства Γ, то интеграл такой функции $f(E)$, распространенный на область пространства Γ, заключенную между двумя поверхностями постоянной энергии Σ_{x_1} и Σ_{x_2}, может быть легко выражен в виде обыкновенного однократного интеграла; именно,

$$\int\limits_{x_1<E<x_2} f(E)\,dV = \int\limits_{x_1}^{x_2} f(x)\,\Omega(x)\,dx. \tag{18}$$

В самом деле, мы можем производить многомерную интеграцию, разбивая область $x_1 < E < x_2$ пространства Γ на бесконечно тонкие слои проведением ряда поверхностей постоянной энергии; в слое, заключенном между поверхностями Σ_x и $\Sigma_{x+\Delta x}$, функция $f(E)$ (мы для простоты полагаем ее непрерывной) с точностью до бесконечно малых может быть принята равной $f(x)$; объем же этого слоя, с точностью до бесконечно малых высших порядков, равен

$$V'(x)\,\Delta x = \Omega(x)\,\Delta x,$$

откуда и получается формула (18). В частности,

$$\int\limits_{\Gamma} f(E)\,dV = \int f(x)\,\Omega(x)\,dx \tag{19}$$

— формула, находящая себе очень большое число применений.

Пусть теперь $V(x)$ и $\Omega(x)$ имеют для данной системы обычное значение; обозначим соответственно через $V_1(x)$, $\Omega_1(x)$ и $V_2(x)$, $\Omega_2(x)$ аналогичные функции для двух компонент данной системы. Тогда

$$V(x) = \int\limits_{V_x} dV = \int\limits_{(V_x)_1} dV_1 \int\limits_{(V_{x-E_1})_2} dV_2 = \int\limits_{(V_x)_1} V_2(x - E_1)\, dV_1,$$

где $(V_x)_1$, означает совокупность точек пространства Γ_1 для которых $E_1 < x$, и аналогичным образом определяется $(V_{x-E})_2$.

Так как фазовая функция $V_2(x - E_1)$ первой компоненты зависит только от ее энергии E_1, то в силу сделанного нами предварительного замечания (формула (18)) мы можем написать:

$$V(x) = \int\limits_0^x V_2(x - E_1)\, \Omega_1(E_1)\, dE_1;$$

а так как при $E_1 > x$ функция $V_2(x - E_1) = 0$, то интеграция может быть распространена до бесконечности, так что мы получаем:

$$V(x) = \int\limits_0^\infty V_2(x - y)\, \Omega_1(y)\, dy.$$

Наконец, дифференцируя это соотношение по x, находим:

$$\Omega(x) = \int\limits_0^\infty \Omega_1(y)\, \Omega_2(x - y)\, dy. \tag{20}$$

Это и есть закон композиции структурных функций, который мы имели в виду установить.

Все сказанное до сих пор без всяких изменений распространяется на случай, когда система состоит не из двух, а из любого числа компонент. При этом самое определение компоненты остается неизменным. Попрежнему пространство Γ является прямым произведением фазовых пространств всех компонент. В качестве закона композиции структурных функций мы для случая n компонент получаем формулу

$$\Omega(x) = \int \left\{ \prod_{i=1}^{n-1} \Omega_i(x_i)\, dx_i \right\} \Omega_n\!\left(x - \sum_{i=1}^{n-1} x_i \right), \tag{21}$$

где интеграция распространяется на все пространство $n - 1$ измерений (или на область $x_i > 0$, $1 \leqslant i \leqslant n - 1$; это безразлично ввиду того, что $\Omega_i(x_i) = 0$ при $x_i < 0$). Для получения этой формулы проще всего провести в формуле (21) переход от n к $n + 1$, заставляя последнюю n-ю компоненту снова распасться на две компоненты и выражая последний множитель под интегралом с помощью формулы (20) через структурные функции этих двух компонент.

Чтобы закончить это краткое предварительное рассмотрение, заметим еще, что принятая нами концепция разложения системы на компоненты приводит, как это неоднократно отмечалось, к своеобразному методологическому парадоксу. Как мы указывали уже в самом начале главы I, при всей общности и отвлеченности предпосылок статистической механики построение этого учения все же неизменно предполагает, что составляющие материю частицы находятся в состоянии интенсивного взаимодействия, которое прежде всего мыслится как взаимодействие энергетическое, т. е. как передача энергии от одной частицы к другой (например, посредством столкновений); как мы более подробно увидим далее, именно на возможности такого обмена энергетическими ресурсами между частицами вещества статистическая механика и основывает свой метод. Между тем, принимая частицы, составляющие данную физическую систему, за компоненты ее в определенном нами смысле, мы тем самым исключаем возможность какого бы то ни было энергетического взаимодействия между ними. В самом деле, если функция Гамильтона, выражающая энергию нашей системы, является суммой таких функций, каждая из которых зависит от динамических координат только одной частицы (и служит гамильтоновой функцией этой частицы), то, очевидно, и вся система уравнений (1) распадается на системы, каждая из которых описывает движение одной какой-нибудь частицы и никак не связана с прочими частицами; поэтому энергия каждой частицы, выражаемая ее гамильтоновой функцией, служит интегралом уравнений движения и, следовательно, не может подвергаться никаким изменениям.

Создающееся таким образом действительно серьезное затруднение находит себе разрешение в том, что частицы вещества мы рассматриваем в качестве его энергетически обособленных компонент лишь приближенно: не может быть сомнений в том, что точное выражение энергии системы содержит в числе прочих и такие слагаемые, которые одновременно зависят от энергии нескольких частиц (взаимный потенциал частиц) и присутствие которых обеспечивает возможность энергетического взаимодействия между частицами (с математической стороны — предохраняет систему уравнений (1) от вышеописанного распада на системы, отнесенные к отдельным частицам). Но так как силы взаимодействия между частицами сколько-нибудь заметно проявляют себя лишь на очень близких расстояниях, то каждый такой смешанный член в выражении энергии, представляющий взаимную потенциальную энергию частиц, будет, вообще говоря (т. е. в подавляющем большинстве точек фазового пространства), ничтожно мал сравнительно, например, с кинетической энергией частиц или с потенциалами внешних полей; в частности, он, что играет решающую роль, будет давать ничтожно малую величину при всевозможных осреднениях. Поэтому в большинстве расчетов статистической механики мы имеем возможность пренебрегать такими членами и, в порядке вполне достаточного приближения, считать, что энергия системы равна сумме энергий составляющих ее частиц, т. е. что эти последние являются компонентами системы в определенном нами смысле; однако, эти пренебрегаемые нами смешанные члены, с которыми мы можем при всех расчетах совершенно не считаться, тем не менее в принципиальном плане играют, как мы видели, огромную, так сказать катализирующую роль, так как именно их присутствие обеспечивает ту возможность обмена энергией между частицами, на которой базируется весь метод статистической механики.

Часть III

Эргодическая проблема.

§ 9. Интерпретация физических величин в статистической механике.

Значения физических величин, характеризующих состояние изучаемой нами системы, однозначно определяются этим состоянием, которое мы в нашей теории, в свою очередь, описываем совокупностью динамических координат. Таким образом, физическая величина, как правило, является функцией динамических координат системы, или, что то же, функцией точки ее фазового пространства, или, наконец, как мы условились говорить, фазовой функцией. Желая сопоставить выводы нашей теории с данными опыта, состоящего в измерении тех или других физических величин, мы должны поэтому сравнивать даваемые опытом значения какой-либо физической величины с даваемыми теорией значениями соответствующей фазовой функции. Однако, при такой постановке задачи мы немедленно сталкиваемся с рядом принципиальных затруднений, грозящих лишить эту задачу всякого содержания. Дело в том, что фазовые функции системы, вообще говоря, представляют собой величины, получающие весьма различные значения для различных состояний системы. Для того, чтобы сравнивать эти значения с экспериментальными данными, мы должны были бы иметь возможность определять состояние системы в момент экспериментального измерения, т. е. определять значения всех динамических координат системы для этого момента; для газа, например, это означало бы по меньшей мере определение положений и скоростей всех составляющих его молекул, т. е. задачу, заведомо невыполнимую. Если же от этого отказаться, то остается совершенно открытым вопрос о том, для каких же состояний системы мы должны вычислять те значения фазовых функций, которые нам предстоит сличать с данными опыта.

Следующие соображения дают нам возможность несколько смягчить остроту этого затруднения. Эксперимент или наблюдение, позволяющие нам измерить значение той или другой физической величины, происходят не мгновенно, но требуют для своего выполнения некоторого промежутка времени, который, сколь бы малым он ни казался нам, все же, как правило, будет очень велик с точки зрения наблюдателя, следящего за эволюцией изучаемой нами физической системы, успевающей за этот промежуток времени претерпеть огромное число различных пертурбаций (например, взаимных столкновений молекул), могущих существенным образом менять значения соответствующей фазовой функции. То, что дает нам эксперимент или наблюдение, мы должны поэтому сопоставлять не с отдельными значениями фазовых функций, а со средними их значениями, и притом взятыми за весьма большие промежутки времени; иначе говоря, — с тем, что мы в предыдущей главе условились называть временными средними фазовых функций вдоль траектории, изображающей эволюционный путь изучаемой системы.

Это соображение, конечно, значительно меняет картину, но вместе с тем немедленно создает ряд новых трудностей. Первая из них состоит в том, что временные средние данной фазовой функции, взятые вдоль данной определенной траектории, могут быть весьма различными для различных промежутков времени. Эта трудность в значительной степени смягчается теоремой Биркхоффа, показывающей, что для почти всех траекторий временные средние данной фазовой функции, стремясь к определенному пределу при безграничном увеличении взятого промежутка времени, будут иметь приблизительно одинаковые значения для всех достаточно больших промежутков. В качестве даваемого теорией среднего значения нам естественно поэтому выбрать именно вышеупомянутый предел.

Однако, имеется и вторая трудность, преодоление которой несравненно сложнее. Дело в том, что мы не имеем никакой возможности узнать, какую из траекторий своего фазового пространства пробегает изучаемая система. Если эта система имеет s степеней свободы (число, как правило, очень большое), то для определения ее траектории потребовалось бы найти значения $2s-1$ не зависящих от времени интегралов уравнений движения, между тем как в действительности мы имеем возможность приближенно определить лишь очень небольшое число этих интегралов (так, мы почти всегда считаем данной величину энергии нашей системы). Знание каждого интеграла дает нам в фазовом пространстве поверхность, на которой должна быть расположена искомая траектория; если известны значения k таких интегралов, то тем самым известно, что искомая траектория принадлежит некоторому «редуцированному» многообразию фазового пространства, имеющему $2s-k$ измерений, так что только при $k = 2s-1$ траектория является полностью определенной; если, как это обычно бывает, мы можем считать известным только один интеграл энергии, то $k = 1$, и о траектории известно только, что она принадлежит некоторому определенному многообразию $2s - 1$ измерений (поверхности постоянной энергии).

В силу теоремы § 6 есть, однако, один случай, когда возникшее затруднение отпадает. Если данная поверхность постоянной энергии метрически неразложима, то временные средние любой суммируемой фазовой функции для почти всех траекторий одинаковы и совпадают с фазовой средней этой функции на данной поверхности постоянной энергии. В этом случае, следовательно, каждая физическая величина получает в нашей теории совершенно определенную интерпретацию — фазовую среднюю соответствующей фазовой функции, и тем самым снимаются те затруднения, о которых говорилось выше.

Фактически дело обстоит так, что во всех изложениях статистической механики в качестве теоретической интерпретации любой физической величины принимается именно эта фазовая средняя. При этом в пользу такого выбора либо вообще никаких аргументов не приводится, либо строится какая-либо специальная гипотеза, имеющая целью оправдать этот выбор, либо, наконец, просто излагается ряд соображений, говорящих в пользу такой интерпретации, причем указывается, что эти соображения не являются логически принудительными и что в конечном счете общее признание эта интерпретация получила в результате тех успехов, к которым привела построенная на ней теория. Последний путь нам представляется наиболее выдержанным в научном отношении, и мы в следующих параграфах этой главы попытаемся подробно рассмотреть с точки зрения современных идей важнейшие относящиеся сюда вопросы.

Здесь же мы отметим еще только, что в силу сказанного проблема математического обоснования статистической механики в основном сводится к двум задачам. Первая из них состоит в том, чтобы с возможной полнотой исследовать, при каких условиях и в какой мере временные средние фазовых функций, являющиеся, как мы видели, естественной интерпретацией результатов экспериментальных измерений, могут быть заменены в этой своей роли фазовыми средними тех же функций. Желательность, а в сущности даже и неизбежность, такой замены, конечно, ясна; вычисление временных средних потребовало бы знания траекторий, т. е. полной интеграции системы уравнений движения и определения всех постоянных интеграции, что, конечно, является совершенно невозможным для систем статистической механики с их огромными числами степеней свободы. Как уже сказано, вопросами, связанными с этой первой задачей, мы займемся в дальнейших параграфах настоящей главы.

Вторая задача, которой будет посвящен ряд последующих глав, состоит в создании общего метода приближенного вычисления фазовых средних на поверхностях постоянной энергии. Расчет фазовых средних, в противоположность вычислению временных средних, есть задача, вполне доступная для математического анализа, хотя и сопряженная с известными трудностями; задача эта всегда ставится в смысле отыскания общего метода, позволяющего находить для фазовых средних достаточно простые асимптотические формулы в предположении, что число степеней свободы данной системы безгранично возрастает; так как статистическая механика имеет дело с системами, числа степеней которых чрезвычайно велики, то мы можем рассчитывать, что получаемые при этом асимптотические выражения окажутся достаточно близкими к точным значениям фазовых средних.

§ 10. Фиксированные и свободные интегралы.

Задачу теоретического обоснования замены временных средних фазовыми обычно называют э р г о д и ч е с к о й п р о б л е м о й (иногда впрочем этим термином пользуются для обозначения других родственных задач, более узких или, наоборот, более широких). При этом почти всегда речь идет именно о средних значениях фазовых функций на данной поверхности постоянной энергии. Приступая к краткому отчету об истории и современном состоянии эргодической проблемы, мы должны поэтому прежде всего постараться понять, почему наша теория выбирает именно эти фазовые средние. Дело в том, что с чисто теоретической стороны такой выбор на первый взгляд представляется случайным и произвольным. Обычно обосновывают такую концепцию фазовых средних следующим образом: так как энергия является интегралом движения, то всякая траектория целиком лежит на одной из поверхностей постоянной энергии Σ_x ; значения изучаемой функции в точках фазового пространства Γ , лежащих вне этой поверхности Σ_x , не принимают никакого участия в формировании временных средних, а потому, естественно, не должны учитываться и при вычислении фазовых средних, если мы хотим, чтобы эти фазовые средние были близки к временным.

Но такая аргументация содержит один весьма уязвимый пункт. Ведь то, что говорится в ней об интеграле энергии, может быть слово в слово повторено о любом другом независящем от времени интеграле движения; а таких интегралов у системы с s степенями свободы имеется, как мы знаем, $2s-1$ независимых между собой; следуя вышеприведенному рассуждению, мы должны были бы заранее фиксировать значение каждого из них, т. е., другими словами, определить траекторию системы в фазовом пространстве и вычислять наши средние значения вдоль этой траектории; но этого мы никогда не делаем, да и не могли бы сделать по той причине, что подавляющее большинство других интегралов уравнений движения нам неизвестно, вследствие чего у нас нет никакого подхода к задаче о нахождении траектории, изображающей эволюционный путь нашей системы.

Таким образом, вопрос требует более внимательного рассмотрения. Нам будет всего удобнее начать с уточнения вышеприведенных аргументов в пользу предварительной фиксации определенной поверхности постоянной энергии Σ_x ; сами по себе эти аргументы не только вполне убедительны, но и дают нам известный исходный пункт для дискуссии по занимающему нас вопросу.

Представим себе, в самом деле, что мы не стали бы выделять поверхности Σ_x , а вычисляли бы фазовые средние исследуемых нами функций, осредняя их по всему фазовому пространству Γ . Первая, сравнительно несущественная трудность возникла бы у нас в связи с тем, что это пространство имеет бесконечный объем, вследствие чего осреднение без предварительного взвешивания, направленного к уменьшению влияния удаленных частей пространства, для большинства наиболее простых функций приводило бы к бесконечным или вовсе неопределенным средним значениям; поэтому нам пришлось бы начать с взвешивания различных элементов пространства Γ , причем этот выбор весов по необходимости содержал бы в себе значительный элемент произвола, что уже заранее в известной мере внушало бы сомнение в репрезентативности вычисленных на основе такого взвешивания фазовых средних [9]).

Однако, эта трудность, как мы уже заметили, все же несущественна сравнительно с другой, которая, повидимому, делает весь описываемый метод совершенно непригодным. В самом деле, энергия данной системы представляет собой, с нашей точки зрения, фазовую функцию, и притом, несомненно, одну из важнейших; как для всякой фазовой функции, наш метод дал бы для нее некоторое определенное среднее значение E ; какой физический смысл могло бы иметь это среднее значение? Могли ли бы мы, в частности, рассчитывать, что временное среднее значение энергии данной системы в подавляющем большинстве доступных ей эволюционных процессов окажется равным $\overline{E}$ (или по меньшей мере близким к $\overline{E}$)? Достаточно формулировать это предположение, чтобы понять его абсурдность: в каждом эволюционном процессе данная изолированная система сохраняет постоянное значение энергии; это значение в большинстве случаев мы можем выбрать в широких пределах по своему желанию, и можем выбирать в различных случаях различные значения, в том числе весьма далекие от какого угодно заранее предписанного теорией числа; самая попытка приписать энергии нашей системы раз навсегда определенное значение, какими бы методами это значение ни вычислялось, в корне противоречит реальному положению вещей. Таким образом, предварительная редукция фазового пространства Γ к некоторой поверхности постоянной энергии для сколько-нибудь целесообразного вычисления фазовых средних представляется действительно неизбежной.

Попытаемся теперь разобраться в вопросе о том, почему мы можем оставить без внимания претензии всех других независящих от времени интегралов уравнений движения на то, чтобы мы обошлись с ним так же, как с энергией; мы говорили уже выше о том, что по меньшей мере на первый взгляд эти претензии представляются вполне правомерными, ибо все то, что мы только что говорили об энергии, может быть повторено и для любого из этих интегралов; однако, более внимательное рассмотрение вопроса сейчас покажет нам, что дело обстоит иначе. В целях лучшей обозримости мы разобьем нашу аргументацию на несколько этапов.

1. Как мы узнаем далее, большинство физически актуальных фазовых функций для систем, с которыми имеет дело статистическая физика, имеет некоторое особое строение, в силу которого такая функция на каждой поверхности Σ_x во всех точках, за исключением множества весьма малой меры, принимает значения, весьма близкие между собой; это, конечно, имеет своим следствием, что для большинства расположенных на поверхности Σ_x траекторий временные средние такой функции также имеют значения, близкие друг к другу, а потому по необходимости близкие и к фазовой средней той же функции, вычисленной для поверхности Σ_x .

---

[9]) Здесь речь идет, конечно, об установлении универсальных для данной системы весов; взвешивание, приноровленное к определенному значению энергии (или какого-либо другого интеграла), как оно практикуется, например, при так называемом каноническом распределении Гиббса (см. гл. V, § 25), принципиально эквивалентно предварительной фиксации поверхности Σ_x , и поэтому в данный момент нас интересовать не может.

2. Пусть теперь I любой независимый от времени интеграл уравнений движения данной системы, отличный от интеграла энергии. Если, будучи рассматриваем как фазовая функция, он имеет строение, описанное в пункте 1, то для него вопрос о возможности замены временной средней фазовой, в силу изложенного в этом пункте, получает положительное разрешение. Если же I такого строения не имеет, то, как правило, представляемая им фазовая функция не будет иметь сколько-нибудь актуальной физической интерпретации, и потому взаимоотношение между ее средними значениями не может нас интересовать.

3. Возможен, однако, случай, когда соображения, изложенные в п. 2, оставаясь вполне правильными, тем не менее не могут удовлетворить нас. Этот случай наступает тогда, когда интеграл I представляет собой физическую величину, в отношении к нам играющую роль, аналогичную роли энергии, т. е. величину, значение которой мы посредством надлежащего регулирования условий процесса можем в известных пределах выбирать по произволу или по меньшей мере экспериментально определять это значение. Пусть, например, $\overline{I}$ есть фазовая средняя функции I на поверхности Σ_x; в силу сказанного в пп. 1 и 2 временные средние функции I для большинства траекторий близки к $\overline{I}$; но если мы в силу тех или других научных или технических соображений сами заставили величину I принять значение I_0, далеко отстоящее от $\overline{I}$, или если мы такое значение нашли при измерении, то мы, конечно, примем в качестве значения величины I не $\overline{I}$, а I_0; то обстоятельство, что *в большинстве случаев* бывает $I \approx \overline{I}$, не может заставить нас принять это равенство, если мы знаем, что в *нашем случае* (все равно — благодаря ли нашему вмешательству или без него) значение величины I весьма удалено от $\overline{I}$; мало того, зная подлинное значение величины I, мы, естественно, и при последующем расчете других фазовых функций должны будем считаться с этим ее значением. Другими словами, в этом случае интеграл I может и должен с таким же правом, как интеграл энергии, претендовать на предварительный учет его значения [10]).

Условимся для краткости всякий интеграл только что описанного типа называть к о н т р о л и р у е м ы м (мы можем либо сами выбрать, либо по крайней мере экспериментально определить, словом — контролировать его значение в рассматриваемом процессе), и пусть наша система имеет k таких контролируемых интегралов (среди них почти всегда находится интеграл энергии). Фиксируя для каждого из них значение, какое он имеет в данном изучаемом нами процессе, мы тем самым выделяем в фазовом пространстве нашей системы некоторое р е д у ц и р о в а н н о е м н о г о о б р а з и е $2s-k$ измерений, по которому в дальнейшем и происходит осреднение интересующих нас фазовых функций. В подавляющем большинстве случаев, с которыми имеет дело статистическая физика, единственным контролируемым интегралом является интеграл энергии, вследствие чего редуцированное многообразие представляет собой одну из поверхностей постоянной энергии Σ_x. Бывают, однако, случаи, когда контролируемыми оказываются, наряду с интегралом энергии, и некоторые другие интегралы (например, интегралы импульсных компонент); в таких случаях осреднение, действительно, производится по многообразиям меньшего числа измерений, получаемым фиксированием значений всех контролируемых интегралов.

Что касается остальных, свободных (т. е. не фиксированных) интегралов, то каждый из них, как мы указали в п. 2, если он представляет собой физически актуальную величину, как правило, будет на редуцированном многообразии почти постоянным в описанном выше смысле; это дает нам известные основания ожидать, что его значение в большинстве практически встречающихся случаев будет близким к его среднему значению на редуцированном многообразии; иначе говоря, мы полагаем, что положение изображающей точки данной системы на нашем редуцированном многообразии обусловлено случаем, и притом таким образом, что пребыванию этой точки на множестве весьма малой меры соответствует весьма малая вероятность (абсолютная непрерывность!), так что выбранный нами интеграл, действительно, имеет все шансы в большинстве наблюдений получать значения, близкие к его среднему значению. Разумеется, вопрос о правильности всего этого гипотетического построения в конечном счете может быть решен только сличением выводов построенной таким образом теории с данными опыта.

То обстоятельство, что различие между фиксируемыми и свободными интегралами определяется не математической природой их, а, так сказать, их ролью в нашей научной или практической деятельности, не должно ни в какой мере смущать математика. Оно типично для всех приложений теории вероятностей. Так, например, номер билета, выпадающего в лотерее, мы при нормальных условиях считаем случайной величиной; если, однако, нам удастся изучить механизм тиража в такой степени, что мы в состоянии вычислить этот номер заранее, а тем более — если мы уме-

[10]) Прекрасный пример того, сколь радикальное изменение могут получить результаты всех расчетов после учета значения такого интеграла, дают нам статистические схемы Бозе-Эйнштейна и Ферми-Дирака в квантовой физике.

ем заставить выпасть желательный нам номер по нашему произволу, то, конечно, все элементы случайности отпадают, хотя механизм тиража остается в обоих случаях одним и тем же.

Само собой разумеется, что приведенными здесь соображениями эргодическая проблема не только не решается, но разрешимость ее в положительном смысле не получает и никакой существенной аргументации; все, чего мы достигли, это — устранение, с помощью редукции фазового пространства, первого грубого препятствия, делавшего намеченную нами цель очевидно недостижимой. На редуцированном многообразии мы в данный момент не видим явных препятствий к положительному разрешению эргодической проблемы; это открывает поле для дальнейших исследований, и это покуда все, чего мы достигли.

Во всем дальнейшем мы будем рассматривать в качестве редуцированного фазового пространства поверхность постоянной энергии, что для большинства изучаемых в статистической физике систем соответствует реальному положению вещей. Целью нашей является, следовательно, по возможности собрать аргументы, говорящие в пользу того, что временные средние по крайней мере физически наиболее важных фазовых функций для подавляющего большинства траекторий на данной поверхности постоянной энергии имеют близкие друг к другу значения (и в силу этого — по необходимости близкие к значениям соответствующих фазовых средних).

§ 11. Краткий исторический очерк.

Как мы уже указывали, многие авторы пытались доказать совпадение временных и фазовых средних, опираясь на те или другие специально вводимые и более или менее правдоподобные гипотезы. Такие гипотезы называли обычно «эргодическими гипотезами». Первая из них была высказана Больцманном, от него же исходит и наименование. Больцманн высказал предположение, что каждая поверхность постоянной энергии состоит из одной единственной траектории; другими словами, в каком бы состоянии в данный момент ни находилась изучаемая система, она рано или поздно пройдет (или уже прошла) через любое другое состояние, имеющее то же значение полной энергии.

С помощью этой гипотезы можно показать совпадение временных и фазовых средних на любой поверхности постоянной энергии. Однако, самая гипотеза логически противоречива, что и было вскоре обнаружено и что в наши дни является даже топологически самоочевидным, так как никакая траектория не может иметь кратных точек, а следовательно, не может заполнять многомерного пространства.

После этой неудачи эргодическую гипотезу Больцманна в течение долгого времени пытались заменить «квазиэргодической» гипотезой, в силу которой каждая траектория, не заполняя целиком той поверхности постоянной энергии, на которой она расположена, образует всюду плотное на ней точечное множество (т. е. пересекает всякий ее элемент). Но, не говоря уже о том, что логическая состоятельность этой гипотезы не была установлена, никому не удалось и опирающееся на эту гипотезу доказательство возможности замены временных средних фазовыми. Все многочисленные редакции таких доказательств содержат грубые ошибки; те же авторы, которые (как, например, П. Герц в своем известном трактате) не хотят строить доказательства на ошибочных рассуждениях, вынуждены для проведения его прибегать к целому ряду новых, дополнительных гипотез.

Вся эта история эргодической проблемы представляется нам поучительной в том отношении, что она делает сомнительной целесообразность введения тех или других ничем не аргументированных гипотез в занимающем нас вопросе. Как и обычно в подобных случаях, если мы лишены возможности провести какие-либо действительно убедительные аргументы в пользу замены временных средних фазовыми, лучше и проще принять в качестве «эргодической гипотезы» самую возможность такой замены и судить затем построенную на основе этой гипотезы теорию по ее практическому успеху или неудаче. Это не значит, конечно, что вопрос о теоретическом обосновании принятой гипотезы снимается с порядка дня; напротив, эта проблема остается для статистической механики одной из важнейших; мы хотим только высказать ту мысль, что замена подлинного обоснования этого допущения редукцией его к другим столь же мало обоснованным допущениям представляется, повидимому, мало целесообразной.

После нескольких десятилетий связанных с эргодической проблемой почти бесплодных дискуссий, только в 1931 г. теорема Биркхоффа и ее следствия сдвинули задачу с мертвой точки и внесли в нее весьма заметное оживление. С интересующей нас точки зрения главная заслуга этих новых исследований состоит в выдвижении ими понятия метрической неразложимости и в выяснении его тесной связи с эргодической проблемой. Часто, в особенности со стороны физиков, приходится слышать, что результаты Биркхоффа, ничего не давая для разрешения эргодической проблемы, только редуцируют ее к другой проблеме — к задаче обоснования метрической неразложимости поверхностей постоянной энергии и в этом смысле по существу подобны введению эргодических гипотез, как оно практиковалось старыми авторами. Не имея желания переоценивать роли результатов Биркхоффа для обоснования статистической механики, мы не можем в то же время и разделять только что приведенного воззрения. Уже огромная, интересная и значительная литература, выросшая на базе исследований Биркхоффа за последние десять лет, показывает, что в свете этих исследований в эргодической проблеме по меньшей мере обнаружились такие новые моменты и связи, которые до них оставались неизвестны, и открылось плодороднейшее поле для новых изысканий. Во всех проблемах математического обоснования той или другой специальной области бывают обычно такие моменты, когда введение нескольких удачных понятий, не разрешая непосредственно ни одной конкретной задачи, в то же время координирует и упорядочивает, организует всю проблематику данной области столь коренным образом, что из почти беспомощного блуждания в хаосе работа исследователя превращается в осмысленное и планомерное завоевание все новых и новых научных фактов. Имеются все основания полагать, что именно таким моментом были для эргодической проблематики исследования Биркхоффа. Именно с этой точки зрения мы и имеем в виду высказать в последующих параграфах несколько соображений, связанных с современным состоянием эргодической проблемы.

§ 12. О метрической неразложимости редуцированных многообразий.

Как мы знаем из § 6 гл. II, метрическая неразложимость данной поверхности постоянной энергии является условием, гарантирующим, что временные средние любой суммируемой функции $\underline{f}(P)$ вдоль почти всех лежащих на этой поверхности траекторий совпадают с фазовой средней $\overline{f}$ этой функции, вычисленной для данной поверхности. Но легко видеть, что если относить это требование к почти всем траекториям и всем суммируемым функциям, то условие метрической наразложимости является вместе с тем и необходимым. В самом деле, если данная поверхность постоянной энергии метрически разложима, то это значит, что она распадается на два инвариантных множества M_1 и M_2 , каждое из которых имеет положительную меру. Суммируемая функция $\varphi(P)$, равная нулю на множестве M_1 , и единице на множестве M_2 очевидно, не может тогда иметь одинаковых временных средних вдоль почти всех траекторий (ее временные средние равны 0 или 1, фазовая средняя имеет промежуточное значение).

Мы видим, таким образом, что метрическая неразложимость поверхностей постоянной энергии является необходимым и достаточным условием для положительного решения понимаемой в некотором точно определенном смысле эргодической проблемы. Уже это одно существенным и выгодным образом отличает путь исследований Биркхоффа от введения старых «эргодических гипотез».

Обратимся теперь к вопросу о том, какие общие соображения могут сделать более или менее правдоподобной метрическую неразложимость поверхностей постоянной энергии. Пусть $\varphi = \varphi(q_1, \ldots, p_s)$ один из «свободных» интегралов уравнений движения данной системы, т. е. интеграл, независимый от интеграла энергии и не содержащий явно времени. Если бы фазовая функция φ оставалась постоянной на каждой поверхности постоянной энергии, то значение интеграла φ однозначно определялось бы значением интеграла энергии, и следовательно, эти два интеграла не могли бы быть взаимно независимыми, как мы это предположили. Значит, функция φ не может сохранять постоянного значения на каждой поверхности постоянной энергии. Будучи непрерывной, функция φ не может поэтому оказаться постоянной и почти всюду на каждой такой поверхности.

Возьмем поверхность постоянной энергии, на которой функция φ не сохраняет почти всюду постоянного значения; тогда мы можем указать такое вещественное число α , чтобы каждая из двух частей, на которые распадается взятая поверхность соответственно неравенствам $\varphi > \alpha$ и $\varphi \leqslant \alpha$, была множеством положительной меры [11]). Но так как φ является интегралом уравнений движения, то каждая из этих двух частей есть инвариантное множество. Это показывает, что взятая нами поверхность постоянной энергии не может обладать метрической неразложимостью.

Это элементарное рассуждение оставляет впечатление, что метрическая неразложимость поверхностей постоянной энергии есть гипотеза, которая, подобно эргодической гипотезе Больцмана, никогда не может осуществиться в действительности и, следовательно, должна быть от-

[11]) Доказательство см. в сноске на стр. 21.

брошена; как мы знаем, это означало бы и полное решение эргодической проблемы в отрицательном смысле.

Формально против проведенного нами рассуждения ничего возразить нельзя, и мы, действительно, должны признать, что в том виде, как мы ставили ее до сих пор, эргодическая проблема решается отрицательно. Однако, мы теперь убедимся в том, что при некотором вполне разумном и естественном изменении в постановке самой задачи мы можем притти, по меньшей мере в некоторых случаях, и к положительным результатам.

До сих пор мы всегда подразумевали, не высказывая этого явно, что две различные точки фазового пространства изображают собой два различных состояния нашей механической системы. Однако, на самом деле в очень многих случаях дело обстоит иначе: разным точкам пространства Γ могут соответствовать механические состояния системы, тождественные между собой.

Поясним это. Во многих случаях мы бываем вынуждены характеризовать одно и то же физическое состояние системы не одной, а несколькими или даже бесконечным множеством систем значений ее динамических координат. Так, для точки, равномерно движущейся по окружности, мы, характеризуя ее положение центральным углом, отсчитываемым от какого-либо постоянного радиуса, должны считать тождественными состояния, для которых величины этого угла отличаются друг от друга на кратные 2π .

С другой стороны, очевидно, что всякая физическая величина, характеризующая состояние данной системы, должна однозначно определяться заданием этого состояния; фазовая функция, интерпретирующая эту физическую величину в нашей теории, должна поэтому принимать одинаковые значения в двух точках фазового пространства, соответствующих одному и тому же состоянию данной системы. Условимся называть н о р м а л ь н о й всякую фазовую функцию, удовлетворяющую этому требованию.

Так как в силу приведенных соображений все физические величины, относительно которых может возникнуть вопрос о сравнении их теоретически вычисленных значений с данными опыта, интерпретируются нормальными фазовыми функциями, то мы для наших целей ничего не потеряем, если в формулировке эргодической проблемы смягчим поставленное требование, предъявляя его не к любым, а только к нормальным суммируемым функциям; при этом, разумеется, условие метрической неразложимости перестает быть необходимым в своей прежней редакции; оно заменяется другим более широким необходимым и достаточным условием, формулировку которого нетрудно найти.

Условимся называть н о р м а л ь н ы м всякое разбиение данной поверхности постоянной энергии на две инвариантные части положительной меры, при котором все точки данной поверхности, соответствующие одному и тому же состоянию системы (мы будем называть такие точки физически эквивалентными), принадлежат одной и той же части. Поверхность, не допускающую нормальных разбиений, будем называть м е т р и ч е с к и н е р а з л о ж и м о й в р а с ш и р е н н о м с м ы с л е. Тогда имеет место

Т е о р е м а. *Для того, чтобы временные средние любой нормальной суммируемой функции, взятые вдоль почти всех траекторий данной поверхности постоянной энергии, совпадали с фазовой средней этой функции на данной поверхности, необходимо и достаточно, чтобы эта поверхность обладала метрической неразложимостью в расширенном смысле.*

Доказательство этой теоремы может быть проведено во всей полноте совершенно аналогично рассуждениям § 6 предыдущей главы (достаточность) и начала настоящего параграфа (необходимость); мы предоставляем его читателю.

Эргодическая проблема после произведенного изменения сводится теперь к вопросу о том, обладают ли, вообще говоря, поверхности постоянной энергии изучаемых нами механических систем метрической неразложимостью в расширенном смысле. Покажем прежде всего, что рассуждение, с помощью которого мы выше установили невозможность метрической неразложимости в ее первоначальном смысле, непосредственно ничего нам не дает, если понимать метрическую неразложимость в смысле расширенном.

В самом деле, в этом рассуждении мы разбивали данную поверхность постоянной энергии на две части, причем принадлежность точки к той или другой из этих частей определялась тем значением, которое в этой точке получает некоторый интеграл φ . Но теперь у нас речь идет только о таких разбиениях, которые мы выше назвали нормальными: вместе с данной точкой к той или другой части должны принадлежать и все физически эквивалентные ей точки, т. е. все точки, изображающие то же самое механическое состояние системы. Если φ нормальный интеграл, т. е. принимает во всех таких точках одинаковое значение, то наше прежнее рассуждение остается в силе; но если интеграл φ не обладает нормальностью, то при определении множеств M_1 и M_2, мы уже не можем начинать с произвольного разбиения совокупности всех принимаемых интегралом φ значений на две части; если мы хотим, чтобы разбиение (M_1, M_2) поверхности Σ_x было нормальным, то мы, очевидно, должны, разбивая на две части совокупность значений интеграла φ, озаботиться тем, чтобы значения, принимаемые этим интегралом в двух физически эквивалентных точках, всегда были относимы к одной и той же части. Это требование (дальше мы увидим это на примере), может оказаться несовместимым с требованием, чтобы M_1 и M_2 были инвариантными множествами положительной меры. Наше прежнее рассуждение в этом случае теряет силу, и возможность метрической неразложимости в расширенном смысле остается открытой.

Мы приведем дальше простейший из известных примеров такого положения вещей. Сейчас же заметим только, что, как показывает проведенное нами рассуждение, метрическая неразложимость невозможна даже в расширенном смысле, если среди свободных интегралов имеется хотя бы один нормальный; другими словами, для достижения метрической неразложимости редуцированного фазового пространства необходимо фиксировать значения всех нормальных интегралов. В частности, интеграл энергии, будучи всегда нормальным, подлежит обязательной фиксации. Если система не имеет других нормальных интегралов движения, то можно ставить вопрос о метрической неразложимости в расширенном смысле поверхностей постоянной энергии.

Перейдем теперь к примеру метрической неразложимости в расширенном смысле. Рассмотрим систему с двумя степенями свободы, положение которой определяется двумя циклическими координатами φ, ψ периодом 1; это значит, что при любых целых k и l пара координат $\varphi+k$, $\psi+l$ символизирует то же положение системы, что и пара φ, ψ (движение точки по поверхности тора). Гамильтонову функцию положим равной

$$H = \frac{1}{2}({\varphi'}^2 + {\psi'}^2),$$

где φ' и ψ' динамические координаты, канонически сопряженные соответственно с φ и ψ. Обозначая точкой дифференцирование по времени, мы получаем каноническую систему уравнений движения в виде

$$\dot{\varphi} = \varphi', \quad \dot{\psi} = \psi', \quad \dot{\varphi}' = 0, \quad \dot{\psi}' = 0.$$

Три независимых между собой и не содержащих явно времени интеграла этой системы даются функциями

$$\varphi', \quad \psi', \quad \varphi\psi' - \psi\varphi'.$$

Первые два из этих интегралов нормальны (так как две физически эквивалентные точки могут отличаться значениями переменных φ и ψ, но φ' и ψ' имеют для них одни и те же значения), а третий — нет; в самом деле, пусть для какого-нибудь состояния системы $(\varphi, \psi, \varphi', \psi')$ третий интеграл имеет значение I; при любых целых k и l точка $(\varphi + k, \psi + l, \varphi', \psi')$ изображает то же состояние системы, что и точка $(\varphi, \psi, \varphi', \psi')$; но в этой точке значение нашего третьего интеграла равно $I + k\psi' - l\varphi'$ и, вообще говоря, отлично от I; более того, если значения φ' и ψ' несоизмеримы между собой, этот третий интеграл имеет для данного состояния всюду плотное множество значений.

Согласно сказанному выше, желая получить редуцированное пространство метрически неразложимым в расширенном смысле, мы должны зафиксировать значения интегралов φ' и ψ'; положим $\varphi' = \alpha$, $\psi' = \beta$, где α и β два любых несоизмеримых между собой вещественных числа; редуцированное пространство (φ, ψ) будет тогда двухмерной частью четырехмерного фазового пространства и составляет, очевидно, часть поверхности постоянной энергии $E = \dfrac{1}{2}(\alpha^2 + \beta^2)$. Посмотрим, может ли эта плоскость (φ, ψ) допускать нормальные разбиения.

Так как каждый квадрат

$$k \leqslant \varphi < k + 1, \quad l \leqslant \psi < l + 1, \tag{22}$$

где k и l любые целые числа, физически эквивалентен любому другому такому квадрату, и так как при нормальном разбиении физически эквивалентные между собой точки должны принадлежать одной и той же части, то при всяком нормальном разбиении плоскости (φ, ψ) все такие квадраты должны претерпевать конгруэнтные между собой разбиения.

Здесь необходимо небольшое разъяснение: множества M_1 и M_2, нормально разбивающие плоскость (φ, ψ), будут, разумеется, иметь бесконечную меру, что не предусмотрено определением нормального разбиения; однако, в нашем случае это положение вещей не может вызвать затруднений, так как в силу упомянутой уже физической эквивалентности любых двух квадратов типа (22) мы для фазового осреднения любой нормальной функции можем ограничиться рассмотрением основного квадрата $0 \leqslant \varphi < 1$, $0 \leqslant \psi < 1$; всякое нормальное разбиение этого квадрата, конгруэнтно перенесенное на все квадраты типа (22), мы, естественно, называем нормальным разбиением плоскости (φ, ψ).

Пусть (M_1, M_2) есть любое такое нормальное разбиение. Рассмотрим сторону $\varphi = 0$ основного квадрата. Пусть точка $(0, b)$ $(0 < b < 1)$ этой стороны принадлежит множеству M_1. Мы утверждаем, что в таком случае и точка $\left(0, \rho\left(b + k\dfrac{\beta}{\alpha}\right)\right)$ [12]), где k любое целое число, также принадлежит множеству M_1. В самом деле, множество M_1, будучи инвариантным, вместе с точкой $(0, b)$ необходимо содержит и всю проходящую через эту точку траекторию, т. е. все точки вида $(\alpha t, b + \beta t)$ и, в частности $\left(\text{при } t = \dfrac{k}{\alpha}\right)$ точку $\left(k, b + k\dfrac{\beta}{\alpha}\right)$; но эта точка физически эквивалентна точке $\left(0, \rho\left(b + k\dfrac{\beta}{\alpha}\right)\right)$ основного квадрата, которая, следовательно, в силу нормальности нашего разбиения также должна принадлежать множеству M_1. Так как числа вида $\rho\left(b + k\dfrac{\beta}{\alpha}\right)$ $(-\infty < k < +\infty)$ при несоизмеримых α и β образуют всюду плотное множество, то множество M_1 всюду плотно на стороне $\varphi = 0$ нашего квадрата. Обозначая через A_1 общую часть этой стороны и множества M_1, мы можем утверждать, что множество A_1, если только оно измеримо, имеет положительную (линейную) меру. В самом деле, если бы мера его была равна нулю, то и часть множества M_1, расположенная в нашем квадрате (и состоящая из сети параллельных прямых с угловым коэффициентом β/α, выходящих из точек множества A_1), очевидно, имела бы плоскую меру нуль; а в таком случае, в силу взаимной конгруэнтности разбиений, претерпеваемых всеми квадратами, мы имели бы и $\mathfrak{M} M_1 = 0$, что противоречит нашим допущениям.

Пусть теперь $\varepsilon > 0$ произвольно мало и пусть $\delta(b_1, b_2)$ такой интервал стороны $\varphi = 0$ основного квадрата, в котором средняя плотность множества A_1 превосходит $1 - \varepsilon$, т. е.

$$\mathfrak{M}(\delta \cdot A_1) > (1 - \varepsilon)\, \mathfrak{M}\delta$$

(такой интервал существует в силу известной теоремы о точках плотности измеримых множеств). По прошествии промежутка времени $t = k/\alpha$ интервал δ переходит в некоторый интервал той же длины на прямой $\varphi = k$; этот последний, очевидно, эквивалентен некоторому интервалу (или паре интервалов) δ' стороны $\varphi = 0$ нашего квадрата, причем мы должны иметь:

$$\mathfrak{M}\delta' = \mathfrak{M}\delta,$$

и в силу инвариантности множества M_1

$$\mathfrak{M}(\delta \cdot A_1) = \mathfrak{M}(\delta' \cdot A_1),$$

так что

$$\mathfrak{M}(\delta' \cdot A_1) > (1 - \varepsilon)\, \mathfrak{M}\delta'.$$

Изменяя k, мы получаем, как легко видеть, на стороне $\varphi = 0$ нашего квадрата всюду плотное (в силу иррациональности числа β/α) множество интервалов δ' одинаковой длины, на каждом из которых средняя плотность множества A_1, превосходит $1 - \varepsilon$; отсюда, очевидно, вытекает, что

$$\mathfrak{M} A_1 \geqslant 1 - \varepsilon,$$

или, ввиду произвольности ε:

$$\mathfrak{M} A_1 = 1;$$

обозначая же через A_2 множество, дополнительное к A_1 (на стороне $\varphi = 0$), имеем:

$$\mathfrak{M} A_2 = 0;$$

а отсюда, как мы уже видели выше, вытекает $\mathfrak{M} M_2 = 0$, что противоречит нашим допущениям. Это рассуждение показывает, что плоскость (φ_1, φ_2), действительно, метрически неразложима в расширенном смысле.

---

[12]) Здесь $\rho(x) = x - [x]$ означает «дробную часть» вещественного числа x.

Вопрос о том, может ли эта расширенная метрическая неразложимость рассматриваться как общее свойство достаточно широких классов встречающихся в статистической физике систем, мы не можем в настоящее время считать решенным. Отметим только, что рядом авторов построены другие, иногда довольно общего типа, подобные примеры, а также высказан ряд соображений в пользу более или менее широкой распространенности этого явления. Мы здесь не будем касаться этих вопросов, а займемся в следующем параграфе дальнейшим анализом тех случаев, которые имеют наиболее актуальное значение для статистической механики.

§ 13. О возможности обоснования, не пользующегося метрической неразложимостью.

Все результаты Биркхоффа и его последователей (а также и все соображения, изложенные нами в предыдущем параграфе) относятся к весьма общему типу динамических систем и имеют в виду самые различные связанные с этими системами проблемы. Авторы этих исследований как правило работали над построением так называемой «общей динамики» — важной и интересной ветви современной механики; их не занимала специальная интересующая нас проблема обоснования статистической механики; они стремились придать своим выводам возможную общность; в частности, все полученные в этой области результаты в одинаковой степени имеют силу как для систем с несколькими немногими степенями свободы, так и для систем, число степеней свободы которых чрезвычайно велико.

С точки зрения той специальной цели, которая стоит перед нами, мы, естественно, можем, а в значительной степени и должны в известном месте сойти с этого пути. Мы ненужным образом стеснили бы себя, если бы не стали учитывать особых свойств тех систем, с которыми имеет дело статистическая механика (и прежде всего основного свойства этих систем — очень большого числа степеней свободы), требуя от всех получаемых нами результатов, чтобы они имели силу для любых динамических систем. Точно так же, у нас нет оснований требовать возможности замены временных средних фазовыми для всех функций, в то время как функции, в отношении которых такая замена желательна для целей статистической механики, имеют много специфических черт, делающих для них законность этой замены значительно более правдоподобной, чем для любой произвольной фазовой функции. Настоящий параграф будет посвящен нескольким элементарным замечаниям, идущим в указанном направлении.

В статистической механике прежде всего приходит на помощь то обстоятельство, что значительное большинство фазовых функций, интерпретирующих важнейшие физические величины, имеет (как мы кратко уже упоминали в § 10) совершенно своеобразное поведение: такая функция, как правило, оказывается на каждой поверхности постоянной энергии приближенно постоянной, т. е. принимает всюду за исключением множества весьма малой меры значения, весьма близкие к некоторому постоянному для данной поверхности числу, за которое можно, разумеется, принять фазовую среднюю рассматриваемой функции. Причины этого своеобразного поведения мы частично укажем немного ниже, а полностью вскроем в последующих главах; здесь же заметим, что эти причины отчасти заложены в особых свойствах механических систем статистической физики (распадение на большое число компонент), отчасти же лежат в специфических чертах тех функций, с которыми приходится иметь дело (это, как правило, «сумматорные» функции, т. е. суммы функций; каждая из которых зависит от динамических координат только одной компоненты). Без всяких вычислений очевидно, что для такой функции временные средние вдоль большинства траекторий должны иметь значения, близкие к фазовой средней. Если желать все же произвести примерный расчет, то к этому можно подойти следующим образом.

Пусть значения функции $f(P)$ на поверхности Σ_a, всюду кроме множества весьма малой меры очень близки к числу A. Тогда, если только $f(P)$ не принимает на этом исключительном множестве слишком больших значений,

$$\frac{1}{\Omega(a)} \int\limits_{\Sigma_a} |f(P) - A| \frac{d\Sigma}{\mathrm{grad} E} = I$$

будет малой величиной; положим для простоты $A = 0$, что, очевидно, не ограничивает общности рассуждения. Положим, далее, как раньше,

$$\frac{1}{C} \int\limits_0^C f(P,t)\, dt = f_C(P), \quad \lim_{C\to\infty} f_C(P) = \hat{f}(P);$$

пусть, наконец, M_α означает множество точек поверхности Σ_a, где $|\hat{f}(P)| > \alpha$, и M_α^C множество точек этой поверхности, где $|f_C(P)| > \alpha/2$.

Так как почти всюду на Σ_a $f_C(P) \to \hat{f}(P)$ при $C \to \infty$, то $f_C(P)$ стремится к $\hat{f}(P)$ и «по мере», вследствие чего при достаточно большом C

$$\mathfrak{M} M_\alpha^C > \frac{1}{2}\,\mathfrak{M} M_\alpha \text{ [13]},$$

и следовательно,

$$\frac{\alpha\,\mathfrak{M} M_\alpha}{4} < \int\limits_{M_\alpha^C} |f_C(P)| \frac{d\Sigma}{\mathrm{grad} E} \leqslant \frac{1}{C} \int\limits_0^C dt \int\limits_{M_\alpha^C} |f(P,t)| \frac{d\Sigma}{\mathrm{grad} E} =$$

$$= \frac{1}{C} \int\limits_0^C dt \int\limits_{M_\alpha^C(t)} |f(P)| \frac{d\Sigma}{\mathrm{grad} E} \leqslant \frac{1}{C} \int\limits_0^C dt \int\limits_{\Sigma_\alpha} |f(P)| \frac{d\Sigma}{\mathrm{grad} E} = I\,\Omega(a),$$

откуда

$$\frac{\mathfrak{M} M_\alpha}{\Omega(a)} < \frac{4I}{\alpha};$$

выбирая, например, $\alpha = \sqrt{I}$, мы получаем:

$$\frac{\mathfrak{M} M_{\sqrt{I}}}{\Omega(a)} < 4\sqrt{I};$$

таким образом, относительная мера множества тех точек поверхности Σ_α, где $|\hat{f}(P)|$ превышает малую величину $\sqrt{I}$, меньше малой величины $4\sqrt{I}$. Разумеется, для практических выводов из этого расчета мы должны в каждом отдельном случае оценить порядок малости величины I. Во многих случаях такой расчет, действительно, возможен. Можно, однако, получить в этом направлении и некоторые оценки общего характера. Так, мы увидим в дальнейших главах, что для физической системы, состоящей из n молекул, наиболее важные фазовые функции представляют собой величины порядка n; вместе с тем «дисперсия» такой функции, т. е. величина

$$I' = \frac{1}{\Omega(a)} \int\limits_{\Sigma_a} [f(P) - A]^2 \frac{d\Sigma}{\mathrm{grad} E},$$

имеет, как правило, тот же порядок n (гл. VIII, § 36). Так как, в силу неравенства Шварца, $I \leqslant \sqrt{I'} = O(n^{1/2})$, то, выбирая в этом случае α равным $I^{3/2}$ (т. е. величине, имеющей, вообще говоря, порядок $n^{3/4}$), мы в силу нашей формулы находим: относительная мера множества точек, где

$$|\hat{f}(P) - A| > Kn^{3/4},$$

или, что то же,

$$\left|\frac{\hat{f}(P)}{A} - 1\right| > K_1 n^{-1/4},$$

есть малая величина порядка не ниже $I/\alpha = O(n^{-1/4})$ (K и K_1 здесь — положительные постоянные); так как за величину A мы можем принять фазовую среднюю $\overline{f}$ функции $f(P)$ на поверхности Σ_a, то этими соображениями даются уже некоторые грубые оценки количественного характера, связанные с заменой временных средних фазовыми. Как бы мы ни расценивали эти почти тривиальные рассуждения, во всяком случае они дают нам все основания полагать, что по меньшей мере при основных расчетах в статистической механике, в особенности для практических целей, мы по существу можем обойтись без эргодических теорем общей динамики.

[13]) Вот доказательство: пусть $\overline{M_\alpha^C}$, множество, дополнительное к M_α^C; если $P \in M_\alpha$, и $P \in \overline{M_\alpha^C}$, то, очевидно, $|f_C(P) - \hat{f}(P)| > \alpha/2$; поэтому, в силу сходимости по мере, при $C \to \infty$ $\mathfrak{M}(M_\alpha \cdot \overline{M_\alpha^C}) \to 0$, откуда $\mathfrak{M}(M_\alpha \cdot M_\alpha^C) \to \mathfrak{M} M_\alpha$; отсюда, при достаточно большом C, $\mathfrak{M}(M_\alpha \cdot M_\alpha^C) > \dfrac{1}{2}\mathfrak{M} M_\alpha$, откуда подавно $\mathfrak{M} M_\alpha^C > \dfrac{1}{2}\,\mathfrak{M} M_\alpha$.

Здесь будет уместным еще одно замечание. Во всяком случае, как в предшествующих параграфах, так и в настоящем, мы удовлетворились таким положением вещей, когда желательное нам явление оказывалось имеющим место для всех точек поверхности Σ_a, за исключением некоторого множества весьма малой меры (иногда прямо меры нуль). Ясно, что, становясь на такую позицию, мы тем самым принимаем совершенно определенную предпосылку; мы допускаем, что если какая-нибудь совокупность состояний системы изображается на поверхности Σ_a, множеством весьма малой относительной меры, то состояния, принадлежащие этой совокупности, весьма редко наступают в действительности. Точное математическое содержание эта предпосылка получает в терминах теории вероятностей; смысл ее, очевидно, в том, что, рассматривая различные состояния системы (т. е. точки поверхности Σ_a) как случайные события, мы предполагаем, что они подчиняются любому, но только *абсолютно непрерывному*, закону распределения (т. е. именно такому, где множеству достаточно малой меры соответствует как угодно малая вероятность).

Такая предпосылка, действительно, является неизбежной при любом сопоставлении нашей теории с действительностью; в качестве рабочей гипотезы она не должна вызывать никаких сомнений, будучи вполне естественной и оставляя широкий простор для распределений, имеющих место в действительности.

Рассмотрим, наконец, еще одно несложное соображение, относящееся к этому же кругу идей. Условимся называть суммируемую фазовую функцию $f(P)$ эргодической, если для почти всех траекторий $\hat{f}(P) = \overline{f}$. Мы уже говорили выше, что большинство изучаемых в статистической механике фазовых функций имеет тип «сумматорной» функции, т. е. представляет собой сумму функций, каждая из которых зависит от динамических координат только одной из составляющих данную систему молекул. Очевидно, такая функция будет эргодической, если этим свойством обладает каждое из ее слагаемых, ибо оба средние $\hat{f}$ и $\overline{f}$ являются линейными образованиями. Таким образом, для установления эргодичности таких функций было бы достаточно убедиться в эргодичности функций, зависящих от состояния одной единственной молекулы. Мы имеем в виду привести теперь некоторые соображения, направленные к тому, чтобы сделать правдоподобным этот последний факт.

Пусть $f(P)$ функция, зависящая от координат только одной молекулы; не ограничивая общности, положим $\overline{f} = 0$. Обозначим через M верхнюю грань функции $|f|$ на поверхности Σ_a и положим

$$Df = \overline{f^2(P)},$$

$$R(u) = \frac{1}{Df}\,\overline{f(P,t)\,f(P,t+u)}$$

(очевидно, что эта последняя величина не зависит от t). Таким образом, Df есть (фазовая) дисперсия функции $f(P)$, а $R(u)$ (фазовый) коэффициент корреляции, связывающий $f(P,t)$ и $f(P,t+u)$. При наличии в данной системе огромного числа молекул мы, естественно, ожидаем, что знание состояния некоторой выбранной нами молекулы в данный момент не позволит нам ничего или почти ничего предвидеть о том состоянии, в котором она будет находиться через достаточно большой промежуток времени. Так, например, мысль о том, что величина, которую имеет в данный момент времени энергия выбранной нами молекулы, не может дать нам никаких указаний на величину ее энергии по истечении нескольких часов (благодаря огромному количеству столкновений, которые претерпит наша молекула за этот промежуток времени), — эта мысль представляется нам настолько естественной, что нам трудно было бы от нее отказаться; в сущности, в утверждениях подобного рода и находит себе выражение то естественное представление о «молекулярном хаосе», о котором так часто говорится. Выраженная в терминах теории вероятностей, эта мысль означает, что стохастическая зависимость между величинами $f(P,t)$ и $f(P,t+u)$ быстро убывает с ростом u и для сколько-нибудь больших значений u почти совершенно исчезает; в частности, это значит, что $R(u)$ должно быть мало для больших значений u и что $R(u) \to 0$ при $u \to \infty$. Единственным слабым пунктом этого соображения, который мы считаем необходимым отметить, является то, что $R(u)$ есть *фазовый* коэффициент корреляции и что поэтому остается открытым вопрос, в какой мере он способен характеризовать собой взаимную стохастическую зависимость связываемых им величин. Но, во всяком случае, соотношение $R(u) \to 0$ $(u \to \infty)$ есть совершенно определенное свойство, присущее функции $f(P)$ и естественному движению поверхности Σ_a, и притом свойство, которое необходимо должно иметь место, если в некотором определенном смысле взаимная коррелированность величин $f(P,t)$ и $f(P,t+u)$ ослабевает, «вообще говоря», с возрастанием u; слова «вообще говоря» получают здесь, конечно, свой точный смысл в терминах меры на поверхности Σ_a ; однако, мы уже видели, что допущение стохастического истолкования этой меры является необходимой предпосылкой всей излагаемой теории.

В свете изложенных соображений приобретает интерес следующая

Т е о р е м а. *Если* $R(u) \to 0$ *при* $u \to \infty$ *, то функция* $f(P)$ *эргодическая.*

Д о к а з а т е л ь с т в о. Полагая, как обычно,

$$\lim_{C\to\infty} \frac{1}{C}\int\limits_0^C f(P,t)\,dt = \hat{f}(P),$$

мы имеем:

$$\overline{\hat{f}^2(P)} = \frac{1}{\Omega(a)}\int\limits_{\Sigma_a} \frac{d\Sigma}{\mathrm{grad}E}\hat{f}^2(P) =$$

$$= \frac{1}{\Omega(a)}\int\limits_{\Sigma_a} \frac{d\Sigma}{\mathrm{grad}E}\left\{\hat{f}^2(P) - \frac{1}{C^2}\int\limits_0^C\int\limits_0^C f(P,u)\,f(P,v)\,du\,dv\right\} +$$

$$+ \frac{1}{\Omega(a)}\int\limits_{\Sigma_a} \frac{d\Sigma}{\mathrm{grad}E}\cdot\frac{1}{C^2}\int\limits_0^C\int\limits_0^C f(P,u)\,f(P,v)\,du\,dv.$$

Обозначая для краткости через Q выражение в фигурных скобках в первом из слагаемых правой части и через G_ε и $\overline{G}_\varepsilon$ соответственно множество точек поверхности Σ_a , в которых $|Q| < \varepsilon$, и его дополнительное множество, имеем далее:

$$\overline{\hat{f}^2(P)} = \frac{1}{\Omega(a)}\frac{1}{C^2}\int\limits_0^C\int\limits_0^C du\,dv\int\limits_{\Sigma_a}\frac{f(P,u)\,f(P,v)\,d\Sigma}{\mathrm{grad}E} + \frac{1}{\Omega(a)}\int\limits_{G_\varepsilon}\frac{Q\,d\Sigma}{\mathrm{grad}E} + \frac{1}{\Omega(a)}\int\limits_{\overline{G}_\varepsilon}\frac{Q\,d\Sigma}{\mathrm{grad}E}.$$

Так как

$$Q = \hat{f}^2(P) - \left\{\frac{1}{C}\int\limits_0^C f(P,t)\,dt\right\}^2,$$

то при $C \to \infty$ почти всюду на поверхности Σ_a $Q \to 0$, вследствие чего (сходимость по мере!) и $\mathfrak{M}\overline{G}_\varepsilon \to 0$; поэтому при достаточно большом C

$$\frac{\mathfrak{M}\overline{G}_\varepsilon}{\Omega(a)} = \frac{1}{\Omega(a)}\int\limits_{\overline{G}_\varepsilon}\frac{d\Sigma}{\mathrm{grad}E} < \varepsilon;$$

а так как, очевидно,

$$\frac{1}{\Omega(a)}\int\limits_{\Sigma_a}\frac{f(P,u)\,f(P,v)\,d\Sigma}{\mathrm{grad}E} = Df\cdot R(u-v)$$

и

$$\begin{aligned} |Q| &< \varepsilon \qquad (P\in G_\varepsilon),\\ |Q| &\leqslant M^2 \qquad (P\in \overline{G}_\varepsilon), \end{aligned}$$

то

$$\overline{\hat{f}^2(P)} \leqslant \left|\frac{Df}{C^2}\int\limits_0^C\int\limits_0^C R(u-v)\,du\,dv\right| + \varepsilon + M^2\epsilon.$$

Если $|R(a)| < \varepsilon$ при $|a| > a_0$, то отсюда (учитывая, что $|R(a)| \leqslant 1$ при любом a)

$$\overline{\hat{f}^2(P)} \leqslant \frac{Df}{C^2}\int\limits_0^C du\int\limits_{max(0,u-a_0)}^{min(C,u+a_0)} |R(u-v)|\,dv + \frac{\varepsilon\,Df}{C^2}\int\limits_0^C\int\limits_0^C du\,dv + \varepsilon + M^2\varepsilon \leqslant$$

$$\leqslant \frac{2a_0\,Df}{C} + \varepsilon(Df + 1 + M^2).$$

Так как в этом соотношении ε может быть выбрано произвольно малым, а C произвольно большим, то

$$\overline{\hat{f}^2(P)} = 0,$$

следовательно, почти всюду на Σ_a

$$\hat{f}(P) = 0 = \overline{f},$$

чем и доказывается эргодичность функции $f(P)$.

Часть IV

Редукция к проблеме теории вероятностей.

§ 14. Основной закон распределения.

Совокупность $2s$ динамических переменных $(x_1, x_2, \ldots, x_{2s})$, определяющих собой состояние данной системы G с s степенями свободы, мы будем теперь рассматривать как многомерную случайную величину (случайный вектор). Как обычно, мы будем полагать, что энергия E данной системы имеет некоторое неизменное значение a, так что возможные значения случайного вектора $(x_1, x_2, \ldots, x_{2s})$ изображаются точками поверхности Σ_a. Вероятность попадания изображающей систему точки на некоторое измеримое множество M, лежащее на поверхности Σ_a, мы примем равной

$$\frac{1}{\Omega(a)} \int\limits_M \frac{d\Sigma}{\mathrm{grad} E},$$

где величина $\Omega(a) = \int\limits_{\Sigma_a} \frac{d\Sigma}{\mathrm{grad} E}$ поверхности Σ_a есть структурная функция данной системы. Очевидно, что введенное таким образом поле вероятностей удовлетворяет всем необходимым требованиям. Устанавливаемый им закон распределения случайного вектора $(x_1, x_2, \ldots, x_{2s})$ мы будем называть о с н о в н ы м з а к о н о м р а с п р е д е л е н и я с и с т е м ы (при $E = a$).

Пусть $\varphi(x_1, x_2, \ldots, x_{2s})$ любая измеримая фазовая функция системы G. Вероятность неравенства

$$\varphi(x_1, x_2, \ldots, x_{2s}) < x,$$

где x любое вещественное число, согласно предыдущему определится формулой

$$\mathsf{P}(\varphi < x) = \frac{1}{\Omega(a)} \int\limits_{\varphi < x} \frac{d\Sigma}{\mathrm{grad} E};$$

таким образом, каждая измеримая фазовая функция может быть рассматриваема как случайная величина с однозначно определенным законом распределения. Математическое ожидание этой случайной величины

$$\mathsf{E}\varphi = \frac{1}{\Omega(a)} \int\limits_{\Sigma_a} \varphi(x_1, \ldots, x_{2s}) \frac{d\Sigma}{\mathrm{grad} E}$$

совпадает (при условии абсолютной сходимости написанного интеграла) с той величиной, которую мы в § 7 гл. II назвали фазовой средней $\overline{\varphi}$ функции φ. В частности, если функция φ эргодическая, то ее временная средняя для почти всех траекторий поверхности Σ_a, совпадает с ее математическим ожиданием $\mathsf{E}\varphi = \overline{\varphi}$.

Если функция φ есть характеристическая функция некоторого измеримого множества M, расположенного на поверхности Σ_a, т. е. если $\varphi = 1$ в точках множества M и $\varphi = 0$ вне этого множества, то, очевидно, $\mathsf{E}\varphi$ есть вероятность попадания точки $(x_1, x_2, \ldots, x_{2s})$ на множество M; в случае эргодичности функции φ эта вероятность совпадает со средним относительным временем пребывания движущейся точки на множестве M для почти всех траекторий, расположенных на поверхности Σ_a.

Введенное нами понятие основного закона распределения позволяет, таким образом, прежде всего установить для знакомых уже понятий, связанных с образованием фазовых средних, удобную вероятностную терминологию. Вместе с тем оно, как мы увидим далее, позволит нам для решения целого ряда основных задач статистической механики воспользоваться широко и детально разработанным аналитическим аппаратом теории вероятностей.

§ 15. Закон распределения компоненты и ее энергии.

Пусть данная система G имеет компоненту G_1, с динамическими координатами $(x_1, x_2, \ldots, x_r)$ (дополнительная компонента G_2, с динамическими координатами $x_{r+1}, \ldots, x_{2s}$). Основной закон распределения, который мы приняли для системы G, т. е. для многомерной случайной величины $(x_1, \ldots, x_{2s})$, однозначно определяет собой по известным правилам теории вероятностей закон распределения для любой группы этих динамических переменных в пространстве соответствующего числа измерений. В частности, совокупность переменных $(x_1, x_2, \ldots, x_r)$ $(r < 2s)$ или, как мы будем ради краткости говорить, компонента G_1, получает определенный закон распределения в пространстве r измерений, которое совпадает, конечно, с ее фазовым пространством. Этот закон распределения мы теперь найдем.

Пусть M_1 измеримое множество в фазовом пространстве Γ_1, компоненты G_1, в котором $x_1, \ldots, x_r$ служат декартовыми координатами. Пусть, далее, M есть совокупность тех точек фазового пространства Γ системы G, первые r координат которых дают точку пространства Γ_1, принадлежащую множеству M_1, так что точка $(x_1, \ldots, x_r)$ будет принадлежать множеству M_1, тогда и только тогда, если точка $(x_1, \ldots, x_{2s})$ принадлежит множеству M; вероятность попадания изображающей точки P_1, компоненты G_1, на множество M_1, совпадает поэтому с вероятностью попадания изображающей точки P системы G на множество M (обе вероятности определяются, как всегда, в предположении, что $E = a$), а следовательно, мы имеем (обозначая вообще через AB пересечение, т. е. общую часть множеств A и B):

$$\mathsf{P}(P_1 \in M_1) = \mathsf{P}(P \in M) = \frac{1}{\Omega(a)} \int\limits_{M\Sigma_a} \frac{d\Sigma}{\mathrm{grad} E} = \frac{1}{\Omega(a)} \int\limits_{\Sigma_a} \varphi \frac{d\Sigma}{\mathrm{grad} E},$$

где через φ обозначена характеристическая функция множества M. В силу общей теоремы § 7 гл. II (стр. 23) это дает:

$$\mathsf{P}(P_1 \in M_1) = \frac{1}{\Omega(a)} \frac{d}{da} \int\limits_{V_a} \varphi \, dV, \tag{23}$$

где dV означает элемент объема в фазовом пространстве Γ системы G, т. е.

$$dV = dx_1 \ldots dx_{2s}.$$

Так как функция φ не зависит от переменных $(x_{r+1}, \ldots, x_{2s})$, то

$$\int\limits_{V_a} \varphi \, dV = \int\limits_{\Gamma_1} \varphi \, dV_1 \int\limits_{(V_{a-E_1})_2} dV_2,$$

где $dV_1 = dx_1 \ldots dx_r$, $dV_2 = dx_{r+1} \ldots dx_{2s}$ и где $E_1 = E_1(x_1, \ldots, x_r)$ и $E_2 = E_2(x_{r+1}, \ldots, x_{2s})$ соответственно означают энергии компонент G_1 и G_2, а $(V_{a-E_1})_2$ совокупность точек пространства Γ_2, для которых $E_2 < a - E_1$; при этом внешняя интеграция может быть распространена на все пространство Γ, без изменения результата, так как при $E_1 > a$ внутренний интеграл обращается в нуль.

В этом выражении внутренний интеграл представляет собой объем той части фазового пространства Γ_2 компоненты G_2, в точках которой $E_2 < a - E_1$; обозначим его, как обычно, через $V_2(a - E_1)$; мы будем иметь:

$$\int\limits_{V_a} \varphi \, dV = \int\limits_{\Gamma_1} \varphi \, V_2(a - E_1) \, dV_1 = \int\limits_{M_1} V_2(a - E_1) \, dV_1,$$

и следовательно,

$$\frac{d}{da} \int\limits_{V_a} \varphi \, dV = \int\limits_{M_1} \Omega_2(a - E_1) \, dV_1,$$

так как из самого определения структурной функции очевидно, что $V_2'(x)$ совпадает со структурной функцией $\Omega_2(x)$ компоненты G_2. Таким образом, соотношение (23) дает нам:

$$\mathsf{P}(P_1 \in M_1) = \frac{1}{\Omega(a)} \int\limits_{M_1} \Omega_2(a - E_1) \, dV_1. \tag{24}$$

Полезно напомнить, что в этом выражении $dV_1 = dx_1 \ldots dx_r$, а E_1 есть функция переменных $x_1, \ldots, x_r$.

Мы видим таким образом, что когда энергия системы G равна a, закон распределения компоненты G_1 в ее фазовом пространстве Γ_1, дается плотностью

$$\frac{\Omega_2(a - E_1)}{\Omega(a)}, \tag{25}$$

где $\Omega_2(x)$ есть структурная функция дополнительной компоненты G_2. Это обстоятельство непосредственно позволяет нам записать фазовую среднюю всякой функции, зависящей только от переменных $x_1, \ldots, x_r$, в виде интеграла, распространенного на пространство Γ_1. В самом деле, пусть $\varphi(x_1, \ldots, x_r)$ такая функция. Мы знаем, что ее фазовая средняя $\overline{\varphi}$ совпадает с математическим ожиданием $\mathsf{E}\varphi$, которое в силу только что полученного нами результата может быть записано в виде

$$\overline{\varphi} = \mathsf{E}\varphi = \frac{1}{\Omega(a)} \int\limits_{\Gamma_1} \varphi\, \Omega_2(a - E_1)\, dV_1. \tag{26}$$

Важнейшей функцией φ только что рассмотренного вида является энергия $E_1 = E_1(x_1, \ldots, x_r)$ компоненты G_1. В силу (26) мы имеем:

$$\overline{E}_1 = \mathsf{E}E_1 = \frac{1}{\Omega(a)} \int\limits_{\Gamma_1} E_1\, \Omega_2(a - E_1)\, dV_1.$$

Однако, ввиду особой важности величины, E_1 мы не ограничимся установлением ее среднего значения, но найдем, сверх того, закон распределения, которому она подчинена.

Мы видели, что совокупность $(x_1, \ldots, x_r)$ динамических координат компоненты G_1 есть многомерная случайная величина, распределенная в пространстве Γ_1, с плотностью

$$\frac{\Omega_2(a - E_1)}{\Omega(a)}.$$

Отсюда вероятность неравенства $\mathrm{g}_1 < E_1 < \mathrm{g}_2$ равна

$$\mathsf{P}(\mathrm{g}_1 < E_1 < \mathrm{g}_2) = \frac{1}{\Omega(a)} \int\limits_{\mathrm{g}_1 < E_1 < \mathrm{g}_2} \Omega_2(a - E_1)\, dV_1.$$

В силу формулы (18) гл. II (стр. 26) этот r-кратный интеграл может быть записан в виде простого интеграла

$$\int\limits_{\mathrm{g}_1}^{\mathrm{g}_2} \Omega_1(E_1)\, \Omega_2(a - E_1)\, dE_1,$$

что приводит нас к соотношению

$$\mathsf{P}(\mathrm{g}_1 < E_1 < \mathrm{g}_2) = \frac{1}{\Omega(a)} \int\limits_{\mathrm{g}_1}^{\mathrm{g}_2} \Omega_1(x)\, \Omega_2(a - x)\, dx.$$

Таким образом, случайная величина E_1 распределена по закону, плотность которого дается формулой

$$\frac{\Omega_1(x)\, \Omega_2(a - x)}{\Omega(a)}. \tag{27}$$

Это позволяет выразить фазовую среднюю любой функции $\varphi(E_1)$ энергии компоненты G_1, в виде обыкновенного интеграла:

$$\overline{\varphi} = \mathsf{E}\varphi(E_1) = \int \varphi(x)\, \frac{\Omega_1(x)\, \Omega_2(a - x)}{\Omega(a)}\, dx. \tag{28}$$

В частности,

$$\overline{E}_1 = \mathsf{E}E_1 = \frac{1}{\Omega(a)} \int x\, \Omega_1(x)\, \Omega_2(a - x)\, dx. \tag{29}$$

В двух последних формулах интегралы могут быть взяты в бесконечных пределах; фактически подинтегральная функция отлична от нуля только при $0 < x < a$, так что вопрос о сходимости интегралов не возникает.

В приложениях преимущественно приходится иметь дело с такими фазовыми функциями, которые зависят от динамических координат какой-либо компоненты данной системы, причем энергия этой компоненты занимает среди таких функций по своей важности выдающееся место.

Но как мы только что видели, в выражения законов распределения как для энергии данной компоненты, так и для составляющих ее динамических переменных существенным образом входят структурные функции Ω, Ω_1 и Ω_2 (общие формулы, определяющие средние значения любых фазовых функций на поверхности Σ_a, также содержат величину $\Omega(a)$). Естественно поэтому, что всякий аналитический метод, ставящий своей целью установление приближенных формул для средних значений употребительных в статистической механике фазовых функций, в первую очередь должен озаботиться созданием удобных приближенных формул для структурных функций. Этим путем мы и пойдем; мы постараемся в широкой мере использовать тот факт, что системы, с которыми мы встречаемся в статистической механике, состоят, как правило, из очень большого числа в известном смысле подобных между собой компонент; с помощью методов теории вероятностей это позволит нам установить для структурных функций таких систем приближенные формулы, в значительной степени не зависящие от индивидуальной природы составляющих данную систему компонент.

§ 16. Ведущие функции.

Рассмотрим систему G, структурная функция $\Omega(x)$ которой подчинена обычным условиям: она положительна и монотонно возрастает при $x > 0$, равна нулю при $x \leqslant 0$, непрерывна и безгранично возрастает при $x \to \infty$. Однако, ее рост мы теперь ограничим тем требованием, чтобы интеграл

$$\Phi(\alpha) = \int e^{-\alpha x}\, \Omega(x)\, dx \tag{30}$$

сходился при всяком $\alpha > 0$ (во всех конкретных физических задачах это требование оказывается выполненным).

Функцию $\Phi(\alpha)$, являющуюся так называемым «преобразованием Лапласа» структурной функции $\Omega(x)$, мы будем называть в е д у щ е й ф у н к ц и е й системы G, имея в виду ее основоположную роль в нашем аналитическом методе. По этой же причине мы теперь должны будем остановиться на некоторых основных свойствах ведущих функций.

Каждая ведущая функция определяется формулой (30) для всех положительных значений своего аргумента, и только в области положительных α мы ее и будем рассматривать. Непосредственно из определения вытекает, что

1° $\Phi(\alpha)$ *есть положительная и монотонно убывающая функция от* α *;*

2° $\Phi(\alpha) \to \infty$ *при* $\alpha \to 0$.

Далее, легко убедиться в том, что

3° $\Phi(\alpha)$ *при любом* $\alpha > 0$ *имеет производные всех порядков, причем для* $n = 1, 2, \ldots$

$$\Phi^{(n)}(\alpha) = (-1)^n \int x^n\, e^{-\alpha x}\, \Omega(x)\, dx. \tag{31}$$

В самом деле, каково бы ни было положительное число α_0 и как бы велико ни было n, при достаточно больших x и $\alpha \geqslant \alpha_0$

$$x^n e^{-\alpha x} < e^{\alpha_0 x/2} e^{-\alpha_0 x} = e^{-\alpha_0 x/2},$$

вследствие чего интеграл в правой части равенства (31) равномерно сходится в области $\alpha \geqslant \alpha_0$.

Заметим теперь, что так как функция $\Phi(\alpha)$ всегда положительна, то и функция $\ln\Phi(\alpha)$, очевидно, обладает всеми тремя перечисленными свойствами (кроме, разумеется, положительности); в частности, следовательно, всякая ведущая функция имеет логарифмические производные всех порядков.

4° *Вторая логарифмическая производная функции* $\Phi(\alpha)$ *положительна при всех* $\alpha > 0$.

В самом деле, непосредственная проверка показывает, что

$$\frac{d^2 \ln\Phi(\alpha)}{d\alpha^2} = \frac{\Phi(\alpha)\Phi''(\alpha) - [\Phi'(\alpha)]^2}{[\Phi(\alpha)]^2} = \frac{1}{\Phi(\alpha)} \int \left(x + \frac{\Phi'(\alpha)}{\Phi(\alpha)}\right)^2 e^{-\alpha x}\, \Omega(x)\, dx > 0.$$

Как следствие этого свойства, мы находим:

5° *Уравнение*

$$-\frac{\Phi'(\alpha)}{\Phi(\alpha)} = a$$

имеет при всяком $\alpha > 0$ единственный положительный корень.

В самом деле, рассмотрим функцию

$$\Phi_a(\alpha) = e^{a\alpha}\Phi(\alpha).$$

В силу свойства 2° $\Phi_a(\alpha) \to \infty$ при $\alpha \to 0$; а так как

$$\Phi_a(\alpha) > e^{a\alpha} \int\limits_0^{a/2} e^{-\alpha x}\Omega(x)\,dx > e^{a\alpha/2} \int\limits_0^{a/2} \Omega(x)\,dx,$$

то $\Phi_a(\alpha) \to \infty$ и при $\alpha \to \infty$. Очевидно, что теми же свойствами обладает и функция $\ln\Phi_a(\alpha)$; но эта последняя функция — выпуклая, так как ее вторая производная, совпадающая, очевидно, со второй производной функции $\ln\Phi(\alpha)$, в силу свойства 4° всюду положительна. Это показывает, что функция $\ln\Phi_a(\alpha)$, безгранично возрастая при $\alpha \to 0$ и при $\alpha \to \infty$, необходимо имеет единственный минимум; в точке минимума

$$\frac{d\ln\Phi_a(\alpha)}{d\alpha} = a + \frac{\Phi'(\alpha)}{\Phi(\alpha)} = 0,$$

что и требовалось доказать.

Однако, самое важное для нас свойство ведущих функций заключается в правиле композиции, которому они подчиняются, т. е. том законе, согласно которому ведущая функция некоторой системы составляется из ведущих функций ее компонент. Пусть система G распадается на компоненты G_1 , и G_2 со структурными функциями $\Omega_1(x)$ и $\Omega_2(x)$ и ведущими функциями $\Phi_1(\alpha)$ и $\Phi_2(\alpha)$. Так как в силу формулы (20) § 8 гл. II (стр. 27)

$$\Omega(x) = \int \Omega_1(x-y)\Omega_2(y)\,dy,$$

то

$$\begin{aligned}\Phi(\alpha) &= \int e^{-\alpha x}\,\Omega(x)\,dx = \int e^{-\alpha x}\,dx \int \Omega_1(x-y)\,\Omega_2(y)\,dy = \\ &= \int \Omega_2(y)\,e^{-\alpha y}\,dy \int \Omega_1(x-y)\,e^{-\alpha(x-y)}\,dx = \\ &= \int \Omega_2(y)\,e^{-\alpha y}\,dy \int \Omega_1(z)\,e^{-\alpha z}\,dz = \Phi_1(\alpha)\,\Phi_2(\alpha).\end{aligned}$$

Очевидно, что с помощью индукции это правило может быть распространено на случай, когда система G разлагается на произвольное число компонент. Таким образом, мы приходим к следующему правилу:

6° Правило композиции ведущих функций. *Ведущая функция системы G равна произведению ведущих функций ее компонент.*

Так, например, если G есть газ, состоящий из n молекул одинаковой структуры, и если $\varphi(\alpha)$ означает ведущую функцию отдельной молекулы, то

$$\Phi(\alpha) = [\varphi(\alpha)]^n;$$

если G есть смесь двух газов, содержащая n_1 молекул с ведущей функцией $\varphi_1(\alpha)$ и n_2 молекул с ведущей функцией $\varphi_2(\alpha)$, то

$$\Phi(\alpha) = [\varphi_1(\alpha)]^{n_1}[\varphi_2(\alpha)]^{n_2},$$

и т. д.

Мы видим, что при составлении механической системы из компонент ведущие функции подчиняются правилу композиции, значительно более простому, чем то, которое мы имели для структурных функций. Именно эта особенность ведущих функций и делает их удобным орудием исследования, в особенности в случае систем, составленных из очень большого числа компонент.

Заметим еще, что в силу общей формулы (19) гл. II (стр. 26) ведущая функция $\Phi(\alpha)$ системы G может быть выражена в виде

$$\Phi(\alpha) = \int\limits_\Gamma e^{-\alpha E}\,dV, \tag{32}$$

где E полная энергия системы G , рассматриваемая как функция точки фазового пространства Γ .

§ 17. Сопряженные законы распределения.

Рассмотрим снова систему G, о которой шла речь в предыдущем параграфе, и сохраним прежние обозначения. Положим

$$U^{(\alpha)}(x) = \left\{ \begin{array}{ll} \dfrac{1}{\Phi(\alpha)}\, e^{-\alpha x}\, \Omega(x) & (x \geqslant 0), \\ 0 & (x \leqslant 0). \end{array} \right\} \tag{33}$$

Так как, очевидно,

$$U^{(\alpha)}(x) \geqslant 0, \qquad \int U^{(\alpha)}(x)\, dx = 1,$$

то $U^{(\alpha)}(x)$ при всяком $\alpha > 0$ представляет собой плотность некоторого закона распределения. Изменяя α, мы получаем целое семейство законов распределения. Очевидно, что семейство это полностью определяется строением системы G. Мы будем называть законы этого семейства законами распределения, с о п р я ж е н н ы м и системе G.

Обратно, структурная функция $\Omega(x)$ выражается через любой из сопряженных законов $U^{(\alpha)}(x)$ с помощью формулы

$$\Omega(x) = \Phi(\alpha)\, e^{\alpha x}\, U^{(\alpha)}(x). \tag{34}$$

Математическое ожидание и дисперсия величины, распределенной по сопряженному закону $U^{(\alpha)}(x)$, просто выражаются через ведущую функцию $\Phi(\alpha)$ и ее производные. В самом деле,

$$a = \int x\, U^{(\alpha)}(x)\, dx = \frac{1}{\Phi(\alpha)} \int x\, e^{-\alpha x}\, \Omega(x)\, dx = -\frac{\Phi'(\alpha)}{\Phi(\alpha)} = -\frac{d \ln \Phi(\alpha)}{d\alpha}. \tag{35}$$

В силу свойства 5° ведущих функций отсюда вытекает важная

Т е о р е м а. *Каково бы ни было положительное число a, в семействе сопряженных законов $U^{(\alpha)}(x)$ найдется единственный закон с математическим ожиданием, равным a.*

Далее, соответствующая этому закону $U^{(\alpha)}(x)$ дисперсия

$$\begin{aligned} \int (x-a)^2\, U^{(\alpha)}(x)\, dx &= \int x^2\, U^{(\alpha)}(x)\, dx - a^2 = \\ = \frac{1}{\Phi(\alpha)} \int x^2 e^{-\alpha x} \Omega(x)\, dx - a^2 &= \frac{\Phi(\alpha)\, \Phi''(\alpha) - [\Phi'(\alpha)]^2}{[\Phi(\alpha)]^2} = \frac{d^2 \ln \Phi(\alpha)}{d\alpha^2}. \end{aligned} \tag{36}$$

Наконец, закон композиции структурных функций

$$\Omega(x) = \int \Omega_1(x-y)\, \Omega_2(y)\, dy$$

дает нам в силу соотношения (34) и правила композиции ведущих функций (если через $U_1^{(\alpha)}(x)$ и $U_2^{(\alpha)}(x)$ соответственно обозначить сопряженные законы компонент G_1 и G_2):

$$\begin{aligned} \Phi(\alpha)\, e^{\alpha x}\, U^{(\alpha)}(x) &= \int \Phi_1(\alpha)\, e^{\alpha(x-y)}\, U_1^{(\alpha)}(x-y)\, \Phi_2(\alpha)\, e^{\alpha y}\, U_2^{(\alpha)}(y)\, dy = \\ &= \Phi_1(\alpha)\, \Phi_2(\alpha)\, e^{\alpha x} \int U_1^{(\alpha)}(x-y)\, U_2^{(\alpha)}(y)\, dy = \\ &= \Phi(\alpha)\, e^{\alpha x} \int U_1^{(\alpha)}(x-y)\, U_2^{(\alpha)}(y)\, dy, \end{aligned}$$

откуда

$$U^{(\alpha)}(x) = \int U_1^{(\alpha)}(x-y)\, U_2^{(\alpha)}(y)\, dy \tag{37}$$

Эта важная формула посредством индукции немедленно распространяется на случай, когда система G состоит из произвольного числа n компонент с сопряженными законами $U_1^{(\alpha)}(x), U_2^{(\alpha)}(x), \ldots, U_n^{(\alpha)}(x)$. Мы имеем:

$$U^{(\alpha)}(x) = \int \prod_{k=1}^{n-1} \left\{ U_k^{(\alpha)}(x_k)\, dx_k \right\} U_n^{(\alpha)}\left(x - \sum_{k=1}^{n-1} x_k \right). \tag{38}$$

Это — хорошо известный в теории вероятностей закон композиции, с помощью которого плотность закона распределения суммы n независимых случайных величин выражается через плотности тех законов, которым подчинены слагаемые. Мы получаем таким образом следующее

Правило композиции сопряженных законов распределения: *сопряженный закон данной системы выражается через сопряженные законы ее n компонент, как закон распределения суммы n взаимно независимых случайных величин через законы распределения слагаемых.*

При этом, разумеется, значение параметра α может быть произвольным, но должно быть одним и тем же для всех рассматриваемых систем.

§ 18. Системы, состоящие из большого числа компонент.

Пусть данная система G состоит из компонент $G_1, G_2, \ldots, G_n$, где n очень большое число. Согласно формуле (34) предыдущего параграфа

$$\Omega(x) = \Phi(\alpha)\, e^{\alpha x}\, U^{(\alpha)}(x).$$

Нашей целью является получение удобного приближенного выражения для функции $\Omega(x)$. В то выражение, которое мы для нее получили, кроме элементарной функции $e^{\alpha x}$ входят еще ведущая функция $\Phi(\alpha)$ и сопряженный закон $U^{(\alpha)}(x)$. Но присутствие функции $\Phi(\alpha)$, как это легко предвидеть и как мы в этом фактически скоро убедимся, никаких существенных затруднений вызвать не может благодаря тому исключительно простому правилу композиции (§ 16), которому подчиняются ведущие функции; мы не говорим уже о том, что $\Phi(\alpha)$, будучи независимым от x, вообще играет лишь роль постоянного множителя в выражении функции $\Omega(\alpha)$. Таким образом, принципиальная трудность нашей задачи сводится к отысканию удобного приближенного выражения для сопряженного закона $U^{(\alpha)}(x)$.

Но здесь нам приходит на помощь аналитический аппарат теории вероятностей. В конце предыдущего параграфа мы видели, что $U^{(\alpha)}(x)$ есть плотность закона распределения, которому подчиняется сумма n, т. е. в нашем случае весьма большого числа независимых между собой случайных величин. Для таких законов распределения теория вероятностей в лице своих предельных теорем дает простые, удобные и весьма точные приближенные аналитические выражения, и притом такие, общая форма которых почти не зависит от специальной природы тех законов, которым подчинены слагаемые; роль этих законов сводится к тому, что они определяют собой значения небольшого числа параметров, входящих в полученные приближенные выражения. Мы получаем таким образом возможность, даже не имея детальных сведений о строении отдельных компонент системы G, а основываясь, главным образом, на чрезвычайно большом числе их, делать важные заключения, касающиеся этой системы, — явление, обычное для всех применений теории вероятностей, именно таким путем стремящейся раскрыть важнейшие черты массовых явлений.

Заметим еще, что значение параметра α пока остается произвольным и что мы должны будем, разумеется, в полной мере использовать этот произвол для упрощения последующих расчетов.

Наш план, состоящий в том, чтобы, не создавая для статистической механики специального аналитического аппарата, использовать для всех ее асимптотических расчетов уже готовый аппарат теории вероятностей, теперь совершенно ясен. Реализация общей и основной части этого плана будет проведена в следующей главе.

Часть V

Применение локальной предельной теоремы.

§ 19. Приближенные выражения структурных функций.

Так называемая локальная предельная теорема теории вероятностей, дающая приближенное выражение для плотности закона распределения которому подчиняется сумма большого числа взаимно независимых случайных величин, в наиболее удобном для наших целей виде может быть формулирована следующим образом:

Локальная предельная теорема. *Пусть мы имеем последовательность взаимно независимых случайных величин, подчиненных соответственно законам распределения с плотностями* $u_1(x), u_2(x), \ldots$ *и характеристическими функциями* $\mathrm{g}_1(t), \mathrm{g}_2(t), \ldots$ *, так что*

$$\mathrm{g}_k(t) = \int e^{itx} u_k(x)\, dx \quad (k = 1, 2, \ldots).$$

Положим

$$\left.\begin{array}{l} \int x\, u_k(x)\, dx = a_k, \\ \int (x - a_k)^2\, u_k(x)\, dx = b_k, \\ \int |x - a_k|^3\, u_k(x)\, dx = c_k, \\ \int (x - a_k)^4\, u_k(x)\, dx = d_k, \\ \int |x - a_k|^5\, u_k(x)\, dx = e_k \end{array}\right\} \quad (k = 1, 2, \ldots)$$

и подчиним данные законы распределения нижеследующим требованиям:

1) Функции $u_k(x)$ *дифференцируемы, и существует такая постоянная* L *, что*

$$\int |u_k'(x)|\, dx < L \quad (k = 1, 2, \ldots).$$

2) Существуют положительные постоянные α *и* β $(\alpha < \beta)$ *такие что*

$$\alpha < b_k < \beta, \quad c_k < \beta, \quad d_k < \beta, \quad e_k < \beta \quad (k = 1, 2, \ldots).$$

3) Существуют положительные постоянные λ *и* τ *такие, что в области* $|t| \leqslant \tau$

$$|\mathrm{g}_k(t)| > \lambda \quad (k = 1, 2, \ldots).$$

4) Для каждого интервала (c_1, c_2) $(c_1 c_2 > 0)$ *существует такое число* $\rho = \rho(c_1, c_2) < 1$ *, что при любом* t *в интервале* (c_1, c_2)

$$|\mathrm{g}_k(t)| < \rho \quad (k = 1, 2, \ldots).$$

Положим $A_n = \sum\limits_{k=1}^{n} a_k$ *,* $B_n = \sum\limits_{k=1}^{n} b_k$ *и обозначим через* $U_n(x)$ *плотность закона распределения, которому подчиняется сумма* n *первых из данных случайных величин. Тогда при* $n \to \infty$

$$U_n(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi B_n}}\, e^{-\dfrac{(x - A_n)^2}{2B_n}} + \left\{ \begin{array}{ll} O\left(\dfrac{1 + |x - A_n|}{n^{3/2}}\right) & \textit{при } |x - A_n| < 2\ln^2 n \\ O\left(\dfrac{1}{n}\right) & \textit{при всех } x. \end{array} \right\} \tag{39}$$

В Приложении мы приводим доказательство этой теоремы; данная там формулировка ее существенно точнее приведенной здесь; однако, для целей настоящей главы нам нет нужды в этой более точной формулировке.

Как мы уже указывали в конце предыдущей главы, мы должны будем применять локальную предельную теорему к оценке сопряженного закона распределения $U^{(\alpha)}(x)$ данной системы G , в предположении, что она состоит из весьма большого числа компонент $\mathrm{g}_1, \mathrm{g}_2, \ldots, \mathrm{g}_n$, со структурными функциями $\omega_1(x), \omega_2(x), \ldots, \omega_n(x)$, ведущими функциями $\varphi_1(\alpha), \varphi_2(\alpha), \ldots, \varphi_n(\alpha)$, и сопряженными законами $u_1^{(\alpha)}(x), u_2^{(\alpha)}(x), \ldots, u_n^{(\alpha)}(x)$; эти последние призваны, следовательно, играть роль законов $u_k(x)$, фигурирующих в формулировке предельной теоремы; поэтому мы прежде всего должны убедиться в том, что сопряженные законы реальных физических систем действительно удовлетворяют предпосылкам предельной теоремы.

Но это не представляет никаких затруднений. Дело в том, что требования, предъявляемые предельной теоремой к законам $u_k(x)$, в основном сводятся к постулатам о р а в н о м е р н о с т и той или другой выраженной в них черты. Но в статистической физике компоненты g_k — молекулы, атомы и т. п. — всегда бывают либо одинаковой структуры (однородное вещество), либо небольшого числа различных между собой типов (смесь нескольких однородных веществ). Структурные функции, а следовательно, и сопряженные законы таких компонент образуют множество, в котором все элементы либо тождественны между собой, либо распадаются на небольшое число, внутри каждой из которых все элементы между собой тождественны. При этих условиях, разумеется, каждая черта, свойственная законам $u_k^{(\alpha)}(x)$, проявляется равномерно во всей их совокупности.

После этого общего замечания рассмотрим в отдельности предъявляемые требования. Структурная функция $\omega_k(x)$, так же как и ее производная, обычно бывает аналитической функцией, растущей при $x \to \infty$ не быстрее некоторой степени величины x; так как

$$u_k^{(\alpha)}(x) = \frac{1}{\varphi_k(\alpha)}\, e^{-\alpha x}\omega_k(x),$$

то требование 1) всегда оказывается выполненным.

Далее, законы $u_k^{(\alpha)}(x)$, очевидно, всегда имеют конечные моменты всех порядков; равномерная же ограниченность этих моментов является следствием сделанного общего замечания, так что и требование 2) всегда оказывается выполненным. Что касается требований 3) и 4), относящихся к характеристическим функциям, то с ними дело обстоит еще проще; в самом деле, в силу нашего общего замечания требование 3) сводится к тому, чтобы $\mathrm{g}_k(t)$ при достаточно малых t не обращалось в нуль — свойство, которым обладает любая характеристическая функция; требование же 4), в силу нашего общего замечания, постулирует лишь то, что $\mathrm{g}_k(t) \neq 1$ при $t \neq 0$; этим свойством обладает, как известно, характеристическая функция любого непрерывного закона распределения (более того — любого закона, имеющего две точки роста, несравнимые между собой по модулю 2π).

Мы видим, таким образом, что применение локальной предельной теоремы к оценке сопряженных законов механических систем не может вызвать сомнений. Вводя в формулу (34) § 17 предыдущей главы на место $U^{(\alpha)}(x)$ его приближенное выражение, даваемое формулой (39) настоящего параграфа, мы в силу формул (35) и (36) § 17 гл. IV должны положить

$$A_n = -\frac{d\ln\Phi(\alpha)}{d\alpha}, \quad B_n = \frac{d^2\ln\Phi(\alpha)}{d\alpha^2}$$

и таким образом получаем:

$$\Omega(x) = \Phi(\alpha)\, e^{\alpha x}\left[\frac{1}{\sqrt{2\pi\dfrac{d^2\ln\Phi(\alpha)}{d\alpha^2}}}\, e^{-\frac{\left(x+\frac{d\ln\Phi(\alpha)}{d\alpha}\right)^2}{2\frac{d^2\ln\Phi(\alpha)}{d\alpha^2}}} + \right.$$
$$\left. + \left\{\begin{array}{ll} O\left(\dfrac{1+|x-A_n|}{n^{3/2}}\right) & \text{при } \left|x+\dfrac{d\ln\Phi(\alpha)}{d\alpha}\right| < 2\ln^2 n \\ O\left(\dfrac{1}{n}\right) & \text{при всех } x. \end{array}\right\}\right]. \quad (40)$$

Эта формула будет служить нам исходным пунктом при всех последующих расчетах.

Остановимся теперь же на выборе значения параметра α, которое до сих пор оставалось произвольным. Во всех случаях, когда у нас будет итти речь о некоторой системе G с постоянной энергией a и о различных компонентах этой системы, мы будем выбирать в качестве α единственный (5°, § 16 гл. IV) корень уравнения

$$-\frac{d\ln\Phi(\alpha)}{d\alpha} = a;$$

это значение параметра α мы во всем дальнейшем будем обозначать через ϑ ; точно так же мы всюду будем полагать

$$\left(\frac{d^2\ln\Phi(\alpha)}{d\alpha^2}\right)_{\alpha=\vartheta}=B.$$

В этих обозначениях для структурной функции $\Omega(x)$ основной системы G мы получаем из формулы (40) при $\alpha=\vartheta$ следующее выражение:

$$\Omega(x)=\Phi(\vartheta)\,e^{\vartheta x}\left[\frac{e^{-\dfrac{(x-a)^2}{2B}}}{\sqrt{2\pi B}}+\left\{\begin{array}{ll} O\left(\dfrac{1+|x-a|}{n^{3/2}}\right) & \text{при } |x-a|<2\ln^2 n \\ O\left(\dfrac{1}{n}\right) & \text{при всех } x. \end{array}\right\}\right]. \tag{41}$$

В частности, при $x=a$ это дает важную формулу:

$$\Omega(a)=\Phi(\vartheta)\,e^{\vartheta a}\left[\frac{1}{\sqrt{2\pi B}}+O(n^{-3/2})\right]. \tag{42}$$

Формула (42) приближенно выражает величину поверхности постоянной энергии E , через значение ведущей функции $\Phi(\alpha)$ и ее второй логарифмической производной при $\alpha=\vartheta$, где ϑ определяется основным соотношением

$$\left[-\frac{d\ln\Phi(\alpha)}{d\alpha}\right]_{\alpha=\vartheta}=a.$$

§ 20. Малая компонента и ее энергия. Закон Больцманна.

В § 15 гл. IV мы видели, что если система G имеет постоянную энергию a и распадается на компоненты G_1 и G_2 , то закон распределения компоненты G_1 в ее фазовом пространстве определяется плотностью

$$\frac{\Omega_2(a-E_1)}{\Omega(a)}, \tag{43}$$

где $\Omega_2(x)$ структурная функция компоненты G_2 , а E_1 функция динамических координат системы G_1 , выражающая ее энергию в соответствующей точке ее фазового пространства. Допустим теперь, что система G , как это обычно в статистической механике, состоит из очень большого числа n компонент, которые мы для краткости будем называть молекулами; эти молекулы мы будем считать не слишком отличающимися друг от друга по своей структуре, так, чтобы мы были вправе применить приближенные формулы предыдущего параграфа (как уже было замечено выше, в конкретных физических задачах нужные для этого предпосылки всегда выполняются). Пусть системы G_1 и G_2 состоят соответственно из n_1 и n_2 молекул $(n_1+n_2=n)$. Пусть, для определенности, молекулы, образующие компоненту G_1 , имеют структурные функции $\omega_1(x),\ldots,\omega_{n_1}(x)$, ведущие функции $\varphi_1(\alpha),\ldots,\varphi_{n_1}(\alpha)$ и сопряженные законы $u_1^{(\vartheta)}(x),\ldots,u_{n_1}^{(\vartheta)}(x)$, где число ϑ определяется как единственный корень уравнения

$$-\frac{d\ln\Phi(\alpha)}{d\alpha}=a.$$

Обозначая соответственно через a_k и b_k математическое ожидание и дисперсию сопряженного закона $u_k^{(\vartheta)}(x)$, мы имеем в силу формул (35) и (36) § 17 гл. IV.

$$a_k=-\left(\frac{d\ln\varphi_k(\alpha)}{d\alpha}\right)_{\alpha=\vartheta},\quad b_k=-\left(\frac{d^2\ln\varphi_k(\alpha)}{d\alpha^2}\right)_{\alpha=\vartheta},$$

что мы условимся записывать короче так:

$$a_k=-\frac{d\ln\varphi_k}{d\vartheta},\quad b_k=-\frac{d^2\ln\varphi_k}{d\vartheta^2}.$$

Так как в силу принятой нами нумерации молекул

$$\Phi(\vartheta)=\prod_{k=1}^{n}\varphi_k(\vartheta),\quad \Phi_1(\vartheta)=\prod_{k=1}^{n_1}\varphi_k(\vartheta),\quad \Phi_2(\vartheta)=\prod_{k=n_1+1}^{n}\varphi_k(\vartheta),$$

то

$$a=-\frac{d\ln\Phi}{d\vartheta}=\sum_{k=1}^{n}a_k,$$

$$A_1=-\frac{d\ln\Phi_1}{d\vartheta}=\sum_{k=1}^{n_1}a_k,\quad A_2=-\frac{d\ln\Phi_2}{d\vartheta}=\sum_{k=n_1+1}^{n}a_k,$$

$$A_1+A_2=a,$$

и точно так же

$$B=\frac{d^2\ln\Phi}{d\vartheta^2}=\sum_{k=1}^{n}b_k,$$

$$B_1=\frac{d^2\ln\Phi_1}{d\vartheta^2}=\sum_{k=1}^{n_1}b_k,\quad B_2=\frac{d^2\ln\Phi_2}{d\vartheta^2}=\sum_{k=n_1+1}^{n}b_k,$$

$$B_1+B_2=B.$$

Эти соотношения, в частности, показывают, что на величины a и B мы должны смотреть как на бесконечно большие порядка n.

Допустим теперь, что выделенная нами компонента G_1 ничтожно мала сравнительно со всей системой G, т. е. что n_1 ничтожно мало сравнительно с n (в частности, мы можем иметь $n_1=1$, т. е. взять в качестве компоненты G_1 отдельную молекулу); в наших асимптотических формулах мы выразим это требованием

$$n_1=o(n)\qquad(n\to\infty).$$

Так как мы условились считать все величины a_k, равно как и все величины b_k одинакового порядка, то в силу последней группы формул отсюда вытекает, что

$$A_1=o(A),\qquad B_1=o(B)\qquad(n\to\infty),$$

и следовательно,

$$A_2\sim A,\qquad B_2\sim B\qquad(n\to\infty).$$

Заметив это, применим приближенные формулы предыдущего параграфа к выражению (43). В силу формулы (42) § 19,

$$\Omega(a)=\frac{\Phi(\vartheta)\,e^{a\vartheta}}{\sqrt{2\pi B}}\{1+o(1)\}. \tag{44}$$

Для выражения $\Omega_2(a-E_1)$ мы воспользуемся формулой (41) § 19; очевидно, мы должны писать $a-E_1$ вместо x, $\Phi_2(\vartheta)$ вместо $\Phi(\vartheta)$, B_2 вместо B и A_2 вместо a; так как $A_2=a-A_1$, то разность $x-a$ при этом заменится на A_1-E_1; в остаточных членах мы в силу соотношения $n_2\sim n$ можем сохранить n, не заменяя его через n_2. Мы находим:

$$\Omega_2(a-E_1)=\Phi_2(\vartheta)\,e^{\vartheta(a-E_1)}\left\{\frac{e^{-\frac{(E_1-A_1)^2}{2B_2}}}{\sqrt{2\pi B_2}}+O\left(\frac{1}{n}\right)\right\}.$$

Здесь $A_1=o(a)=o(n)$; если мы ограничимся (что естественно ввиду малости компоненты G_1) рассмотрением таких значений E_1, для которых $E_1-A_1=o(\sqrt{n})$, то вся фигурная скобка получит вид

$$\frac{1}{\sqrt{2\pi B_2}}\{1+o(1)\},$$

и мы будем иметь:

$$\Omega_2(a-E_1)=\Phi_2(\vartheta)\,\frac{e^{\vartheta(a-E_1)}}{\sqrt{2\pi B_2}}\{1+o(1)\}.$$

Сопоставляя это с формулой (44) и замечая, что $B_2\sim B$, мы получаем

$$\frac{\Omega_2(a-E_1)}{\Omega(a)}=\frac{e^{-\vartheta E_1}}{\Phi_1(\vartheta)}\{1+o(1)\}\qquad\left(E_1-A_1=o(\sqrt{n})\right). \tag{45}$$

Таким образом, мы получаем для закона распределения малой компоненты в ее фазовом пространстве исключительно простую асимптотическую формулу (закон Больцманна). Важнейшими чертами этого закона являются его показательная зависимость от энергии рассматриваемой малой компоненты и существенная роль параметра ϑ, уже теперь заставляющая предполагать, что этот параметр должен допускать прямую и достаточно простую физическую интерпретацию.

Рассматривая энергию E_1 нашей малой компоненты как случайную величину, мы в § 15 гл. IV для плотности ее закона распределения нашли выражение

$$\frac{\Omega_1(x)\,\Omega_2(a-x)}{\Omega(a)};$$

в силу формулы (45) мы можем, в предположении $|x-A_1|=o(\sqrt{n})$ вместо этого писать:

$$\frac{\Omega_1(x)\,e^{-\vartheta x}}{\Phi_1(\vartheta)}\,\{1+o(1)\}; \tag{46}$$

при этом интересно отметить, что в качестве приближенной формулы для закона распределения энергии малой компоненты мы получили в точности сопряженный закон этой компоненты:

$$U_1^{(\vartheta)}(x)=\frac{\Omega_1(x)\,e^{-\vartheta x}}{\Phi_1(\vartheta)};$$

разумеется, при этом существенно, что параметр α получает значение ϑ, т. е. удовлетворяет уравнению

$$\frac{d\ln\Phi}{d\alpha}+a=0.$$

Мы видим, таким образом, что для малой компоненты (в частности, для одной молекулы) сопряженный закон распределения, взятый при $\alpha=\vartheta$, получает непосредственное физическое истолкование, как приближенное выражение закона распределения энергии этой компоненты.

В случае, когда G_1 есть отдельная молекула, $A_1=a_1$ остается постоянным при возрастании n; формула (46) имеет место равномерно, когда x изменяется в любых постоянных пределах; вероятность того, что молекула будет иметь энергию, заключенную между g_1 и g_2 выразится (для i-той молекулы) формулой

$$\int\limits_{\mathrm{g}_1}^{\mathrm{g}_2}\frac{\omega_i(x)\,e^{-\vartheta x}}{\varphi_i(\vartheta)}\,dx\,\{1+o(1)\}.$$

Отсюда математическое ожидание числа молекул, энергия которых заключается между g_1 и g_2 равно

$$\sum_{i=1}^{n}\int\limits_{\mathrm{g}_1}^{\mathrm{g}_2}\frac{\omega_i(x)\,e^{-\vartheta x}}{\varphi_i(\vartheta)}\,dx+o(n);$$

в случае, когда все молекулы имеют одинаковое строение (структурная функция $\omega(x)$), это выражение получает вид

$$n\int\limits_{\mathrm{g}_1}^{\mathrm{g}_2}\frac{\omega(x)\,e^{-\vartheta x}}{\varphi(\vartheta)}\,dx+o(n).$$

§ 21. Средние значения сумматорных функций.

В этом параграфе мы будем считать, что малая компонента G_1, о которой мы говорили выше, есть отдельная молекула; так как нумерация молекул безразлична, то будем обозначать через $\omega_1(x)$ и $\varphi_1(\alpha)$ соответственно структурную и ведущую функции выбранной молекулы g_1.

Всякую фазовую функцию $f(x_1,x_2,\dots)$, зависящую только от динамических координат молекулы g_1, мы можем интерпретировать как функцию $f(P)$ точки P фазового пространства

γ_1 этой молекулы; так как совокупность динамических координат молекулы g_1 подчинена закону распределения, плотность которого определяется формулой

$$\frac{\Omega^{(1)}(a-e_1)}{\Omega(a)},$$

где $\Omega^{(1)}(x)$ структурная функция дополнительной системы $G-\mathrm{g}_1$, а e_1 энергия молекулы g_1, то среднее значение функции f равно

$$\overline{f} = \int\limits_{\gamma_1} f(P)\, \frac{\Omega^{(1)}(a-e_1)}{\Omega(a)}\, dv_1,$$

где dv_1 обозначает элемент объема фазового пространства γ_1 молекулы g_1, при условии, разумеется, что написанный интеграл абсолютно сходится.

Мы можем теперь получить с помощью выведенных нами асимптотических формул приближенное выражение этого интеграла, а также и оценить получающуюся при этом погрешность. С этой целью мы разобьем пространство γ_1 на две части: γ_1', совокупность тех точек пространства γ_1, где $e_1 < \ln^2 n$, и γ_1'', совокупность остальных точек, и положим

$$\int\limits_{\gamma_1'} f(P)\, \frac{\Omega^{(1)}(a-e_1)}{\Omega(a)}\, dv_1 = I', \quad \int\limits_{\gamma_1''} f(P)\, \frac{\Omega^{(1)}(a-e_1)}{\Omega(a)}\, dv_1 = I'',$$

так что

$$\overline{f} = I' + I''.$$

Чтобы гарантировать сходимость наших интегралов, мы допустим, что функция $f(P)$ в областях с большими значениями энергии e_1 возрастает по абсолютному значению не быстрее, чем некоторая степень этой энергии, т. е. что

$$f(P) = O(e_1^k) \quad (e_1 \to \infty).$$

Оценим сначала интеграл I''. Полагая, как обычно,

$$\frac{d\ln\varphi_1}{d\vartheta} = a_1, \qquad \frac{d^2\ln\varphi_1}{d\vartheta^2} = b_1$$

и обозначая через $\Phi^{(1)}(\alpha)$ ведущую функцию системы $G-\mathrm{g}_1$, мы имеем в силу формулы (41) § 19:

$$\Omega^{(1)}(a-e_1) = \Phi(\vartheta)\, e^{\vartheta(a-e_1)} \left\{ \frac{e^{-\frac{(e_1-a_1)^2}{2(B-b_1)}}}{\sqrt{2\pi(B-b_1)}} + O\left(\frac{1}{n}\right) \right\} <$$

$$< \Phi^{(1)}(\vartheta)\, e^{\vartheta(a-e_1)} \left\{ \frac{1}{\sqrt{2\pi(B-b_1)}} + O\left(\frac{1}{n}\right) \right\},$$

откуда при достаточно большом n

$$\Omega^{(1)}(a-e_1) < 2\Phi^{(1)}(\vartheta)\, \frac{e^{\vartheta(a-e_1)}}{\sqrt{2\pi B}};$$

с другой стороны, формула (42) § 19 при достаточно большом n дает

$$\Omega(a) > \frac{1}{2}\, \Phi(\vartheta)\, \frac{e^{\vartheta a}}{\sqrt{2\pi B}},$$

вследствие чего

$$\frac{\Omega^{(1)}(a-e_1)}{\Omega(a)} < \frac{4e^{-\vartheta e_1}}{\varphi_1(\vartheta)},$$

и следовательно,

$$|I''| \leqslant \int\limits_{\gamma_1''} |f(P)|\, \frac{\Omega^{(1)}(a-e_1)}{\Omega(a)}\, dv_1 < C \int\limits_{\gamma_1''} \frac{e_1^k\, e^{-\vartheta e_1}}{\varphi_1(\vartheta)}\, dv_1,$$

где C положительная постоянная. Так как, далее, в силу общей формулы (18) § 8 гл. II (стр. 26)

$$\int\limits_{\gamma_1''} e_1^k\, e^{-\vartheta e_1}\, dv_1 = \int\limits_{\ln^2 n}^{\infty} x^k\, \omega_1(x)\, e^{-\vartheta x}\, dx,$$

то мы получаем:

$$|I''| < \frac{C}{\varphi_1(\vartheta)} \int\limits_{\ln^2 n}^{\infty} x^k\, \omega_1(x)\, e^{-\vartheta x}\, dx < \frac{C}{\varphi_1(\vartheta)}\, e^{-\frac{\vartheta}{2}\ln^2 n} \int\limits_{\ln^2 n}^{\infty} x^k\, \omega_1(x)\, e^{-\vartheta x/2}\, dx;$$

так как, наконец, последний интеграл при $n \to \infty$ стремится к нулю, то при достаточно большом n

$$|I''| < e^{-\frac{\vartheta}{2}\ln^2 n} < \frac{1}{n}. \tag{47}$$

Перейдем теперь к оценке интеграла I'. В силу формулы (41) § 19 при $e_1 < a_1 + \ln^2 n$ имеем:

$$\Omega^{(1)}(a-e_1) = \Phi^{(1)}(\vartheta)\, e^{\vartheta(a-e_1)} \left\{ \frac{e^{-\frac{(e_1-a_1)^2}{2(B-b_1)}}}{\sqrt{2\pi(B-b_1)}} + O\left(\frac{1+|e_1-a_1|}{n^{3/2}}\right) \right\} =$$

$$= \Phi^{(1)}(\vartheta)\, e^{\vartheta(a-e_1)} \left\{ 1 + O\left(\frac{1+(e_1-a_1)^2}{n}\right) \right\} \frac{1}{\sqrt{2\pi B}},$$

а в силу формулы (42) § 19

$$\Omega(a) = \Phi(\vartheta)\, e^{\vartheta a}\, \frac{1}{\sqrt{2\pi B}} \left\{ 1 + O\left(\frac{1}{n}\right) \right\},$$

вследствие чего

$$\frac{\Omega^{(1)}(a-e_1)}{\Omega(a)} = \frac{e^{-\vartheta e_1}}{\varphi_1(\vartheta)} \left\{ 1 + O\left(\frac{1+(e_1-a_1)^2}{n}\right) \right\},$$

следовательно,

$$I' = \int\limits_{\gamma_1'} f(P)\, \frac{e^{-\vartheta e_1}}{\varphi_1(\vartheta)} \left\{ 1 + O\left(\frac{1+(e_1-a_1)^2}{n}\right) \right\} dv_1 =$$

$$= \int\limits_{\gamma_1'} f(P)\, \frac{e^{-\vartheta e_1}}{\varphi_1(\vartheta)}\, dv_1 + O\left(\frac{1}{n}\right);$$

наконец, интеграция по γ_1', может быть, без ущерба для полученной оценки, распространена на все пространство γ_1, так как выше (при оценке I'') мы видели, что

$$\int\limits_{\gamma_1''} f(P)\, \frac{e^{-\vartheta e_1}}{\varphi_1(\vartheta)}\, dv_1 = O\left(\frac{1}{n}\right);$$

таким образом, мы получаем, учитывая соотношение (47),

$$\overline{f} = \int\limits_{\gamma_1} f(P)\, \frac{e^{-\vartheta e_1}}{\varphi_1(\vartheta)}\, dv_1 + O\left(\frac{1}{n}\right). \tag{48}$$

В частном случае, когда $f(P) = \chi(e_1)$ есть функция энергии выбранной нами молекулы, мы получаем в силу формулы (19) § 8 гл. II (стр. 26):

$$\overline{\chi} = \int \chi(x)\, \frac{e^{-\vartheta x}}{\varphi_1(\vartheta)}\, \omega_1(x)\, dx + O\left(\frac{1}{n}\right) = \int \chi(x)\, u_1^{(\vartheta)}(x)\, dx + O\left(\frac{1}{n}\right). \tag{49}$$

Таким образом, в частности,

$$\overline{e}_1 = \int x\, u_1^{(\vartheta)}(x)\, dx + O\left(\frac{1}{n}\right) = a_1 + O\left(\frac{1}{n}\right) \tag{50}$$

и

$$\overline{(e_1 - a_1)^2} = \int (x - a_1)^2\, u_1^{(\vartheta)}(x)\, dx + O\left(\frac{1}{n}\right) = b_1 + O\left(\frac{1}{n}\right),$$

и. т. д. Этими формулами еще более подчеркивается роль сопряженного закона $u_1^{(\vartheta)}(x)$ как приближенного закона распределения для энергии молекулы.

——————

Подавляющее большинство фазовых функций, встречающихся в статистической механике, имеет весьма специальную форму: это почти всегда — суммы функций, каждая из которых зависит от динамических координат только одной молекулы. Такие фазовые функции мы в дальнейшем будем называть с у м м а т о р н ы м и функциями. Таким образом, если система G состоит из молекул $\mathrm{g}_1, \mathrm{g}_2, \ldots, \mathrm{g}_n$ с фазовыми пространствами соответственно $\gamma_1, \gamma_2, \ldots, \gamma_n$, то сумматорная фазовая функция имеет вид

$$f(P) = \sum_{i=1}^{n} f_i(P_i),$$

P_i есть некоторая точка пространства γ_i $(i = 1, 2, \ldots, n)$. Так как математическое ожидание суммы всегда равно сумме математических ожиданий, то на основании формулы (48) мы получаем для фазовой средней такой сумматорной функции приближенное выражение

$$\overline{f} = \sum_{i=1}^{n} \overline{f}_i = \sum_{i=1}^{n} \int\limits_{\gamma_i} f_i(P_i)\, \frac{e^{-\vartheta e_i}}{\varphi_i(\vartheta)}\, dv_i + O(1)$$

(разумеется, функции $f_i(P_i)$ должны при этом подчиняться общим предположениям, принятым нами при выводе формулы (48)).

П р и м е р 1. *Число молекул, энергия которых заключена в данных пределах.* Пусть $0 \leqslant \alpha < \beta \leqslant +\infty$; положим

$$f_i(P_i) = \begin{cases} 1, \text{ если } \alpha < e_i < \beta, \\ 0 \text{ в остальных случаях.} \end{cases}$$

Сумматорная функция

$$f(P) = \sum_{i=1}^{n} f_i(P_i),$$

очевидно, выражает собой число n_α^β молекул данной системы, энергия которых заключена между α и β. Согласно формуле (49)

$$\overline{n_\alpha^\beta} = \overline{f} = \sum_{i=1}^{n} \int\limits_{\alpha}^{\beta} \omega_i(x)\, \frac{e^{-\vartheta x}}{\varphi_i(\vartheta)}\, dx + O(1) = \sum_{i=1}^{n} \int\limits_{\alpha}^{\beta} u_i^{(\vartheta)}(x)\, dx + O(1).$$

В частности, когда все молекулы одинаковы между собой, имеем:

$$\frac{\overline{n_\alpha^\beta}}{n} = \int\limits_{\alpha}^{\beta} u^{(\vartheta)}(x)\, dx + O\left(\frac{1}{n}\right).$$

П р и м е р 2. *Энергия большой компоненты.* Пусть G_1 есть компонента системы G, состоящая из молекул $\mathrm{g}_1, \mathrm{g}_2, \ldots, \mathrm{g}_n$. Обозначим через E_1 энергию этой компоненты и положим

$$f_i(P_i) = \begin{cases} e_i & (1 \leqslant i \leqslant n_1), \\ 0 & (n_1 < i \leqslant n). \end{cases}$$

Очевидно, что

$$E_1 = \sum_{i=1}^{n} f_i(P_i),$$

вследствие чего формула (50) дает:

$$\overline{E}_1 = \sum_{i=1}^{n_1} a_i + O(1) = -\left(\frac{d\ln\Phi_1(\alpha)}{d\alpha}\right)_{\alpha=\vartheta} + O(1). \tag{51}$$

Заметим, что вычислить аналогичным путем дисперсию величины E_1 мы не могли бы, так как энергии различных молекул, составляющих компоненту G_1, зависимы между собой, вследствие чего дисперсия их суммы отлична от суммы дисперсий. К этому значительно более сложному вопросу мы вернемся еще в дальнейшем (см. гл. VIII).

§ 22. Закон распределения энергии большой компоненты.

Отыскание асимптотического выражения для закона распределения, которому подчиняется сумматорная функция как случайная величина, вообще говоря, представляет собой более сложную задачу, решение которой мы рассмотрим в общем виде в одной из последующих глав (см. гл. VIII). Однако, для важнейшего частного случая функции E_1, рассмотренной нами в конце предыдущего параграфа, эта задача может быть решена уже имеющимися в нашем распоряжении средствами.

Обозначим через G_2 компоненту, дополнительную к G_1, и через E_2 ее энергию; положим $n_2 = n - n_1$ и будем считать n_1 и n_2 бесконечно большими порядка n. В дальнейшем мы будем вообще отмечать соответственно индексами 1 и 2 величины, относящиеся к компонентам G_1 и G_2; в частности, мы положим

$$A_1 = \sum_{i=1}^{n_1} a_i, \quad A_2 = a - A_1 = \sum_{i=n_1+1}^{n} a_i,$$
$$B_1 = \sum_{i=1}^{n_1} b_i, \quad B_2 = B - B_1 = \sum_{i=n_1+1}^{n} b_i.$$

В силу формулы (27) § 15 гл. IV закон распределения величины E_1 имеет плотность

$$\frac{\Omega_1(x)\,\Omega_2(a-x)}{\Omega(a)}.$$

В силу формул (41) и (42) § 19 здесь

$$\Omega_1(x) = \Phi_1(\vartheta)\, e^{\vartheta x}\left\{\frac{e^{-\frac{(x-A_1)^2}{2B_1}}}{\sqrt{2\pi B_1}} + O\left(\frac{1}{n}\right)\right\},$$
$$\Omega_2(a-x) = \Phi_2(\vartheta)\, e^{\vartheta(a-x)}\left\{\frac{e^{-\frac{(x-A_1)^2}{2B_2}}}{\sqrt{2\pi B_2}} + O\left(\frac{1}{n}\right)\right\},$$
$$\Omega(a) = \Phi(\vartheta)\, e^{\vartheta a}\left\{\frac{1}{\sqrt{2\pi B}} + O\left(\frac{1}{n}\right)\right\}.$$

Полагая для краткости $\dfrac{B_1B_2}{B} = B^*$ и помня, что в силу закона композиции ведущих функций $\Phi(\vartheta) = \Phi_1(\vartheta)\,\Phi_2(\vartheta)$, мы поэтому получаем:

$$\frac{\Omega_1(x)\,\Omega_2(a-x)}{\Omega(a)} = \frac{1}{\sqrt{2\pi B^*}}\, e^{-\frac{(x-A_1)^2}{2B_1} - \frac{(x-A_1)^2}{2B_2}} + O\left(\frac{1}{n}\right) =$$
$$= \frac{1}{\sqrt{2\pi B^*}}\, e^{-\frac{(x-A_1)^2}{2B^*}} + O\left(\frac{1}{n}\right). \tag{52}$$

Таким образом, при $n \to \infty$ закон распределения величины E_1 асимптотически выражается законом Гаусса с центром A_1 и дисперсией

$$B^* = \frac{B_1B_2}{B}$$

Если бы энергии молекул, составляющих компоненту G_1, были взаимно независимы, то дисперсия их суммы, очевидно, была бы равна

$$\sum_{i=1}^{n_1} b_i = B_1;$$

мы видим, что истинная дисперсия $B^* < B_1$; это и понятно: так как сумма энергий всех n молекул фиксирована, то энергии различных молекул коррелированы между собой отрицательно, вследствие чего дисперсии их суммы меньше, чем сумма дисперсий.

§ 23. Иллюстрация: одноатомный идеальный газ.

В качестве иллюстрации изложенных общих методов мы рассмотрим теперь ту простейшую систему, на примере которой впервые получили свое развитие основные идеи статистической механики, — одноатомный идеальный газ. Этим именем мы будем обозначать систему G, молекулы которой $\mathrm{g}_1, \mathrm{g}_2, \ldots, \mathrm{g}_n$ мы представляем себе материальными точками; как всегда, энергия системы складывается из энергий ее молекул, так что молекулы не должны иметь взаимного потенциала; как мы видели в § 8 гл. II, это требование, неизбежное для применения наших методов, но никогда в точности не выполняющееся в действительности, мы должны рассматривать как приближенное допущение, не искажающее получаемых результатов. Мы будем предполагать, что газ (система G) заключен в сосуде конечного объема V; формальным выражением этого факта будет служить присутствие в формуле для энергии e_i молекулы g_i (с координатами x_i, y_i, z_i) особого члена $U_i(x_i, y_i, z_i)$, представляющего собой потенциал стенки сосуда; так как мы допускаем, что система G свободна от воздействия каких-либо других внешних сил, то

$$e_i = \frac{m_i}{2}(\dot{x}_i^2 + \dot{y}_i^2 + \dot{z}_i^2) + U_i(x_i, y_i, z_i),$$

где m_i означает массу молекулы g_i, а $\dot{x}_i, \dot{y}_i, \dot{z}_i$ компоненты ее скорости. Силы воздействия стенок сосуда на молекулу g_i, происходящие от потенциала U_i, мы считаем отличными от нуля лишь на весьма малых расстояниях от стенок; если мы хотим потребовать, чтобы ни одна молекула, как бы велика ни была ее скорость, не могла проникнуть за стенки сосуда, то это проще всего выразить, считая величину U_i бесконечно большой вне сосуда; внутри сосуда мы можем положить ее равной любому постоянному числу; проще всего принять $U_i = 0$. Разумеется, такая концепция функции U_i ($U_i = 0$ внутри сосуда, $U_i = +\infty$ вне сосуда) — только приближенная; точнее было бы допустить, что функция U_i при приближении молекулы g_i к стенке сосуда на очень малом расстоянии с чрезвычайной быстротой возрастает от очень малых до очень больших значений; однако, мы во всем дальнейшем будем держаться именно вышеупомянутой идеализированной концепции, не оказывающей заметного влияния на результаты и в то же время делающей все вычисления весьма удобными.

Гамильтоновыми динамическими координатами молекулы g_i служат три ее декартовых координаты x_i, y_i, z_i и три компоненты импульса

$$p_i = \frac{\partial e_i}{\partial x_i} = m_i \dot{x}_i, \quad q_i = m_i \dot{y}_i, \quad r_i = m_i \dot{z}_i;$$

поэтому в гамильтоновых координатах

$$e_i = \frac{1}{2m_i}(p_i^2 + q_i^2 + r_i^2) + U_i(x_i, y_i, z_i),$$

и следовательно, энергия всей системы G

$$E = \sum_{i=1}^{n} e_i = \sum_{i=1}^{n} \frac{1}{2m_i}(p_i^2 + q_i^2 + r_i^2) + \sum_{i=1}^{n} U_i(x_i, y_i, z_i).$$

Для функции $V(x)$, выражающей объем части пространства Γ, где $E < x$, мы имеем выражение

$$V(x) = \int\limits_{E<x} dV = \int\limits_{E<x} \prod_{i=1}^{n} dx_i\, dy_i\, dz_i\, dp_i\, dq_i\, dr_i;$$

но так как вне сосуда потенциальная энергия, а следовательно, и полная энергия E системы G бесконечно велика, то интеграцию по пространственным координатам x_i, y_i, z_i можно ограничить внутренней областью сосуда; а так как внутри сосуда потенциальная энергия равна нулю, то

$$V(x) = V^n \int\limits_{\sum\limits_{i=1}^{n} \frac{1}{2m_i}(p_i^2+q_i^2+r_i^2)<x} \prod_{i=1}^{n} dp_i\, dq_i\, dr_i;$$

этот же интеграл есть, очевидно, объем эллипсоида в пространстве $3n$ измерений, причем полуоси этого эллипсоида по три равны $\sqrt{2m_i x}$ $(i = 1, 2, \ldots, n)$. Это дает:

$$V(x) = V^n \frac{(2\pi)^{3n/2}}{\Gamma\left(\frac{3n}{2}+1\right)} \left\{\prod_{i=1}^{n} m_i^{3/2}\right\} x^{3n/2}.$$

Таким образом, для структурной функции системы G мы получаем выражение

$$\Omega(x) = \frac{dV(x)}{dx} = V^n \frac{(2\pi)^{3n/2}}{\Gamma\left(\frac{3n}{2}+1\right)} \left\{\prod_{i=1}^{n} m_i^{3/2}\right\} \frac{3n}{2}\, x^{\frac{3n}{2}-1}. \qquad (53)$$

В этом элементарном примере выражение структурной функции оказывается настолько простым, что не нуждается, разумеется, ни в каких приближенных формулах. Однако, в целях иллюстрации мы все же построим для $\Omega(x)$ по нашему методу асимптотическую формулу и сравним ее с точной формулой (53). Для ведущей функции $\Phi(\theta)$ системы G мы получаем выражение

$$\begin{aligned} \Phi(\vartheta) &= \int \Omega(x) e^{-\vartheta x} dx = \\ &= V^n \frac{(2\pi)^{3n/2}}{\Gamma\left(\frac{3n}{2}+1\right)} \left\{\prod_{i=1}^{n} m_i^{3/2}\right\} \frac{3n}{2} \int\limits_0^\infty x^{\frac{3n}{2}-1} e^{-\vartheta x} dx = \\ &= V^n (2\pi)^{3n/2} \left\{\prod_{i=1}^{n} m_i^{3/2}\right\} \vartheta^{-3n/2}; \end{aligned} \qquad (54)$$

при этом, если полная энергия системы G равна x, величина ϑ определяется как корень уравнения

$$-\frac{d\ln\Phi}{d\vartheta} = \frac{3n}{2\vartheta} = x,$$

т. е.

$$\vartheta = \frac{3n}{2x}, \qquad (55)$$

следовательно,

$$\Phi(\vartheta) = V^n (2\pi)^{3n/2} \left\{\prod_{i=1}^{n} m_i^{3/2}\right\} \left(\frac{3n}{2}\right)^{-3n/2} x^{3n/2}.$$

В силу формулы (42) § 19, где

$$B = \frac{d^2\ln\Phi}{d\vartheta^2} = \frac{3n}{2\vartheta^2} = \frac{2x^2}{3n}$$

мы получаем асимптотическое выражение

$$\Omega(x) \approx \frac{\Phi(\vartheta)\, e^{\vartheta x}}{\sqrt{2\pi \dfrac{d^2\ln\Phi}{d\vartheta^2}}} = V^n \frac{(2\pi)^{-3n/2}}{\left(\frac{3n}{2}\right)^{3n/2} e^{-3n/2} \sqrt{2\pi \dfrac{3n}{2}}} \left\{\prod_{i=1}^{n} m_i^{3/2}\right\} \frac{3n}{2}\, x^{\frac{3n}{2}-1}. \qquad (56)$$

Сравнивая эту приближенную формулу (56) с точной формулой (53), мы видим, что в данном простом случае наша конструкция приводится к элементарной замене стоящей в формуле (53) величины $\Gamma\left(\frac{3n}{2}+1\right)$ ее асимптотическим выражением по формуле Стирлинга.

Основы теории одноатомного идеального газа будут изложены в следующей главе. Здесь же мы привели эту простейшую систему только для иллюстрации нашего общего метода.

§ 24. Теорема о равномерном распределении энергии.

Мы знаем (§ 20), что для малой компоненты (в частности, молекулы данной системы G) сопряженный закон распределения

$$u_i^{(\vartheta)} = \frac{\omega_i(x)\, e^{-\vartheta x}}{\varphi_i(\vartheta)}$$

служит приближенным выражением закона распределения энергии этой компоненты. В случае одноатомного идеального газа

$$\omega_i(x) = V \frac{(2\pi\, m_i)^{3/2}}{\Gamma(3/2)}\, x^{1/2} = 2\pi\, V\, (2m_i)^{3/2}\, x^{1/2},$$
$$\varphi_i(\vartheta) = (2\pi m_i)^{3/2} V \vartheta^{-3/2}$$

(эти формулы могут быть либо выведены тем же путем, как формулы (53) и (54) § 23, либо прямо получены как частные случаи этих формул при $n = 1$). Таким образом

$$u_i^{(\vartheta)}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\, \vartheta^{3/2}\, x^{1/2}\, e^{-\vartheta x};$$

в частности, для среднего значения энергии e_i молекулы g_i мы имеем приближенное выражение

$$\overline{e}_i \approx \int x\, u_i^{(\vartheta)}(x)\, dx = -\frac{d \ln \varphi_i}{d\vartheta} = \frac{3}{2\vartheta}. \tag{57}$$

В идеальном одноатомном газе мы представляли себе все молекулы имеющими одинаковую структуру (т. е. одинаковое выражение энергии через динамические координаты); но массы их могли быть различны между собой. Мы видим теперь, что как среднее значение, так и закон распределения энергии — для всех молекул одни и те же, независимо от различия в их массах; так, в смеси двух различных газов — тяжелого и легкого — средняя величина энергии молекулы одинакова для обеих составляющих. Более того, среднее значение и закон распределения энергии молекулы не зависят и от объема сосуда, являясь, как мы видим, универсальными функциями параметра ϑ .

Этот результат в части, касающейся среднего значения энергии молекулы, является частным случаем весьма общей теоремы статистической механики, называемой обычно «теоремой о равномерном распределении энергии по степеням свободы». Важность этой теоремы обусловливается, главным образом, тем, что во многих случаях она позволяет находить средние значения энергии тех или других компонент системы почти без всяких вычислений. Мы теперь формулируем и докажем эту теорему в общем виде (возможны, правда, некоторые расширения ее, которых мы, однако, касаться не будем); в дальнейшем мы приведем пример ее применения.

Пусть мы имеем систему G , некоторая компонента G_i которой есть система с любым числом t степеней свободы и гамильтоновыми переменными $q_1, \ldots, q_t, p_1, \ldots, p_t$. Мы допустим, что полная энергия E_i системы G_i сводится к ее кинетической энергии; эта последняя представляет собой в общем случае квадратичную форму относительно переменных $p_1, p_2, \ldots, p_t$, коэффициенты которой могут зависеть от переменных $q_1, q_2, \ldots, q_t$; пусть эта форма будет $H(q_j, p_k)$. Обозначая, как обычно, через $V_i(x)$ объем той части фазового пространства компоненты G_i , где $E_i < x$, мы имеем:

$$V_i(x) = \int\limits_{H(q_j,p_k)<x} dq_1 \ldots dq_t\, dp_1 \ldots dp_t = \int dq_1 \ldots dq_t \int\limits_{H(q_j,p_k)<x} dp_1 \ldots dp_t,$$

где внутренний интеграл при закрепленных значениях величин $q_1, q_2, \ldots, q_t$ распространен на эллипсоид в пространстве t измерений и представляет собой объем этого эллипсоида. Очевидно, что этот объем пропорционален $x^{t/2}$, причем множитель пропорциональности зависит, конечно, от $q_1, q_2, \ldots, q_t$; таким образом,

$$V_i(x) = x^{t/2} \int \psi(q_1, \ldots, q_t)\, dq_1 \ldots dq_t = c_1\, x^{t/2},$$

где c_1 (как и c_2, c_3 в дальнейшем) положительная постоянная. Отсюда

$$\Omega_i(x) = \frac{dV_i}{dx} = c_2\, x^{\frac{t}{2}-1} \;\; (x > 0),$$

$$\Phi(\vartheta) = c_2 \int\limits_0^\infty x^{\frac{t}{2}-1}\, e^{-\vartheta x}\, dx = c_3\, \vartheta^{-t/2},$$

и следовательно,

$$\overline{E}_i \approx -\frac{d \ln \Phi_i}{d\vartheta} = \frac{t}{2\vartheta}. \tag{58}$$

Это соотношение и выражает собой содержание доказываемой теоремы; мы видим, что приближенные выражения для средних значений энергий различных компонент данной системы пропорциональны числам степеней свободы этих компонент, причем множителем пропорциональности служит величина $\dfrac{1}{2\vartheta}$. В частности, для молекулы одноатомного идеального газа $t = 3$, так что полученная нами выше формула (57) является частным случаем общей формулы (58).

Замечательно, что теорема о равномерном распределении энергии по степеням свободы, доказанная нами для приближенных выражений этих средних значений, на самом деле имеет место и для точных выражений (разумеется, коэффициент пропорциональности при этом получается несколько иной; величина ϑ порождена нашим приближенным анализом и в точной теории вообще не фигурирует). Чтобы в этом убедиться, заметим, что гамильтонова функция $H(q_j, p_k)$ выбранной компоненты, будучи квадратичной формой относительно переменных p_k, удовлетворяет соотношению Эйлера

$$H = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{t} p_k\, \frac{\partial H}{\partial p_k}$$

поэтому

$$\overline{E}_i = \frac{1}{\Omega(a)} \int\limits_{\Sigma_a} \frac{H d\Sigma}{\mathrm{grad} E} = \frac{1}{2\Omega(a)} \sum_{k=1}^{t} \int\limits_{\Sigma_a} p_k\, \frac{\partial H}{\partial p_k}\, \frac{d\Sigma}{\mathrm{grad} E} = \frac{1}{2\Omega(a)} \sum_{k=1}^{t} \int\limits_{\Sigma_a} p_k\, \frac{\partial E}{\partial p_k}\, \frac{d\Sigma}{\mathrm{grad} E}, \tag{59}$$

ибо в выражении полной энергии E от p_k зависят только члены, входящие в H, так что

$$\frac{\partial E}{\partial p_k} = \frac{\partial H}{\partial p_k} \quad (1 \leqslant k \leqslant t).$$

Но каждый из поверхностных интегралов правой части может быть по формуле Грина заменен объемным интегралом; так как $\dfrac{1}{\mathrm{grad} E}\dfrac{\partial E}{\partial p_k}$ есть косинус угла между внешней нормалью к поверхности и осью p_k, то если $F(q_i, p_k)$ есть любая функция динамических переменных системы G,

$$\int\limits_{\Sigma_a} F\, \frac{\partial E}{\partial p_k}\, \frac{d\Sigma}{\mathrm{grad} E} = \int\limits_{V_a} \frac{\partial F}{\partial p_k}\, dV;$$

в частности,

$$\int\limits_{\Sigma_a} p_k\, \frac{\partial E}{\partial p_k}\, \frac{\partial \Sigma}{\mathrm{grad} E} = \int\limits_{V_a} \frac{\partial p_k}{\partial p_k}\, dV = V(a),$$

т. е. каждый такой интеграл равен объему той части фазового пространства системы G, где $E < a$; поэтому формула (59) дает:

$$\overline{E}_i = \frac{tV(a)}{2\Omega(a)}, \tag{60}$$

что и требовалось доказать.

В силу соотношения (50) § 21, формула (58) настоящего параграфа представляет $\overline{E}_i$ с точностью до членов порядка $1/n$, в то время как формула (60) — точная; сравнение этих двух формул дает:

$$\vartheta = \frac{\Omega(a)}{V(a)} + O\left(\frac{1}{n}\right) = \frac{d \ln \Phi}{da} + O\left(\frac{1}{n}\right), \tag{61}$$

что дает приближенное выражение параметра ϑ через функцию $V(a)$, т. е. приближенное решение уравнения

$$-\frac{d\ln\Phi}{d\vartheta}=a,$$

которым в нашей теории определялась величина ϑ . Формула (61) играет существенную роль в некоторых теоретических изысканиях.

П р и м е р. *Ротационная энергия молекулы двухатомного идеального газа.* Условимся представлять себе молекулу двухатомного газа как пару материальных точек, соединенных между собой твердым невесомым стержнем исчезающе малой длины. Положение такой системы в пространстве определяется пятью параметрами, в качестве которых мы выберем три декартовы координаты x, y, z одной из двух составляющих данную молекулу материальных точек и две географических координаты — широту φ и долготу ψ , — определяющих направление оси молекулы; таким образом, наша двухатомная молекула представляет собой систему с пятью степенями свободы. Если обозначить через $p_x, p_y, p_z, p_\varphi, p_\psi$ соответствующие импульсные координаты, через m массу молекулы и через A момент инерции второй материальной точки относительно первой, то кинетическая энергия молекулы будет суммой трансляционной энергии

$$e_t=\frac{1}{2m}(p_x^2+p_y^2+p_z^2)$$

и ротационной энергии, для которой теоретическая механика дает известное выражение

$$e_r=\frac{1}{2A}\Big(p_\varphi^2+\frac{p_\psi^2}{\sin^2\varphi}\Big) \tag{62}$$

(мы увидим впрочем, что знание этого выражения не нужно для решения стоящей перед нами задачи).

Рассматриваемая нами молекула является компонентой данного газа (другие молекулы которого могут, впрочем, иметь совершенно иную структуру); в силу общего определения компоненты (§ 8, гл. II), мы можем, однако, рассматривать и каждую из двух совокупностей динамических переменных (x, y, z, p_x, p_y, p_z) и $(\varphi, \psi, p_\varphi, p_\psi)$ как отдельную компоненту нашего газа; эти две компоненты будут соответственно фиктивными «носителями» энергий e_t и e_r , причем первая из них имеет три, а вторая — две степени свободы. Расчет среднего значения любой из этих энергий в силу теоремы о равномерном распределении энергии по степеням свободы не требует никаких вычислений [непосредственный метод, которым мы вычислили $\overline{e}_t$ (см. формулу (57)), позволил бы нам, с некоторой затратой труда, вычислить и $\overline{e}_r$, пользуясь формулой (62)]. Эта теорема непосредственно дает нам для трансляционной энергии наш прежний результат, а для ротационной энергии — значение

$$\overline{e}_r=2\cdot\frac{1}{2}\frac{d\ln V(a)}{da}=\frac{d\ln V(a)}{da}\approx\frac{1}{\vartheta}.$$

Мы видим, таким образом, в какой мере теорема о равномерном распределении энергии по степеням свободы способна освободить нас от вычислений, которые в случае более сложных систем могли бы представить значительные трудности. Найдем еще, для полноты, приближенное выражение закона распределения величины e_r . Так как

$$v_r(x)=\int d\varphi\,d\psi\,dp_\varphi\,dp_\psi=\int\limits_0^\pi d\varphi\int\limits_0^{2\pi}d\psi\iint\limits_{p_\varphi^2+\frac{p_\psi^2}{\sin^2\varphi}<2Ax}dp_\varphi\,dp_\psi=8\pi^2Ax$$

(внутренний интеграл есть площадь эллипса с полуосями $\sqrt{2Ax}$ и $\sqrt{2Ax}\sin\varphi$), то структурная функция «фиктивного носителя» энергии e_r равна

$$\omega_r(x)=v_r'(x)=8\pi^2A,$$

вследствие чего ведущая функция

$$\varphi_r(\vartheta)=8\pi^2A\int\limits_0^\infty e^{-\vartheta x}\,dx=\frac{8\pi^2A}{\vartheta};$$

отсюда, между прочим, непосредственно вытекает уже полученный нами результат:

$$\overline{e}_r \approx -\frac{d\ln\varphi_r(\vartheta)}{d\vartheta} = \frac{1}{\vartheta};$$

сопряженный закон $u_r{}^{(\vartheta)}(x)$ определяется выражением

$$u_r^{(\vartheta)}(x) = \frac{\omega_r(x)\, e^{-\vartheta x}}{\varphi_r(\vartheta)} = \vartheta\, e^{-\vartheta x};$$

мы знаем, что это и есть приближенное значение плотности того закона распределения, которому подчиняется величина e_r . Отсюда

$$\mathsf{P}(\mathrm{g}_1 < e_r < \mathrm{g}_2) \approx \vartheta \int\limits_{\mathrm{g}_1}^{\mathrm{g}_2} e^{-\vartheta x}\, dx = e^{-\vartheta \mathrm{g}_1} - e^{-\vartheta \mathrm{g}_2}.$$

Вращательная энергия двухатомной молекулы приближенно распределяется, таким образом, по показательному закону, выражение которого зависит исключительно от параметра ϑ .

§ 25. Система в термостате. О каноническом распределении Гиббса.

Во всем предшествующем мы считали основную систему G изолированной, не обменивающейся энергией с окружающим миром; ее полная энергия E всегда предполагалась поэтому неизменной. Понятно, что в отношении к реальным физическим системам такая предпосылка носит характер идеализации, так как всякая реальная система при любой возможной изоляции всегда находится все же в энергетическом взаимодействии со своим окружением.

Другая возможная идеализация состоит в том, что мы предполагаем систему G относительно малой компонентой некоторой большой системы G^* , причем эта компонента может свободно обмениваться энергией со своим окружением (т. е. с другими частями системы G^*). В этом случае энергия E системы G является уже случайной величиной, меняющейся с течением времени, закон распределения которой может быть получен с помощью установленных нами формул.

Само собой разумеется, что вопрос о том, которая из двух идеализированных картин ближе стоит к действительности, должен решаться на основании физических соображений для каждого изучаемого случая в отдельности.

Мы видели (гл. IV, § 14), что в случае первой идеализации основной закон распределения, которому подчинена система G , определяется следующим образом: точка P фазового пространства Γ системы G , изображающая собой состояние этой системы, всегда находится на поверхности Σ_a и распределена по ней с поверхностной плотностью

$$\frac{1}{\Omega(a)\,\mathrm{grad} E}. \tag{63}$$

В случае второй идеализации мы приходим, разумеется, к совсем другому основному закону; так как теперь G малая компонента системы G^* , то точка P не связана уже ни с какой поверхностью постоянной энергии, но может свободно двигаться в пространстве Γ ; в силу полученного нами в § 20 закона распределения для малой компоненты точка P распределена в пространстве Γ согласно закону, плотность которого приближенно дается формулой

$$\frac{1}{\Phi(\vartheta^*)}\, e^{-\vartheta^* E} \tag{64}$$

(отмеченные звездочками функции и величины относятся к системе G^* , так что, в частности, ϑ^* есть корень уравнения $-\dfrac{d\ln\Phi^*(\alpha)}{d\alpha} = E^*$).

Эту вторую идеализированную картину называют обычно системой в «термостате» (т. е. сосуде, поддерживаемом при постоянной температуре); единая и не меняющаяся с течением времени температура здесь устанавливается именно в силу предположенного свободного энергетического взаимодействия между системой G и ее окружением. Следуя Гиббсу, основной закон распределения (63), соответствующий первой идеализации, называют *микроканоническим* распределением, а закон (64), соответствующий второй идеализации, — *каноническим* распределением. Основное различие между этими двумя распределениями заключается в том, что закон (63) дает распределение на поверхности Σ_a , в то время как закон (64) устанавливает распределение во всем фазовом пространстве Γ .

Рассмотрим теперь несколько ближе каноническое распределение (64); как мы знаем (§ 20), закон распределения энергии E системы G (рассматриваемой как малая компонента системы G^*) дается плотностью

$$\frac{\Omega(x)\, e^{-\vartheta^* x}}{\Phi(\vartheta^*)},$$

вследствие чего

$$\overline{E} = \frac{\int x\, \Omega(x)\, e^{-\vartheta^* x}\, dx}{\Phi(\vartheta^*)} = -\left(\frac{d \ln \Phi(\alpha)}{d\alpha}\right)_{\alpha=\vartheta^*};$$

это показывает, что параметр ϑ^* играет во второй картине ту же роль, какую в первой играл параметр ϑ , если только вместо фиксированного значения $E = a$ мы введем в рассмотрение величину $\overline{E}$ — математическое ожидание E в каноническом распределении.

Пусть, далее, система G распадается на компоненты G_1 и G_2 с энергиями E_1 и E_2 . Мы получим закон распределения системы G_1 в ее фазовом пространстве Γ_1 , если проинтегрируем выражение (64) по динамическим координатам системы G_2 по всему пространству Γ_2 ; так как $E = E_1 + E_2$ и $\Phi(\vartheta^*) = \Phi_1(\vartheta^*)\, \Phi_2(\vartheta^*)$ и так как (см. (32), стр. 47)

$$\int\limits_{\Gamma_2} e^{-\vartheta^* E_2}\, dV_2 = \Phi_2(\vartheta^*),$$

то указанная интеграция дает:

$$\int\limits_{\Gamma_2} \frac{e^{-\vartheta^* E}}{\Phi(\vartheta^*)}\, dV_2 = \frac{e^{-\vartheta^* E_1}}{\Phi(\vartheta^*)} \int\limits_{\Gamma_2} e^{-\vartheta^* E_2}\, dV_2 = \frac{e^{-\vartheta^* E_1}}{\Phi(\vartheta^*)}\, \Phi_2(\vartheta^*) = \frac{e^{-\vartheta^* E_1}}{\Phi_1(\vartheta^*)}; \tag{65}$$

такова, значит, плотность закона, согласно которому компонента G_1 распределена в своем фазовом пространстве. Мы видим, что любая компонента канонически распределенной системы всегда также распределена канонически, притом с тем же значением параметра ϑ^* .

Мы знаем, что для малой компоненты формула (65) дает приближенное выражение плотности ее распределения и при основном законе (63), т. е. когда система G распределена микроканонически (первая идеализация). Таким образом, для малых компонент основные законы (63) и (64) приводят к приблизительно одинаковым законам распределения. Напротив, для больших компонент эти законы могут резко расходиться, ибо формула (63) приводит к закону распределения энергии

$$\frac{\Omega_1(E_1)\, e^{-\vartheta^* E_1}}{\Phi_1(\vartheta^*)},$$

который существенно отличается в этом случае от формулы (52) § 22, дающей закон распределения энергии большей компоненты микроканонически распределенной системы.

Соотношение

$$\frac{e^{-\vartheta^* E}}{\Phi(\vartheta^*)} = \frac{e^{-\vartheta^* E_1}}{\Phi_1(\vartheta^*)} \cdot \frac{e^{-\vartheta^* E_2}}{\Phi_2(\vartheta^*)}$$

показывает, что в случае канонического распределения при составлении системы из компонент законы распределения этих составляющих компонируются так, как если бы компоненты были взаимно независимыми группами случайных величин; напротив, при микроканоническом распределении компоненты данной системы мыслятся как взаимно зависимые, и эта их взаимная зависимость (обусловленная неизменностью полной энергии основной системы) полностью учитывается; вот почему, хотя для малых компонент законы распределения, получаемые из предпосылок (63) и (64), почти совпадают между собой, при составлении из них более крупных компонент эта близость постепенно утрачивается.

Разумеется, все расчеты при основном законе (64) значительно проще, чем при законе (63), так как с независимыми случайными величинами оперировать легче и проще, чем с зависимыми. Поэтому, естественно, встает вопрос: в какой мере близость законов распределения малых компонент может позволить нам, в порядке приближения, пользоваться при расчете средних значений фазовых функций для случая микроканонического распределения основным законом (64) вместо закона (63)?

Мы говорили уже о том, что большинство фазовых функций, интересующих статистическую механику, имеет вид сумматорных функций, т. е. таких сумм, каждое слагаемое которых зависит от динамических координат только одной молекулы. Среднее значение такого слагаемого, ввиду отмеченной близости законов распределения малых компонент, может быть приближенно вычислено, исходя из формул канонического распределения (именно в этом и состоял наш приближенный метод!). Но среднее значение суммы всегда равно сумме средних значений слагаемых, будут ли эти слагаемые зависимы или независимы между собой; поэтому при вычислении средних значений сумматорных функций мы можем всегда, в порядке приближения, исходить из канонического распределения (64) вместо микроканонического (63); как уже замечено выше, этот переход и составляет, в сущности, содержание нашего приближенного метода.

Однако, если функция, среднее значение которой мы ищем, не имеет вида сумматорной функции (если она есть, например, квадрат сумматорной функции), то замена исходного закона (63) законом (64) приводит, вообще говоря, к полному искажению результата; среднее значение такой функции в микроканоническом распределении не имеет ничего общего со средним значением ее в каноническом распределении. Тривиальный пример этого рода представляет собой дисперсия полной энергии данной системы; эта величина, которая в микроканоническом распределении, очевидно, равна нулю, при переходе к каноническому распределению получает определенное положительное значение. С целым рядом более интересных примеров мы ознакомимся в главе VIII.

Взаимоотношение между идейными основами законов (63) и (64) в большей части наличных руководств не выявляется, к сожалению, с достаточной ясностью. Так, часто говорят о том, что идейным основанием статистической механики может служить либо эргодическая теория, приводящая к закону (63), либо «гипотеза канонического распределения», т. е. закон (64), вводимый в постулативном порядке, и что в конечном счете обе исходные точки приводят к одним и тем же расчетным формулам.

Мы видим теперь, как обстоит дело в действительности. Исходные законы (63) и (64) соответствуют совершенно различным идеализированным картинам; если искать их разумного обоснования, а не ограничиваться ссылками на практический успех, то эргодическая теория или что-либо ей эквивалентное необходимы в обоих случаях, так как обосновать закон (64) для системы в термостате мы умеем, только отправляясь от закона (63) для изолированной системы. Наконец, утверждение, что результаты обеих теорий совпадают, даже в приближенном смысле является верным только до известных пределов (для средних значений сумматорных функций); при выходе за эти пределы мы пришли бы к грубым ошибкам, если бы стали для величин одной из этих двух идеализированных картин пользоваться приближенными значениями, заимствованными из другой картины.

Часть VI

Идеальный одноатомный газ.

§ 26. Распределение скоростей. Закон Максвелла.

В §§ 23 и 24 гл. V мы вывели основные исходные формулы теории идеального одноатомного газа; в настоящей главе мы сохраним введенные в этих параграфах обозначения и будем ссылаться на полученные там результаты.

Рассмотрим одну из молекул нашего газа; пусть масса ее равна m_i ; выберем одну из компонент скорости этой молекулы, например $\dot{x}_i = \frac{1}{m_i} p_{x_i}$, где p_{x_i} компонента импульса выбранной молекулы в направлении оси x . Поставим себе задачу найти закон распределения величины $\dot{x}_i$. С этой целью определим в шестимерном пространстве γ_i функцию $f(x_i, y_i, z_i, p_{x_i}, p_{y_i}, p_{z_i})$, полагая

$$f = \begin{cases} 1, & \text{если } \dot{x}_i = \dfrac{1}{m_i} p_{x_i} < z, \\ 0, & \text{в противном случае} \end{cases}$$

где z любое вещественное число. Очевидно, что среднее значение функции f даст нам вероятность неравенства $\dot{x}_i < z$, т. е. определит закон распределении величины $\dot{x}_i$.

Но согласно формуле (48) § 21 гл. V

$$\overline{f} = \int\limits_{\gamma_i} f(P) \frac{e^{-\vartheta e_i}}{\varphi_i(\vartheta)} dv_i + O\left(\frac{1}{n}\right); \tag{66}$$

с другой стороны, для идеального газа (§ 23 гл. V)

$$\begin{aligned} e_i &= \frac{m_i}{2}(\dot{x}_i^2 + \dot{y}_i^2 + \dot{z}_i^2) + U_i(x_i, y_i, z_i), \\ \varphi_i(\vartheta) &= V\,(2\pi\, m_i)^{3/2}\, \vartheta^{-3/2}; \end{aligned} \tag{67}$$

как мы знаем, присутствие слагаемого U_i в выражении e_i влечет за собой то, что при вычислении стоящего в правой части равенства (66) интеграла мы должны интегрировать по переменным x_i, y_i, z_i лишь в пределах сосуда, в котором заключен наш газ (так как вне этого сосуда подинтегральная функция обращается в нуль). Внутри же сосуда мы имеем $U_i = 0$. Так как, наконец,

$$dp_{x_i} = m_i\, d\dot{x}_i, \quad dp_{y_i} = m_i\, d\dot{y}_i, \quad dp_{z_i} = m_i\, d\dot{z}_i,$$

то

$$\begin{aligned} \overline{f} &\approx V\, m_i^3 \iiint\limits_{\dot{x}_i < z} \frac{e^{-\frac{\vartheta m_i}{2}(\dot{x}_i^2 + \dot{y}_i^2 + \dot{z}_i^2)}}{V (2\pi\, m_i)^{3/2}\, \vartheta^{-3/2}}\, d\dot{x}_i\, d\dot{y}_i\, d\dot{z}_i = \\ &= \left(\frac{m_i \vartheta}{2\pi}\right)^{3/2} \int\limits_{\dot{x}_i < z} e^{-\frac{\vartheta m_i}{2} \dot{x}_i^2}\, d\dot{x}_i \int e^{-\frac{\vartheta m_i}{2} \dot{y}_i^2}\, d\dot{y}_i \int e^{-\frac{\vartheta m_i}{2} \dot{z}_i^2}\, d\dot{z}_i, \end{aligned}$$

или, так как каждый из двух последних интегралов равен $\sqrt{\frac{2\pi}{\vartheta m_i}}$:

$$\overline{f} \approx \sqrt{\frac{m_i \vartheta}{2\pi}} \int\limits_{t < z} e^{-\frac{\vartheta m_i}{2} t^2}\, dt.$$

Таким образом, величина $\dot{x}_i$ приближенно распределена по закону Гаусса с центром в нуле и с дисперсией $\frac{2}{m_i \vartheta}$. Мы видим, в частности, что закон распределения компонент скорости (который называют *з а к о н о м М а к с в е л л а*) зависит от массы выбранной молекулы и, значит, в случае неоднородного газа различен для разных молекул (в отличие от закона распределения энергии); для тяжелых молекул дисперсия меньше, чем для легких, т. е. тяжелые молекулы в среднем движутся медленнее легких; это, конечно, естественно, если вспомнить, что среднее значение кинетической энергии, как мы видели, для всех молекул должно быть одинаковым.

§ 27. Упругость газа.

Из физики хорошо известно, какую существенную роль в теории газов играет величина, называемая у п р у г о с т ь ю или д а в л е н и е м. Ясно поэтому, что статистическая теория одноатомного идеального газа не может быть построена без предварительного определения этого физического понятия в терминах нашей механической картины. Эту задачу мы и ставим себе в настоящем параграфе.

Представим себе, что в сосуд, содержащий данную массу газа, неподвижно помещена плоская пластинка площади S. В течение промежутка времени $(t, t+\Delta t)$ какая-либо одна определенная сторона этой пластинки испытывает, вообще говоря, ряд ударов со стороны молекул газа. Каждый из этих ударов сообщает пластинке определенный импульс. Сумма компонент этих импульсов, перпендикулярных к пластинке, и осуществляет фактически давление газа на пластинку, точнее — на данную сторону пластинки. Среднее значение этого давления, рассчитанное на единицу времени и единицу площади пластинки, — мы и называем у п р у г о с т ь ю газа (в данной точке и данном направлении).

Уточним это определение. Выберем на пластинке произвольную точку P и произвольную окрестность Δs этой точки. Сумма перпендикулярных к пластинке компонент импульсов, сообщаемых окрестности Δs молекулами газа за промежуток времени $(t, t+\Delta t)$, зависит от состояния газа в момент t (а также, конечно, от Δt и окрестности Δs); это есть, следовательно, фазовая функция; среднее значение этой фазовой функции есть величина, зависящая уже только от Δt и Δs; разделив ее на $\Delta t \Delta s$ и заставляя как промежуток времени Δt, так и диаметр окрестности Δs стремиться к нулю, мы в пределе и получим ту величину, которую будем называть упругостью нашего газа в точке P и в данном направлении; мы увидим впрочем, что величина эта (как из соображений симметрии легко предвидеть) не зависит ни от точки P, ни от выбранного направления.

Так как выбор системы координат произволен, то, не ограничивая общности задачи, мы можем предположить, что пластинка Δs помещена перпендикулярно к оси x. Пусть теперь некоторая молекула в момент t имеет компоненты скорости $\dot{x}, \dot{y}, \dot{z}$. Где она должна находиться в этот момент для того, чтобы в течение промежутка времени $(t, t+\Delta t)$ она ударилась о выбранную нами сторону площадки Δs? Очевидно, что она должна помещаться внутри косого цилиндра, основанием которого служит площадка Δs, высота равна $|\dot{x}|\Delta t$, а образующие параллельны вектору $(\dot{x}, \dot{y}, \dot{z})$, причем цилиндр строится над той стороной площадки Δs, о которую ожидается удар. Допустим, для определенности, что эта сторона пластинки обращена в отрицательную сторону оси x; тогда, очевидно, мы должны иметь $\dot{x} > 0$, иначе удар вообще невозможен. Заметим еще, что мы здесь пренебрегаем возможными столкновениями молекул рассматриваемого типа между собой в течение промежутка времени Δt.

Пусть $\Omega(x)$ означает структурную функцию всей массы газа, а $\Omega^{(i)}(x)$ структурную функцию системы, получающейся из этой массы после удаления выбранной нами молекулы. Мы знаем (см. (25), стр. 44), что если полная энергия газа равна E, то закон распределения выбранной молекулы в ее фазовом пространстве дается плотностью

$$q = \frac{\Omega^{(i)}(E - e_i)}{\Omega(E)},$$

где e_i — энергия выбранной молекулы — есть функция шести динамических координат этой молекулы, определяемая формулой (67). Такой же функцией является и плотность q. Если точка (x_i, y_i, z_i) находится вне занимаемого газом сосуда, то $U_i(x_i, y_i, z_i)$ обращается в бесконечность, и $q = 0$, ибо $\Omega^{(i)}(E - e_i) = 0$. Внутри сосуда $U_i(x_i, y_i, z_i) = 0$ и e_i, а вместе с тем и $\Omega^{(i)}(E - e_i)$, есть функция одних только скоростных координат $\dot{x}_i, \dot{y}_i, \dot{z}_i$. То же самое справедливо и для плотности q. Точнее вид этой функции определяется формулой (53) (стр. 60) гл. V. В силу этой формулы, величина $\Omega(E)$ равна произведению V^n на постоянную величину (здесь $x = E$), в то время как $\Omega^{(i)}(E - e_i)$, если точка (x_i, y_i, z_i) находится внутри сосуда, равна (ибо здесь $x = E - e_i$) произведению на некоторую величину, зависящую только от $\dot{x}_i, \dot{y}_i, \dot{z}_i$; поэтому

$$q = \frac{1}{V} \chi(\dot{x}_i, \dot{y}_i, \dot{z}_i), \tag{68}$$

где вид функции χ может быть точно определен, но в данный момент не имеет для нас значения.

Вероятность того, что выбранная нами молекула в течение промежутка времени Δt ударится о площадку Δs и будет иметь при этом скорость, компоненты которой заключены соответственно между $\dot{x}$ и $\dot{x}+d\dot{x}$, $\dot{y}$ и $\dot{y}+d\dot{y}$, $\dot{z}$ и $\dot{z}+d\dot{z}$, выразится интегралом произведения

$$\frac{1}{V}\,\chi(\dot{x},\dot{y},\dot{z})\,d\dot{x}\,d\dot{y}\,d\dot{z}\,dx\,dy\,dz,$$

распространенным на объем вышеописанного цилиндра, т. е. будет равна

$$\frac{1}{V}|\dot{x}|\,\Delta t\,\Delta s\,\chi(\dot{x},\dot{y},\dot{z})\,d\dot{x}\,d\dot{y}\,d\dot{z};$$

в случае же наступления этого события выбранная молекула сообщает площадке Δs в направлении Ox импульс $m_i|\dot{x}|$, где m_i масса молекулы. Если учесть, что указанный импульс равен нулю в случае, когда молекула в момент t лежит вне описанного нами цилиндра, то для математического ожидания среднего значения импульса, сообщаемого выбранной молекулой площадке Δs за время Δt в направлении Ox , мы получаем выражение

$$\frac{m_i\Delta s\Delta t}{V}\iiint \dot{x}^2\,\chi(\dot{x},\dot{y},\dot{z})\,d\dot{x}\,d\dot{y}\,d\dot{z}, \tag{69}$$

причем интеграция по $\dot{x}$ распространяется на полуось $(0,+\infty)$, интеграция же по каждой из переменных $\dot{y}$ и $\dot{z}$ распространяется на всю числовую прямую.

До сих пор речь шла о первой фазе соударения, в течение которой молекула, ударившись о стенку, отдает ей свою скорость в направлении Ox (скорость эта падает от $\dot{x}$ до 0); мы представляем себе дело так, что вслед за этой первой фазой наступает вторая, в течение которой реакция площадки сообщает молекуле вдоль Ox некоторую компоненту скорости в обратном направлении, т. е., в наших предположениях, отрицательную; при этом, разумеется, площадка испытывает новый импульс в прежнем направлении.

Расчет математического ожидания этого нового импульса производится совершенно аналогично предыдущему (речь здесь идет о соударениях, имевших место за промежуток времени Δt до наступления данного момента $t+\Delta t$); единственное различие в результате будет, очевидно, заключаться в том, что в выражении (69) интеграция по $\dot{x}$ должна вестись вдоль отрицательной полуоси Ox .

Наконец, для получения математического ожидания полного импульса, сообщаемого выбранной молекулой площадке Δs за время Δt в направлении Ox , мы, очевидно, должны сложить оба полученных выражения, результатом чего снова явится выражение (69), но в котором интеграция по всем переменным ведется уже в пределах $(-\infty,+\infty)$.

Величина интеграла (69) может быть приближенно найдена без всяких вычислений; дело в том, что интеграл

$$\frac{m_i}{2}\iiint(\dot{x}^2+\dot{y}^2+\dot{z}^2)\,\chi(\dot{x},\dot{y},\dot{z})\,d\dot{x}\,d\dot{y}\,d\dot{z} \tag{70}$$

дает нам среднее значение кинетической энергии выбранной молекулы [14]), которое согласно формуле (57) гл. V равно $\frac{3}{2\vartheta}$. В силу равноправия трех компонент скорости, интеграл, входящий в выражение (69), составляет одну треть интеграла, входящего в выражение (70), т. е. равен $\frac{1}{m_i\vartheta}$, вследствие чего искомое математическое ожидание импульса равно (приближенно)

$$\frac{\Delta s\Delta t}{V\vartheta},$$

а на единицу времени и площади:

$$\frac{1}{V\vartheta}$$

(в частности, значит, не зависит от массы выбранной молекулы).

Если число молекул равно n , то среднее значение суммарного импульса испытываемого пластинкой перпендикулярно к ее плоскости на единицу времени и площади, есть

$$p=\frac{n}{\vartheta V}; \tag{71}$$

[14]) В самом деле, это среднее значение в силу (68) равно шестикратному интегралу

$$\frac{m_i}{2}\int(\dot{x}^2+\dot{y}^2+\dot{z}^2)\,q\,dx\,dy\,dz\,d\dot{x}\,d\dot{y}\,d\dot{z}=\frac{m_i}{2}\iiint(\dot{x}^2+\dot{y}^2+\dot{z}^2)\,\chi\,d\dot{x}\,d\dot{y}\,d\dot{z}.$$

эту величину мы и назвали выше давлением или упругостью газа; мы видим, что упругость газа не зависит ни от места, ни от ориентировки погруженной в него пластинки; она зависит лишь от объема, числа молекул и полной энергии газа (ϑ есть функция полной энергии, вид которой определяется формулой (55) гл. V).

Получаемое из (71) соотношение

$$pV = n/\vartheta$$

совпадает с общеизвестной формулой Клапейрона, если принять ϑ равным $\dfrac{1}{kT}$, где k так называемая постоянная Больцманна, а T абсолютная температура газа. В следующем параграфе мы коснемся вопроса о том, в какой мере естественно и законно это отождествление; сейчас же заметим еще только, что получаемое из формулы (71) соотношение

$$n/V = p\,\vartheta,$$

в предположении, что ϑ есть некоторая универсальная (т. е. не зависящая от природы газа) функция температуры, приводит к хорошо известному закону Авогадро: при данных упругости и температуре все газы содержат одинаковое число молекул в единице объема.

§ 28. О физической интерпретации параметра ϑ .

Мы видели, что в нашей общей механической теории параметру ϑ принадлежала исключительная роль при описании состояния системы в целом; значение этого параметра существенным образом входило в выражения всех физических характеристик системы, которые мы рассматривали.

С другой стороны, физическое понятие температуры, до сих пор не нашедшее себе никакого воплощения в нашей механической теории, играет, как известно, основную роль в термодинамике; пытаясь, поэтому, построить чисто механическую теорию тепловых процессов, мы неизбежно должны искать интерпретации этого физического понятия в терминах нашей теории.

Это сопоставление по меньшей мере оправдывает попытку так или иначе связать физический смысл параметра ϑ с температурой T системы, хотя, конечно, одних этих соображений было бы еще мало для того, чтобы прямо постулировать существование между ϑ и T универсальной функциональной зависимости. В предыдущем параграфе мы видели, что для одноатомных идеальных газов имеются и более конкретные аргументы в пользу такого постулата, причем одновременно нам дается и совершенно точная форма постулируемой функциональной связи, а именно

$$\vartheta = \frac{1}{kT}, \tag{72}$$

где k постоянная Больцманна; однако, даже оставаясь в пределах теории одноатомного идеального газа, нам надлежало бы сделать из этого постулата по крайней мере несколько ближайших выводов, прежде чем принять его; так, мы могли бы подставить выражение (72) для ϑ в те законы распределения, которые нами получены до сих пор (например в § 26); мы убедились бы, что получаемые при этом распределения в точности совпадают с теми, какие дает нам физика на основе совсем других соображений и которые (или выводы из которых) могут считаться в достаточной степени подтвержденными опытом.

Если постулат (72) уже в пределах теории одноатомного идеального газа естественно требует всесторонней проверки вытекающих из него выводов, то в отношении более сложных физических систем мы в данный момент тем более ничего конкретного о существовании функциональной зависимости между ϑ и T и о форме этой зависимости сказать не можем. Мы увидим в следующей главе, что построение основ термодинамики на базе нашей механической теории совершенно естественно приведет нас к распространению постулата (72) на весьма широкий класс физических систем.

Здесь же мы приведем еще только одно соображение, говорящее в пользу предположения об однозначной зависимости между ϑ и температурой системы. Пусть мы имеем две физические системы, температуры которых соответственно равны T_1 и T_2 , а значения параметра ϑ равны ϑ_1 и ϑ_2 . Если мы эти две системы (T_1, ϑ_1) и (T_2, ϑ_2) соединим в одну систему (T, ϑ) (т. е. допустим энергетическое взаимодействие между ними), то установившаяся температура T суммарной системы всегда имеет значение, промежуточное между T_1 и T_2 ; в частности, если $T_1 = T_2$, то и T сохраняет это же самое значение. Если теперь, как мы хотим предположить,

ϑ есть взаимно однозначная (и следовательно, монотонная) функция температуры, то, очевидно, и значение ϑ для суммарной системы должно быть промежуточным между ϑ_1 и ϑ_2 ; легко убедиться в том, что величина ϑ , действительно, обладает этим фундаментальным свойством температуры.

В самом деле, пусть $\Phi_1(\alpha)$, $\Phi_2(\alpha)$ и $\Phi(\alpha)$ означают соответственно ведущие функции составляющих систем и суммарной системы, а E_1 , E_2 и E их полные энергии (так что $E = E_1 + E_2$ и $\Phi(\alpha) = \Phi_1(\alpha)\,\Phi_2(\alpha)$).

Мы знаем, что

$$E_1 = \left(-\frac{d\ln\Phi_1}{d\alpha}\right)_{\alpha=\vartheta_1}, \quad E_2 = \left(-\frac{d\ln\Phi_2}{d\alpha}\right)_{\alpha=\vartheta_2},$$

$$E = \left(-\frac{d\ln\Phi}{d\alpha}\right)_{\alpha=\vartheta},$$

так что

$$\left(-\frac{d\ln\Phi}{d\alpha}\right)_{\alpha=\vartheta} = \left(-\frac{d\ln\Phi_1}{d\alpha}\right)_{\alpha=\vartheta_1} + \left(-\frac{d\ln\Phi_2}{d\alpha}\right)_{\alpha=\vartheta_2}. \tag{73}$$

С другой стороны, при любом значении α , в частности при $\alpha = \vartheta$,

$$\frac{d\ln\Phi}{d\alpha} = \frac{d\ln\Phi_1}{d\alpha} + \frac{d\ln\Phi_2}{d\alpha}. \tag{74}$$

Пусть теперь ϑ лежит вне интервала $(\vartheta_1, \vartheta_2)$; для определенности допустим, что ϑ больше каждой из величин ϑ_1 , ϑ_2 ; так как логарифмические производные ведущих функций в силу свойства 4° (гл. IV, § 16, стр. 46) суть возрастающие функции своего аргумента, то из сделанного допущения следует, что

$$\left(\frac{d\ln\Phi_1}{d\alpha}\right)_{\alpha=\vartheta} > \left(\frac{d\ln\Phi_1}{d\alpha}\right)_{\alpha=\vartheta_1}, \qquad \left(\frac{d\ln\Phi_2}{d\alpha}\right)_{\alpha=\vartheta} > \left(\frac{d\ln\Phi_2}{d\alpha}\right)_{\alpha=\vartheta_2}$$

поэтому при $\alpha = \vartheta$ правая часть равенства (74) больше правой части равенства (73), между тем как левые части их совпадают. Полученное противоречие и доказывает наше утверждение.

Очевидно, проведенное рассуждение имеет силу для любых физических систем рассматриваемого нами общего типа.

§ 29. Упругость газа в произвольном силовом поле.

Мы теперь вернемся к случаю одноатомного идеального газа, но в отличие от предыдущего допустим, что молекулы газа находятся под действием произвольного внешнего силового поля, потенциал которого для каждой данной молекулы зависит только от ее положения в пространстве (и значит, не зависит ни от ее скорости, ни от положения и скорости других молекул); другими словами, мы допускаем, что энергия каждой отдельной молекулы имеет выражение

$$e_i = \frac{m_i}{2}\left(\dot{x}_i^2 + \dot{y}_i^2 + \dot{z}_i^2\right) + \varepsilon_i(x_i, y_i, z_i), \tag{75}$$

где $\varepsilon(x_i, y_i, z_i)$ обозначает потенциальную энергию, обусловленную внешним полем.

Упругость p нашего газа в данной точке и данном направлении мы будем определять и находить в точности так же, как в § 27. Выберем какую-либо произвольную молекулу нашего газа. Сохраняя обозначения § 27, мы для плотности закона распределения выбранной молекулы имеем прежнее выражение

$$\frac{\Omega^{(i)}(E - e_i)}{\Omega(E)}, \tag{76}$$

где e_i — энергия выбранной молекулы — есть функция шести динамических координат этой молекулы, определяемая на этот раз соотношением (75), а $\Omega^{(i)}(x)$ структурная функция системы, представляющей собой данную массу газа без выбранной нами молекулы. Пусть в момент t эта молекула находится в определенной ячейке своего фазового пространства; для того, чтобы в течение промежутка времени $(t, t + \Delta t)$ эта молекула ударилась о площадку Δs (см. § 27), необходимо и достаточно тогда, чтобы она находилась внутри цилиндра с основанием Δs и высотой $\dot{x}\Delta t$ и чтобы $\dot{x}$ было положительно; в этом случае молекула сообщит площадке импульс

$m_i\dot{x}$. При этом мы пренебрегаем как возможностью столкновения молекул между собой, так и теми отклонениями их от прямолинейного пути, которые могут быть вызваны наличием силового поля; на окончательном выводе эти пренебрежения отразиться не могут, так как величины Δs и Δt мы мыслим в пределе обращающимися в нуль.

Таким образом, для получения среднего значения того импульса, который выбранная молекула в течение промежутка Δt сообщит площадке Δs в направлении оси Ox , мы должны умножить $m_i\dot{x}$ на выражение (76) и проинтегрировать это произведение по всем шести динамическим переменным выбранной молекулы, распространяя интеграцию на область, в которой $\dot{x} > 0$, а пространственные координаты таковы, что молекула лежит внутри указанного выше цилиндра. Так как все измерения этого цилиндра бесконечно малы вместе с Δs и Δt , то мы, допуская лишь исчезающую в пределе погрешность, можем при этом дать в выражении подинтегральной функции пространственным координатам x , y , z постоянные значения (считать их, например, координатами той точки P площадки Δs , к которой в пределе стягивается эта площадка и для которой, следовательно, мы и ищем величину упругости газа). Наконец, мы можем повторить здесь без всяких изменений все рассуждения § 27, касающиеся второй фазы соударения и приводящие к тому, что для вычисления среднего значения полного импульса интеграция по $\dot{x}$ должна быть распространена на всю вещественную ось; таким образом, для среднего значения импульса мы получаем величину

$$\frac{1}{\Omega(E)}\iiint m_i\,\dot{x}\cdot\dot{x}\,\Delta t\,\Delta s\,\Omega^{(i)}(E-e_i)\,dp_x\,dp_y\,dp_z = \\ = \frac{m_i^4\Delta t\,\Delta s}{\Omega(E)}\iiint \dot{x}^2\,\Omega^{(i)}(E-e_i)\,d\dot{x}_i\,d\dot{y}_i\,d\dot{z}_i,$$

а на единицу времени и площади

$$\frac{m_i^4}{\Omega(E)}\iiint \dot{x}_i^2\Omega^{(i)}(E-e_i)\,d\dot{x}_i\,d\dot{y}_i\,d\dot{z}_i,$$

причем, как уже сказано, интеграция распространяется на все трехмерное пространство $(\dot{x}_i,\dot{y}_i,\dot{z}_i)$, и в выражении (75) для величины e_i пространственные координаты x_i,y_i,z_i принимаются соответственно равными координатам x,y,z точки P , в которой исследуется упругость газа. Для получения этой упругости нам остается просуммировать полученное выражение по всем n молекулам, что дает:

$$p=\sum_{i=1}^{n}\frac{m_i^4}{\Omega(E)}\iiint \dot{x}_i^2\,\Omega^{(i)}(E-e_i)\,d\dot{x}_i\,d\dot{y}_i\,d\dot{z}_i.$$

Разумеется, в этом более общем случае упругость газа, вообще говоря, различна в различных точках, что находит себе выражение в зависимости величины p от координат x,y,z точки P , входящих в выражения для величин $e_i\,(i=1,2,\ldots,n)$.

Переходя теперь к приближенным выражениям, мы ограничимся выявлением основных членов, предоставляя читателю оценку получаемой погрешности, что в силу формул гл. V не может представить никаких принципиальных затруднений. Для оценки отношения (76) мы воспользуемся формулой (45) гл. V (стр. 53). (Формула эта установлена там для значений e_i , отличающихся от среднего значения этой величины отклонением порядка $o(\sqrt{n})$; но легко убедиться в том, что часть интеграла, входящего в выражение p , относящаяся к области больших уклонений величины e_i ничтожно мала в сравнении с главной частью вследствие чего мы можем в порядке приближения либо вовсе откинуть эту часть, либо — что всего удобнее — заменить и в ней подинтегральную функцию тем же приближенным выражением, что и в главной части.) Это дает:

$$p\approx\sum_{i=1}^{n}m_i^4\iiint \dot{x}_i^2\,\frac{e^{-\vartheta e_i}}{\varphi_i(\vartheta)}\,d\dot{x}_i\,d\dot{y}_i\,d\dot{z}_i,$$

где

$$\varphi_i(\vartheta)=\int\limits_{\gamma_i} e^{-\vartheta e_i}dv_i$$

есть ведущая функция выбранной нами молекулы.

Введем теперь вместо энергии e_i ее выражение (75), причем будем помнить, что в этом выражении координаты x_i, y_i, z_i выбранной молекулы должны быть заменены координатами x, y, z точки P. Так как

$$\varphi_i(\vartheta) = \int\limits_{\gamma_i} e^{-\vartheta e_i} dv_i = \iiint e^{-\vartheta\varepsilon_i(x_i,y_i,z_i)}\, dx_i\, dy_i\, dz_i \iiint e^{-\frac{\vartheta m_i}{2}(\dot{x}_i^2+\dot{y}_i^2+\dot{z}_i^2)}\, dp_{x_i}\, dp_{y_i}\, dp_{z_i}$$

(причем $p_{x_i} = m_i\dot{x}_i$, $p_{y_i} = m_i\dot{y}_i$, $p_{z_i} = m_i\dot{z}_i$), то после очевидных сокращений мы получаем:

$$p \approx \sum_{i=1}^{n} \frac{e^{-\vartheta\varepsilon_i(x,y,z)}}{\iiint e^{-\vartheta\varepsilon_i(x_i,y_i,z_i)} dx_i\, dy_i\, dz_i} \cdot \frac{m_i \int\limits_{-\infty}^{+\infty} \dot{x}_i^2 e^{-\frac{\vartheta m_i}{2}\dot{x}_i^2} d\dot{x}_i}{\int\limits_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{\vartheta m_i}{2}\dot{x}_i^2}\, d\dot{x}_i},$$

или, так как

$$\int\limits_{-\infty}^{+\infty} u^2 e^{-\frac{\vartheta m_i}{2}u^2}\, du = \sqrt{2\pi}(\vartheta m_i)^{-3/2},$$

$$\int\limits_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{\vartheta m_i}{2}u^2}\, du = \sqrt{2\pi}(\vartheta m_i)^{-1/2},$$

имеем:

$$p \approx \frac{1}{\vartheta} \sum_{i=1}^{n} \frac{e^{-\vartheta\varepsilon_i(x,y,z)}}{\iiint e^{-\vartheta\varepsilon_i(x_i,y_i,z_i)} dx_i\, dy_i\, dz_i}. \tag{77}$$

В частном случае, рассмотренном нами в § 27, ε_i равно нулю внутри сосуда и $+\infty$ вне его, что дает (обозначая через V объем сосуда):

$$p \approx \frac{n}{\vartheta V},$$

т. е. как раз выражение, которое нами там было получено.

В качестве примера рассмотрим еще случай газа, заключенного в сосуде и подверженного действию силы тяжести, которую мы будем предполагать направленной в отрицательную сторону оси Oz. В этом случае потенциальная энергия

$$\varepsilon_i(x,y,z) = m_i \mathrm{g} z + U(x,y,z),$$

где $U(x,y,z) = 0$ внутри сосуда и обращается в $+\infty$ вне его. Закон распределения для отдельной молекулы дается согласно формуле (45) гл. V приближенным выражением плотности

$$\frac{1}{\varphi_i(\vartheta)}\, e^{-\frac{\vartheta m_i}{2}(\dot{x}_i^2+\dot{y}_i^2+\dot{z}_i^2) - \vartheta m_i \mathrm{g} z_i} \tag{78}$$

внутри сосуда (вне сосуда плотность, конечно, равна нулю).

Пусть для простоты все молекулы имеют одинаковую массу $m_i = m$. Выберем в нашем сосуде произвольную точку $P_0(x_0,y_0,z_0)$ и представим себе ее окруженной некоторой элементарной окрестностью dv_0. Вероятность попадания какой-либо молекулы в эту окрестность мы получим умножая dv_0 на интеграл выражения (78), взятый по всем трем скоростным координатам в пределах $(-\infty,+\infty)$ (причем, разумеется, $z_i = z_0$); эта вероятность, очевидно, будет иметь вид

$$A\, e^{-m\mathrm{g}z_0\vartheta}\, dv_0,$$

где A зависит от m и ϑ. Среднее число молекул, попадающих в окрестность dv_0, равно поэтому

$$nA\, e^{-m\mathrm{g}z_0\vartheta}\, dv_0.$$

Для другой точки $P(x,y,z)$ с окрестностью dv это число, подобным же образом, равно

$$nA\, e^{-m\mathrm{g}z\vartheta}\, dv;$$

если $dv = dv_0$, то отношение этих чисел (т. е. относительная плотность газа в точках P и P_0) равно

$$e^{-mg\vartheta(z-z_0)};$$

если положить, как мы это делали выше, $\vartheta = \frac{1}{kT}$, то мы получаем для относительной плотности газа известную «барометрическую» формулу

$$e^{-\frac{mg}{kT}(z-z_0)},$$

которая выводится в физике из совсем других соображений.

Очевидно, что формула (77) (в случае $m_i = m$) приводит нас к тому же самому выражению для относительной упругости газа.

Часть VII

Построение основ термодинамики.

§ 30. Внешние параметры и средние значения внешних сил.

Во всем рассмотренном до сих пор мы не исключали того случая, когда энергии молекул данной физической системы, кроме динамических координат этих молекул, зависят еще от известного числа параметров, физически характеризующих собой положение или состояние внешних тел, действующих на изучаемую систему. Так, в предыдущем параграфе величина g характеризовала собой поле тяготения и естественным образом входила во все получаемые формулы. В других случаях в качестве таких параметров могут фигурировать, например, координаты каких-либо притягивающих или отталкивающих центров. Такого рода параметры мы во всем дальнейшем будем называть в н е ш н и м и п а р а м е т р а м и. С математической стороны внешний параметр характеризуется тем, что величина его в выражении энергий всех молекул имеет одно и то же значение.

Однако, во всем, что мы рассматривали до сих пор, мы в каждом случае полагали все внешние параметры сохраняющими некоторые постоянные значения; теперь, напротив, нашей целью будет изучение того, что происходит при изменении значений внешних параметров. Прежде всего заметим, что подобно энергиям e_i отдельных молекул и полная энергия $E = \Sigma e_i$ изучаемой системы есть функция внешних параметров, которые мы в общем случае будем обозначать через $\lambda_1, \ldots, \lambda_r$. При изменении значений этих параметров (изменение напряжения поля, смещение притягивающих или отталкивающих центров и т. п.) энергия системы, вообще говоря, меняется, т. е. точка, изображающая систему в ее фазовом пространстве, переходит с одной поверхности постоянной энергии на другую. Это изменение происходит, конечно, за счет осуществляемой при изменении параметров работы воздействующих на систему внешних сил.

Условимся называть действующей на данную молекулу «вдоль» параметра λ_s (обобщенной) внешней силой величину $\dfrac{\partial e_i}{\partial \lambda_s}$; подобным же образом будем называть (обобщенной) внешней силой вдоль параметра λ_s , действующей на всю изучаемую систему в целом, величину

$$X_s = \frac{\partial E}{\partial \lambda_s} = \sum_i \frac{\partial e_i}{\partial \lambda_s}.$$

Величина X_s кроме параметров $\lambda_1, \ldots, \lambda_r$, зависит, разумеется, от всех динамических переменных данной системы, т. е. от положения точки, изображающей эту систему в ее фазовом пространстве; в частности, для различных точек одной и той же поверхности постоянной энергии величина X_s может иметь весьма различные значения; с точки зрения нашей теории, это есть, таким образом, фазовая функция или, в вероятностной терминологии, случайная величина. Мы можем поэтому естественно поставить вопрос о среднем значении $\overline{X}_s$ этой величины для данного значения E , т. е. для данной поверхности постоянной энергии.

Согласно формуле (48) гл. V мы имеем:

$$\overline{\frac{\partial e_i}{\partial \lambda_s}} = \int\limits_{\gamma_i} \frac{\partial e_i}{\partial \lambda_s} \frac{e^{-\vartheta e_i}}{\varphi_i(\vartheta)}\, dv_i + O\left(\frac{1}{n}\right),$$

где γ_i , φ_i и dv_i соответственно означают фазовое пространство, ведущую функцию и элемент объема фазового пространства выбранной молекулы; величина ϑ определяется при этом по данному значению полной энергии E с помощью обычных соотношений.

Но так как

$$\varphi_i(\vartheta) = \int\limits_{\gamma_i} e^{-\vartheta e_i}\, dv_i,$$

то

$$\int\limits_{\gamma_i} \frac{\partial e_i}{\partial \lambda_s} \frac{e^{-\vartheta e_i}}{\varphi_i(\vartheta)}\, dv_i = -\frac{1}{\vartheta} \frac{\partial \ln \varphi_i}{\partial \lambda_s},$$

следовательно,

$$\overline{\frac{\partial e_i}{\partial \lambda_s}} \approx -\frac{1}{\vartheta}\frac{\partial \ln \varphi_i}{\partial \lambda_s},$$

откуда приближенно

$$\overline{X}_s = \overline{\frac{\partial E}{\partial \lambda_s}} = \sum_i \overline{\frac{\partial e_i}{\partial \lambda_s}} = -\frac{1}{\vartheta}\sum_i \frac{\partial \ln \varphi_i}{\partial \lambda_s} = -\frac{1}{\vartheta}\frac{\partial \ln \Phi}{\partial \lambda_s}, \tag{79}$$

где $\Phi = \Phi(\vartheta)$ ведущая функция данной системы, которая в рассматриваемом случае зависит, разумеется, кроме ϑ еще и от всех внешних параметров; таково исключительно простое выражение искомого среднего значения.

Элементарной работой, совершаемой внешними силами над изучаемой системой при изменениях $d\lambda_1, \ldots, d\lambda_r$ внешних параметров, мы, как обычно, будем называть выражение

$$\delta A = \sum_{s=1}^{r} X_s \, d\lambda_s;$$

подобно величинам X_s , δA есть некоторая фазовая функция (случайная величина). Мы можем теперь легко определить ее среднее значение при данном значении E полной энергии системы:

$$\overline{\delta A} = \sum_{s=1}^{r} \overline{X}_s \, d\lambda_s = \frac{1}{\vartheta}\sum_{s=1}^{r} \frac{\partial \ln \Phi}{\partial \lambda_s} \, d\lambda_s. \tag{80}$$

Важно заметить, что сумма, стоящая в правой части этого соотношения не является полным дифференциалом функции Φ , так как эта функция кроме внешних параметров зависит еще и от параметра ϑ .

§ 31. Объем газа как внешний параметр.

При изучении газов одним из важнейших внешних параметров является объем; предполагая более или менее определенной форму заключающего газ сосуда, мы обычно можем принять этот объем как функцию одного или небольшого числа параметров; представим себе наиболее простой случай, когда газ заключен в цилиндрический сосуд, закрытый сверху подвижным поршнем; здесь объем V газа полностью определяет собой форму сосуда; если поэтому единственной воздействующей на газ силой является реакция стенок сосуда, то функция $U(x_i, y_i, z_i)$, выражающая собой потенциальную энергию молекулы в точке (x_i, y_i, z_i) (эту энергию мы, как обычно, принимаем равной нулю внутри сосуда и обращающейся в бесконечность вне его), однозначно определяется величиной V , так что мы, действительно, имеем полное основание рассматривать величину V как внешний параметр нашей системы. Найдем теперь, ограничиваясь случаем одноатомного идеального газа, среднее значение силы, действующей вдоль этого параметра.

Согласно формуле (54) (стр. 60) в нашем случае

$$\Phi(\vartheta) = (2\pi)^{3n/2}\left\{\prod_{i=1}^{n} m_i^{3/2}\right\}\vartheta^{-3n/2}V^n;$$

а согласно формуле (79) предыдущего параграфа искомое среднее значение равно

$$\overline{X}_V = -\frac{1}{\vartheta}\frac{\partial \ln \Phi}{\partial V} = -\frac{1}{\vartheta}\frac{n}{V};$$

с точностью до знака это выражение, как мы видели в предыдущей главе, совпадает с упругостью p нашего газа. Таким образом, мы можем рассматривать упругость газа, как среднее значение силы воздействия этого газа на внешние тела вдоль параметра V . В частности, среднее значение элементарной работы, совершаемой газом над внешними телами при изменении dV его объема, согласно определению элементарной работы, равно

$$-\overline{\delta A} = p \, dV.$$

§ 32. Второй закон термодинамики.

Термодинамика в своих основных чертах строится на базе двух фундаментальных законов; всякая теория, претендующая на то, чтобы стать основанием термодинамики, должна поэтому показать, что эти два фундаментальных закона являются следствиями ее принципов; но этим доказательством, с другой стороны, можно и ограничиться, так как в основном все дальнейшие положения термодинамики являются уже простыми логическими выводами из этих двух законов.

Из двух основных законов термодинамики первый есть закон сохранение энергии; ясно, что этот закон при нашем построении теории в доказательстве не нуждается, ибо в механике он является просто математическим фактом (энергия есть интеграл уравнений движения); любая механическая концепция тепловых процессов поэтому уже включает в себя этот закон как первичный постулат.

Совершенно иначе обстоит дело, конечно, со вторым законом, который в рамках нашей теории является теоремой, подлежащей доказательству. Этому доказательству и будет посвящен настоящий параграф.

В обычном (не статистическом) изложении термодинамики состояние физической системы, как правило, описывается заданием значений внешних параметров и температуры системы. Так как мы имеем основание предполагать, что параметр ϑ однозначно связан с температурой, и так как задание величины параметра ϑ равносильно заданию полной энергии E системы, то в терминах нашей теории это означает, что при таком изложении состояние системы считается полностью заданным, если сверх значений внешних параметров указана та поверхность постоянной энергии, на которой расположена изображающая нашу систему точка фазового пространства. Таким образом, в классическом изложении состояния, соответствующие различным точкам одной и той же поверхности постоянной энергии, не различаются между собой. В связи с этим условимся во всем дальнейшем называть т е р м о д и н а м и ч е с к о й ф у н к ц и е й данной системы всякую величину, значение которой однозначно определяется заданием значений параметров $\vartheta, \lambda_1, \ldots, \lambda_r$. В предыдущем мы неоднократно имели уже дело с такими термодинамическими функциями. Примерами могут служить: ведущая функция $\Phi(\vartheta)$; полная энергия системы

$$E = -\frac{\partial \ln \Phi}{\partial \vartheta}$$

(мы пишем частную производную, чтобы подчеркнуть, что значения внешних параметров $\lambda_1, \ldots, \lambda_r$ при дифференцировании должны оставаться неизменными); наконец, средние значения действующих на систему внешних сил

$$\overline{X}_s = \frac{1}{\vartheta} \frac{\partial \ln \Phi(\vartheta)}{\partial \lambda_s} \quad (1 \leqslant s \leqslant r)$$

и вообще среднее значение любой фазовой функции, взятое по некоторой поверхности постоянной энергии. Очевидно, что всякая термодинамическая функция есть вместе с тем и фазовая функция, и притом такая, которая остается постоянной на каждой поверхности постоянной энергии; обратно, фазовая функция может считаться термодинамической функцией, если она постоянна на каждой поверхности постоянной энергии.

Пусть теперь рассматриваемая нами система из некоторого (понимаемого в только что описанном смысле классической термодинамики) состояния $Z_1(\vartheta, \lambda_1, \ldots, \lambda_r)$ перешла в другое, «бесконечно близкое» состояние $Z_2(\vartheta + d\vartheta, \lambda_1 + d\lambda_1, \ldots, \lambda_r + d\lambda_r)$). Работа, совершаемая при этом системой над внешними телами, равна

$$-\delta A = \sum_{s=1}^{r} -X_s \, d\lambda_s = -\sum_{s=1}^{r} \frac{\partial E}{\partial \lambda_s} \, d\lambda_s;$$

при этом необходимо иметь в виду, что обобщенные силы X_s являются фазовыми, но не термодинамическими функциями, т. е. зависят от всей совокупности фазовых координат системы (и, кроме того, конечно, от внешних параметров); заданием состояний Z_1 и Z_2 эти силы (а следовательно, и работа $-\delta A$) отнюдь не определяются однозначно; это обусловлено тем, что одному и тому же термодинамическому состоянию соответствует бесчисленное множество состояний, понимаемых в смысле статистической механики (целая поверхность постоянной энергии в фазовом пространстве системы); при этом, с точки зрения статистической механики, работа $-\delta A$, действительно, вовсе не определяется однозначно термодинамическими характеристиками начального и конечного состояний, а напротив, может быть весьма различной в зависимости от того, какие из совместимых с этими характеристиками положений занимает изображающая систему точка в своем фазовом пространстве в начальный и конечный моменты. Уже по этой причине мы не можем отождествить величины $-\delta A$ с элементарной работой, как ее понимает физическая термодинамика.

Но такое положение вещей, как мы видели уже неоднократно, не только не является исключительным, но, напротив, типично для нашей теории; при любом построении моста между статистической механикой и какой угодно физической теорией роль физических величин принимают на себя не сами фазовые функции, а их средние значения при данной термодинамической (или вообще физической) характеристике состояния системы.

Так и здесь: эквивалентом той элементарной работы, о которой говорит классическая термодинамика, в статистической теории служит не фазовая функция $-\delta A$, а ее среднее значение на данной поверхности постоянной энергии

$$-\overline{\delta A} = \sum_{s=1}^{r} -\overline{X}_s \, d\lambda_s = \frac{1}{\vartheta} \sum_{s=1}^{r} \frac{\partial \ln \Phi}{\partial \lambda_s} \, d\lambda_s,$$

которое, очевидно, является уже термодинамической функцией. Обозначая через dE изменение полной энергии системы, происходящее вследствие перехода системы из состояния Z_1 в состояние Z_2 мы имеем:

$$dE = \frac{\partial E}{\partial \vartheta} d\vartheta + \sum_{s=1}^{r} \frac{\partial E}{\partial \lambda_s} \, d\lambda_s;$$

это изменение определяется состояниями Z_1 и Z_2 однозначно, так как E есть термодинамическая функция, для каждого термодинамически описанного состояния получающая вполне определенное значение. Но

$$E = -\frac{\partial \ln \Phi}{\partial \vartheta},$$

и следовательно,

$$-\overline{\delta A} = \frac{1}{\vartheta} \sum_{s=1}^{r} \frac{\partial \ln \Phi}{\partial \lambda_s} \, d\lambda_s = \frac{1}{\vartheta} \left(d \ln \Phi - \frac{\partial \ln \Phi}{\partial \vartheta} \, d\vartheta \right) = \frac{1}{\vartheta} [d \ln \Phi + E \, d\vartheta].$$

Поэтому

$$\begin{aligned} \vartheta(dE - \overline{\delta A}) &= \vartheta \, \frac{\partial E}{\partial \vartheta} \, d\vartheta + \vartheta \sum_{s=1}^{r} \frac{\partial E}{\partial \lambda_s} \, d\lambda_s + d \ln \Phi + E \, d\vartheta = \\ &= \frac{\partial (\vartheta E)}{\partial \vartheta} \, d\vartheta + \sum_{s=1}^{r} \frac{\partial (\vartheta E)}{\partial \lambda_s} \, d\lambda_s + d \ln \Phi = d(\vartheta E + \ln \Phi). \end{aligned}$$

Мы убеждаемся таким образом, что величина

$$\vartheta(dE - \overline{\delta A})$$

есть полный дифференциал некоторой термодинамической функции. Этот результат уже содержит в себе второй закон термодинамики. В самом деле, в классическом изложении термодинамики величина dE складывается из произведенной внешними силами над системой работы $\overline{\delta A}$ и «количества теплоты» δQ , полученного системой за время данного элементарного изменения, причем величина δQ формально *определяется* именно как разность $dE - \overline{\delta A}$; само собой разумеется, что эта величина отнюдь не является полным дифференциалом какой-либо термодинамической функции. Однако, второй закон термодинамики (в классическом изложении) учит, что частное от деления δQ на абсолютную температуру T системы всегда является таким полным дифференциалом.

Наиболее удовлетворительная формулировка этого закона гласит: существуют такая функция ϑ от температуры и такая функция W от температуры и внешних параметров, что при любом элементарном изменении термодинамического состояния системы

$$\vartheta \, \delta Q = dW$$

(так что функция ϑ есть интегрирующий множитель элементарного приращения δQ ; существование такого интегрирующего множителя, зависящего только от температуры системы, и составляет собой в этой концепции содержание второго закона термодинамики). Но именно это мы и доказали, если считать параметр ϑ однозначно связанным с температурой системы; а такая статистическая интерпретация температуры, как мы уже видели, по многим соображениям представляется естественной.

Далее, в классической термодинамике абсолютная температура T данной системы *определяется* через постулируемый вторым законом интегрирующий множитель ϑ с помощью соотношения

$$\vartheta = \frac{1}{kT}, \tag{81}$$

где k постоянная Больцманна (целесообразность такого определения мы для отдельных частных случаев также уже видели раньше). Полагая

$$kW = k[E\vartheta + \ln \Phi(\vartheta)] = k\left(\ln \Phi(\vartheta) - \vartheta \frac{\partial \ln \Phi}{\partial \vartheta}\right) = S,$$

мы можем записать постулируемое вторым законом соотношение в виде

$$\frac{\delta Q}{T} = dS.$$

Термодинамическую функцию S обычно называют э н т р о п и е й данной системы. Приведенное рассуждение, полностью обосновывающее в нашей теории второй закон термодинамики, вместе с тем показывает целесообразность принятия соотношения (81) в качестве универсального постулата, относящегося к любым системам рассматриваемого нами типа.

П р и м е р: для идеального одноатомного газа (гл. V, стр. 59)

$$E = -\frac{\partial \ln \Phi}{\partial \vartheta} = \frac{3n}{2\vartheta}, \quad dE = -\frac{3n}{2\vartheta^2}\, d\vartheta, \quad -\overline{\delta A} = p\, dV = \frac{n}{\vartheta V}\, dV$$

(см. стр. 69), вследствие чего

$$\begin{aligned} \delta Q = dE - \overline{\delta A} = -\frac{3n}{2\vartheta^2}\, d\vartheta + \frac{n}{\vartheta V}\, dV = \frac{3kn}{2}\, dT + \frac{knT}{V}\, dV, \\ \frac{\delta Q}{T} = \frac{3kn}{2}\frac{dT}{T} + kn\frac{dV}{V} = d\left(\frac{3}{2}kn \ln T + kn \ln V\right) = dS, \end{aligned}$$

откуда

$$S = \frac{3}{2}\, kn \ln T + kn \ln V + C, \tag{82}$$

где C постоянная.

Как мы уже отмечали, в нашей книге мы не можем заниматься построением термодинамической теории; это может быть сделано и фактически делается на базе двух ее основных законов вне всякой зависимости от статистических концепций; наша же задача заканчивается установлением того, что сами основные законы являются необходимым выводом из этих концепций.

Однако, прежде чем закончить эту главу, мы должны остановиться еще на ряде вопросов принципиального характера, связанных, главным образом, с понятием энтропии. К этому мы теперь и переходим.

§ 33. Свойства энтропии.

Понятие энтропии есть одно из важнейших физических понятий как в практическом, так и в принципиальном смысле; лишь немногие другие понятия могут конкурировать с ним по обилию попыток выяснить и осветить его принципиально теоретическое, а иногда и натурфилософское значение. В частности, многие из этих попыток стоят в тесной связи со статистической концепцией тепловых процессов, а иногда и прямо базируются на этих концепциях. Наша задача здесь может состоять, естественно, только в том, чтобы рассмотреть, в какой мере вероятностное обоснование термодинамики действительно дает повод к таким, подчас весьма далеко идущим принципиальным утверждениям, связанным с понятием энтропии.

Во всем предыдущем мы определяли величину ϑ как единственный корень уравнения

$$\frac{d \ln \Phi(\alpha)}{d\alpha} + E = 0;$$

как мы видели в гл. IV (стр. 47), ϑ есть вследствие этого то значение переменной α, при котором функция

$$e^{E\alpha}\,\Phi(\alpha)$$

а следовательно, и ее логарифм

$$E\alpha + \ln \Phi(\alpha), \tag{83}$$

имеет свой единственный минимум. Но величина

$$E\vartheta + \ln \Phi(\vartheta)$$

в силу данного в предыдущем параграфе определения с точностью до постоянного множителя равна энтропии системы. Мы видим, таким образом, что энтропия (с точностью до постоянного множителя) может быть определена как минимальное значение функции (83), причем соответствующее значение аргумента есть ϑ. Это замечание позволяет непосредственно установить одно весьма важное свойство энтропии.

Пусть мы имеем две системы; будем отличать соответственно индексами 1 и 2 величины, к ним относящиеся; без индексов мы будем писать величины, относящиеся к суммарной системе, получаемой соединением двух данных (приведением их в тепловое взаимодействие).

Так как $E = E_1 + E_2$ и

$$\Phi(\alpha) = \Phi_1(\alpha)\,\Phi_2(\alpha),$$

то

$$E\alpha + \ln \Phi(\alpha) = E_1\alpha + \ln \Phi_1(\alpha) + E_2\alpha + \ln \Phi_2(\alpha),$$

вследствие чего

$$S = k[E\vartheta + \ln \Phi(\vartheta)] = k[E_1\vartheta + \ln \Phi_1(\vartheta)] + k[E_2\vartheta + \ln \Phi_2(\vartheta)].$$

Так как функции $E_1\alpha + \ln \Phi_1(\alpha)$ и $E_2\alpha + \ln \Phi_2(\alpha)$ имеют свои минимальные значения соответственно при $\alpha = \vartheta_1$ и $\alpha = \vartheta_2$, то мы получаем:

$$S \geqslant k[E_1\vartheta_1 + \ln \Phi_1(\vartheta_1)] + k[E_2\vartheta_2 + \ln \Phi_2(\vartheta_2)] = S_1 + S_2.$$

Это означает, что энтропия системы, полученной в результате теплового взаимодействия двух дотоле изолированных систем, всегда не меньше, чем сумма энтропий составляющих систем; при этом, очевидно, равенство наступает в том, и только в том случае, когда составляющие системы до своего соединения имели одинаковые температуры.

Стоит отметить, что из этого только что доказанного нами предложения подчас без достаточных оснований делаются далеко идущие выводы, да и самому предложению даются формулировки расплывчатые и в своей неотчетливости явно преувеличенные. Так, говорится о том, что в результате теплового взаимодействия тел запас энтропии во вселенной должен непрестанно увеличиваться. Говорится и так, что энтропия системы, «предоставленной самой себе», должна увеличиваться непрестанно; при этом иногда, считаясь с вероятностным обоснованием термодинамики, этому утверждению стремятся придать не безусловный, аподиктический, а вероятностный, статистический характер (энтропия «с подавляющей вероятностью» увеличивается); эта последняя формулировка непригодна уже потому, что энтропия, как мы видели, для изолированной системы является термодинамической, а не фазовой функцией, т. е. вовсе не может считаться случайной величиной; если E и все λ_s остаются неизменными, то и энтропия не изменяет своего значения; меняя же надлежащим образом эти аргументы, мы можем по произволу заставить энтропию увеличиваться или уменьшаться. Правда, некоторые авторы [15]) пытаются расширить определение энтропии, понимая ее как фазовую функцию, могущую, следовательно, при одних и тех же значениях термодинамических переменных принимать различные значения в зависимости от фазы; при этом стремятся доказать, что так понимаемая энтропия (при неизменных значениях E и λ_s) должна с подавляющей вероятностью возрастать; однако, не говоря уже о том, что такое доказательство до сих пор никому не удалось и вряд ли может удаться, совершенно не видно,

[15]) См., например, B o r e l, Mécanique statistique classique, Paris, 1925.

какое значение могло бы иметь для термодинамики это ad hoc придуманное расширение понятия энтропии.

К значительно более разумным постановкам вопросов, а иногда и выводам, мы приходим, если станем рассматривать данную систему не как изолированную, а как составную часть другой, более широкой системы. Допустим сперва, что эта более широкая система (все относящиеся к ней величины мы будем отмечать знаком $*$) является термостатом (гл. V, § 25), т. е. что данная система представляет собой лишь ничтожно малую ее часть. В этом случае энергия E данной системы уже не определяется однозначно значениями параметров ϑ, λ_s (здесь $\vartheta = \vartheta^*$, ибо данная система, находясь в тепловом контакте с термостатом, имеет с ним одинаковую температуру), но является случайной величиной, закон распределения которой приближенно дается (гл. V, § 20) плотностью

$$\frac{\Omega(E)\, e^{-\vartheta E}}{\Phi(\vartheta)}.$$

Соотношение $E = -\dfrac{\partial \ln \Phi}{\partial \vartheta}$ здесь уже не может конечно иметь места (налево мы имеем случайную величину, направо — достоверно известную, так как $\vartheta = \vartheta^*$ определяется температурой термостата). Следовательно, величина E уже не может здесь играть прежней роли в отношении ко второму закону термодинамики.

Однако, среднее значение величины E, равное

$$\overline{E} = \int \frac{E\, \Omega(E)\, e^{-\vartheta E}}{\Phi(\vartheta)}\, dE = -\frac{\partial \ln \Phi}{\partial \vartheta},$$

связано здесь с ϑ так, как E в случае изолированной системы; поэтому, называя в этом случае энтропией нашей системы выражение

$$\overline{S} = k\,[\overline{E}\,\vartheta + \ln \Phi(\vartheta)], \tag{84}$$

мы имеем дело уже с термодинамической функцией, для которой справедливы все рассуждения, приведенные в предыдущем параграфе; в частности, доказательство второго закона термодинамики сохраняет полную силу.

С формулой (84) связан простой вывод одного из важнейших термодинамических неравенств. Представим себе, что данная система, характеризуемая числами E_1, ϑ_1, S_1, вступает в тепловое взаимодействие с другой системой, характеризуемой числами E_2, ϑ_2, S_2, которую не обязательно мыслить себе как термостат; пусть числа $E = E_1 + E_2$, ϑ, S характеризуют полученную суммарную систему. Так как функция $E_1\alpha + \ln \Phi_1(\alpha)$ имеет, как мы знаем, наименьшее значение при $\alpha = \vartheta_1$, то

$$S_1 = k\,[E_1\vartheta_1 + \ln \Phi_1(\vartheta_1)] \leqslant k\,[E_1\vartheta + \ln \Phi_1(\vartheta)];$$

с другой стороны, формула (84) дает:

$$\overline{S}_1 = k\,[\overline{E}_1\vartheta + \ln \Phi_1(\vartheta)],$$

где $\overline{E}_1$ среднее значение энергии данной системы после соединения, а $\overline{S}_1$ ее энтропия после соединения. Отсюда

$$\overline{S}_1 - S_1 \geqslant k\vartheta(\overline{E}_1 - E_1),$$

где в силу приближенной формулы (51) (стр. 58)

$$\overline{E}_1 \approx -\frac{d \ln \Phi_1}{d\vartheta}, \quad E_1 = -\frac{d \ln \Phi_1}{d\vartheta_1}.$$

Если $\vartheta_1 \leqslant \vartheta \leqslant \vartheta_2$, то $E_1 \geqslant \overline{E}_1$, так как функция $\dfrac{d \ln \Phi_1}{d\alpha}$ неубывающая; поэтому

$$\vartheta(\overline{E}_1 - E_1) \geqslant \vartheta_2(\overline{E}_1 - E_1);$$

но это же соотношение имеет место и при $\vartheta_1 \geqslant \vartheta \geqslant \vartheta_2$, так как в этом случае $E_1 \leqslant \overline{E}_1$; таким образом, во всех случаях мы имеем:

$$\overline{S}_1 - S_1 \geqslant k\vartheta_2(\overline{E}_1 - E_1) = \frac{\overline{E}_1 - E_1}{T_2}.$$

т. е. прирост энтропии системы в результате теплового взаимодействия с любой другой системой не может быть меньше, чем средний прирост энергии данной системы, разделенный на абсолютную температуру второй системы.

Можно, конечно, расширяя понятие энтропии, положить для любого состояния нашей системы

$$S = k\,[E\vartheta + \ln\Phi(\vartheta)];$$

в этом случае энтропия сама становится случайной величиной; второй закон термодинамики теряет при этом смысл; однако, он сохраняет силу для среднего значения $\overline{S}$ так определяемой энтропии, совпадающего, очевидно, с выражением (84).

Закон распределения данной системы в ее фазовом пространстве в этом случае дается плотностью

$$q = \frac{e^{-E\vartheta}}{\Phi(\vartheta)} = e^{-S/k},$$

откуда

$$S = -k\ln q.$$

В этом именно смысле говорят часто о том, что «энтропия системы в том или другом ее состоянии пропорциональна логарифму вероятности этого состояния» (постулат Больцманна). Это утверждение, совершенно лишенное смысла в случае изолированной системы, может, как мы видим, получить некоторое значение для системы, погруженной в термостат, однако лишь при условии мало оправданного и в значительной степени ad hoc проведенного расширения самого понятия энтропии (не надо забывать, что колыбелью и основной сферой применения этого понятия является второй закон термодинамики, который при этом расширении лишается всякого смысла). Все существующие попытки обоснования этого постулата в общем виде должны быть признаны скоплениями логических и математических ошибок и смешения расплывчато определяемых понятий [16]). В наиболее серьезных руководствах (см. F o w l e r, Statistical Mechanics) авторы открыто отказываются от этого постулата, указывая, что он не только недоказуем, но и лишен всякого содержания, если мы хотим держаться актуального для термодинамики определения основных понятий.

Можно, однако, получить в указанном направлении и некоторые более разумные и не лишенные интереса результаты. Пусть мы имеем две изолированные системы; будем, как обычно, отмечать относящиеся к ним величины соответственно индексами 1 и 2, а без индекса писать величины, относящиеся к суммарной системе, получаемой после приведения двух данных систем в тепловое взаимодействие.

Полная энергия E суммарной системы может различным образом распределяться между составляющими системами, если они находятся в тепловом взаимодействии; вероятности различных распределений нами были подробно исследованы в § 22 гл. V. Обозначим через $p(E_1)\,dE_1$ вероятность того, что энергия первой системы заключена между E_1 и $E_1 + dE_1$.

Мы знаем, что сумма $S_1 + S_2$ энтропий двух изолированных систем никогда не превышает энтропии S суммарной системы, так что

$$S - (S_1 + S_2) \geqslant 0.$$

Можно показать, что этот избыток, с точностью до некоторого постоянного слагаемого, пропорционален логарифму величины $p(E_1)$. Смысл этого утверждения заключается в следующем. Пусть две данные системы находятся в состоянии теплового взаимодействия, образуя таким образом вместе одну систему с энергией E и энтропией S . В известный момент времени мы эти системы разъединяем, получая две изолированные системы с энергиями E_1 и E_2 $(E_1 + E_2 = E)$ и энтропиями S_1 и S_2 $(S_1 + S_2 \leqslant S)$; при этом E_1 , например, мы должны рассматривать как случайную величину (значение энергии первой системы в момент разделения), закон распределения которой нам хорошо известен из гл. IV и V; плотность этого закона мы обозначаем через $p(E_1)$. Наше утверждение состоит в том, что величины $S - (S_1 + S_2)$ и $\ln p(E_1)$ линейно связаны между собой.

Для доказательства заметим, что согласно формуле (27) гл. IV

$$p(E_1) = \frac{\Omega_1(E_1)\,\Omega_2(E_2)}{\Omega(E)}.$$

[16]) См. «доказательство» Планка в его книге «Thermodynamik» и соответствующую критику Фаулера (Statistical Mechanics, Cambridge, 1936).

С другой стороны, в силу формулы (42) гл. V приближенно

$$\Omega(E)=\frac{e^{E\vartheta}\,\Phi(\vartheta)}{\sqrt{2\pi B}}=\frac{e^{S/k}}{\sqrt{2\pi B}},$$

и аналогично

$$\Omega_1(E_1)=\frac{e^{S_1/k}}{\sqrt{2\pi B_1}},\quad \Omega_2(E_2)=\frac{e^{S_2/k}}{\sqrt{2\pi B_2}},$$

где

$$B=\left(\frac{d^2\ln\Phi(\alpha)}{d\alpha^2}\right)_{\alpha=\vartheta},\quad B_1=\left(\frac{d^2\ln\Phi_1(\alpha)}{d\alpha^2}\right)_{\alpha=\vartheta_1},\quad B_2=\left(\frac{d^2\ln\Phi_2(\alpha)}{d\alpha^2}\right)_{\alpha=\vartheta_2}.$$

Это дает приближенное соотношение:

$$\ln p(E_1)=-\frac{1}{k}[S-(S_1+S_2)]+\frac{1}{2}\ln\frac{2\pi B}{B_1B_2}. \tag{85}$$

Здесь второе слагаемое правой части еще не может рассматриваться как постоянная (точнее: не зависящая от случая) величина, так как B_1 и B_2 зависят соответственно от ϑ_1 и ϑ_2, т. е., в конечном счете, от случайной величины E_1. Однако, легко убедиться в том, что если E_1 не слишком сильно уклоняется от своего среднего значения $\overline{E}_1$ (для которого $\vartheta_1=\vartheta$), то B_1 и B_2 весьма близки соответственно к выражениям

$$\left(\frac{d^2\ln\Phi_1(\alpha)}{d\alpha^2}\right)_{\alpha=\vartheta},\quad \left(\frac{d^2\ln\Phi_2(\alpha)}{d\alpha^2}\right)_{\alpha=\vartheta},$$

которые мы соответственно обозначим через B_1' и B_2' и которые уже не содержат в себе никакого случайного элемента. Предоставляя читателю детали этого расчета, мы здесь ограничимся только указанием его основного плана.

В силу основного закона композиции ведущих функций логарифмы этих функций, а также и производные различных порядков от этих логарифмов, для систем с большим числом n молекул являются бесконечно большими порядка n. В частности, именно такими бесконечно большими мы должны считать величины E_1, E_2, B_1, B_2, B_1', B_2'; по этой же причине при малых уклонениях $\vartheta_1-\vartheta$, $\vartheta_2-\vartheta$ разности B_1-B_1' и B_2-B_2' имеют порядок $n(\vartheta_1-\vartheta)$ и $n(\vartheta_2-\vartheta)$, а значит, отношения B_1'/B_1 и B_2'/B_2 отличаются от единицы соответственно на величины порядка $\vartheta_1-\vartheta$ и $\vartheta_2-\vartheta$. С другой стороны,

$$E_1=-\left(\frac{d\ln\Phi_1(\alpha)}{d\alpha}\right)_{\alpha=\vartheta_1},$$

и приближенно

$$\overline{E}_1=-\left(\frac{d\ln\Phi_1(\alpha)}{d\alpha}\right)_{\alpha=\vartheta}$$

(в силу формулы (51) гл. V), так что

$$E_1-\overline{E}_1=-\left(\frac{d^2\ln\Phi_1(\alpha)}{d\alpha^2}\right)_{\alpha=\vartheta}(\vartheta_1-\vartheta)+O[n(\vartheta_1-\vartheta)^2]=-B_1'(\vartheta_1-\vartheta)+O[n(\vartheta_1-\vartheta)^2];$$

отсюда легко заключить, что при

$$E_1-\overline{E}_1=o(n)$$

разность $\vartheta_1-\vartheta$ есть бесконечно малая порядка

$$\frac{E_1-\overline{E}_1}{n};$$

следовательно,

$$\frac{B_1'}{B_1}=1+O\left(\frac{E_1-\overline{E}_1}{n}\right),\quad \frac{B_2'}{B_2}=1+O\left(\frac{E_2-\overline{E}_2}{n}\right),$$

или

$$\ln B_1'-\ln B_1=O\left(\frac{E_1-\overline{E}_1}{n}\right),\quad \ln B_2'-\ln B_2=O\left(\frac{E_2-\overline{E}_2}{n}\right),$$

если, как мы предположили, отклонение величины E_1 от ее среднего значения $\overline{E}_1$ бесконечно мало сравнительно с n (а это, как мы узнаем далее, имеет место с подавляющей вероятностью, так как среднее квадратическое отклонение величины E_1, имеет порядок $n^{1/2}$), то полученные оценки позволяют нам заменить в формуле (85) величины B_1 и B_2 соответственно величинами B_1' и B_2' и получить таким образом приближенное соотношение

$$\ln p(E_1) \approx \frac{1}{k}(S_1 + S_2 - S) + \frac{1}{2} \ln \frac{2\pi B}{B_1' B_2'},$$

которым и доказывается наше утверждение.

§ 34. Другие термодинамические функции.

Прежде чем закончить эту главу, мы рассмотрим еще, как выражаются в терминах нашей теории некоторые другие важнейшие термодинамические функции.

1. Т е р м о д и н а м и ч е с к и й п о т е н ц и а л, или х а р а к т е р и с т и ч е с к а я ф у н к ц и я П л а н к а,

$$\Psi(\vartheta, \lambda_s) = \ln \Phi(\vartheta)$$

удобен тем, что через него очень просто выражаются почти все важнейшие термодинамические функции системы. Так, очевидно,

$$E = -\frac{\partial \Psi}{\partial \vartheta}, \quad S = k\left(\Psi - \vartheta \frac{\partial \Psi}{\partial \vartheta}\right),$$
$$\overline{X}_s = -\frac{1}{\vartheta}\frac{\partial \Psi}{\partial \lambda_s} \quad (s = 1, 2, \ldots, r)$$

и т. д.

2. Т е п л о е м к о с т и. Пусть температура и внешние параметры данной системы одновременно подвергаются некоторому элементарному изменению. Тогда мы называем т е п л о е м к о с т ь ю системы, соответствующей данному изменению внешних параметров, величину

$$C = \frac{\delta Q}{dT} = \frac{dE}{dT} - \frac{\overline{\delta A}}{dT},$$

где $\overline{\delta A}$ среднее значение элементарной работы, о которой говорилось в § 30. Само собой разумеется, что величина эта получает различные значения при различных изменениях параметров λ_s.

В частном случае, когда все параметры λ_s остаются неизменными $(d\lambda_s = 0)$,

$$C = \frac{\partial E}{\partial T} = \frac{\dfrac{\partial E}{\partial \vartheta}\, d\vartheta}{d\left(\dfrac{1}{k\vartheta}\right)} = -k\vartheta^2 \frac{\partial E}{\partial \vartheta} = k\vartheta^2 \frac{\partial^2 \ln \Phi}{\partial \vartheta^2} = k\vartheta^2 B.$$

Рассмотрим особо случай одноатомного идеального газа, заключенного внутри сосуда и не подверженного действию никаких других внешних сил, кроме реакций стенок сосуда. Единственным внешним параметром в этом случае является объем газа V. Так как (см. стр. 60) $B = \frac{3n}{2\vartheta^2}$, то соответствующая постоянному объему теплоемкость

$$C_V = \frac{3}{2} kn; \tag{86}$$

она не зависит не только от объема и температуры, но даже и от природы данного газа.

В физике играет важную роль также теплоемкость газа, вычисленная в предположении постоянной упругости

$$p = nkT/V = \text{const},$$

т. е.

$$dT = \frac{p}{nk}\, dV. \tag{87}$$

Эту теплоемкость проще всего вычислить, замечая, что энтропия идеального одноатомного газа [(82), стр. 79]

$$S = k[E\vartheta + \ln\Phi(\vartheta)] = kn\ln V + \frac{3}{2}kn\ln T + \text{const}.$$

Так как согласно второму закону термодинамики

$$\delta Q/T = dS,$$

то при любых изменениях V и T теплоемкость газа

$$C = T\frac{dS}{dT} = knT\frac{dV}{V\,dT} + \frac{3}{2}\,kn$$

(откуда, в частности, при $dV = 0$ мы снова получаем соотношение (86)). В рассматриваемом нами случае постоянной упругости изменения dT связаны соотношением (87), вследствие чего мы получаем (учитывая еще, что $nkT/V = p$): $C_p = \dfrac{5}{2}\,kn$.

Таким образом, C_p/C_V есть «мировая постоянная», значение которой одно и то же для любой массы любого одноатомного газа при любых условиях; это значение было многократно проверено на опыте и в общем находит себе подтверждение; имеющиеся отклонения в большинстве случаев получают удовлетворительное физическое объяснение, базирующееся, главным образом, на отклонениях свойств реальных газов от свойств идеального газа.

Часть VIII

Дисперсии и законы распределения сумматорных функций.

§ 35. О межмолекулярной корреляции.

Представим себе изолированную систему, состоящую из большого числа n молекул, и выберем две любые из этих молекул. Пусть $\varphi(P)$ фазовая функция нашей системы, зависящая только от динамических координат первой выбранной молекулы, а $\psi(P)$ функция, зависящая только от динамических координат второй молекулы. Тогда функции $\varphi(P)$ и $\psi(P)$, рассматриваемые как случайные величины, не будут независимыми, так как неизменность полной энергии E системы известным образом связывает между собой динамические координаты двух выбранных нами молекул. Можно, конечно, ожидать, что ввиду большого числа молекул эта стохастическая зависимость между величинами $\varphi(P)$ и $\psi(P)$ окажется весьма слабой. В частности, мы можем до всяких вычислений предвидеть, что коэффициент корреляции этих двух величин окажется ничтожно малым. Это и действительно так, как мы скоро убедимся; однако, во многих вопросах (в частности, при вычислении дисперсий сумматорных функций) такие коэффициенты корреляции приходится суммировать в очень большом числе, вследствие чего получаемые суммы часто оказываются даже бесконечно большими, порядок которых не позволяет пренебрегать ими [17]). Вот почему необходимо уметь найти хотя бы приближенные выражения для таких межмолекулярных коэффициентов корреляции. Этому вопросу мы и посвящаем настоящий параграф.

Разумеется, для получения асимптотических формул мы должны наложить известные ограничения как на структурные функции $\omega_1(x)$ и $\omega_2(x)$ выбранных нами двух молекул, так и на самые функции $\varphi(P)$ и $\psi(P)$; дело в том, что мы, как обычно, ищем асимптотические формулы в предположении, что число молекул n и полная энергия E данной системы безгранично возрастают; до всяких расчетов ясно, что слишком быстрый рост той или другой из четырех упомянутых функций мог бы нарушить получающиеся для них асимптотические соотношения общего характера.

Для наших целей достаточно предположить, что каждая из четырех упомянутых функций при больших значениях x остается меньше Cx^r, где x соответствующее данному аргументу значение энергии (первой или второй молекулы), а C и r положительные постоянные. Во всех конкретных задачах статистической механики это требование фактически выполняется. В дальнейшем мы будем пользоваться следующими обозначениями:

$\Omega(x)$ структурная функция данной системы,
$\Phi(a)$ ведущая " " "
$U(x)$ сопряженный закон " "

$$A(=E) = -\left(\frac{d\ln\Phi(\alpha)}{d\alpha}\right)_{\alpha=\vartheta}, \quad B = -\left(\frac{d^2\ln\Phi(\alpha)}{d\alpha^2}\right)_{\alpha=\vartheta}.$$

Те же буквы с верхними индексами 1, 2 и 12 будут означать те же величины, взятые соответственно для системы без первой молекулы, системы без второй молекулы и системы без обеих выбранных молекул, e_1, $\varphi_1(\alpha)$, $\omega_1(x)$, γ_1, dv_1 будут означать энергию, ведущую функцию, структурную функцию, фазовое пространство и элемент его для первой молекулы; те же буквы с индексом 2 — те же величины для второй молекулы, а с индексом 12 — для совокупности обеих молекул, причем, очевидно,

$$e_{12} = e_1 + e_2, \quad \varphi_{12}(\alpha) = \varphi_1(\alpha)\,\varphi_2(\alpha), \quad dv_{12} = dv_1\,dv_2,$$

и пространство γ_{12} есть прямое произведение пространств γ_1 и γ_2.

Коэффициент корреляции, связывающий функции φ и ψ, определяется формулой

$$R(\varphi,\psi) = \frac{\overline{(\varphi-\overline{\varphi})(\psi-\overline{\psi})}}{\sqrt{D\varphi\,D\psi}},$$

[17]) В особенности это относится к случаям, когда мы не довольствуемся определением порядка роста дисперсии, а хотим иметь ее асимптотическое выражение, как, например, при сравнении теоретически вычисленных флуктуаций с данными опыта.

где D символ дисперсии. Для числителя этого выражения мы в силу (26) гл. IV имеем следующую исходную формулу:

$$\overline{(\varphi-\overline{\varphi})(\psi-\overline{\psi})}=\int\limits_{\gamma_{12}}[\varphi(P)-\overline{\varphi}][\psi(P)-\overline{\psi}]\,\frac{\Omega^{(12)}(E-e_1-e_2)}{\Omega(E)}\,dv_{12},$$

откуда, выражая структурные функции через сопряженные законы распределения с помощью (34) гл. IV и полагая $\alpha=\vartheta$, имеем:

$$R(\varphi,\psi)=\frac{1}{\sqrt{D\varphi\,D\psi}}\int\limits_{\gamma_{12}}[\varphi(P)-\overline{\varphi}][\psi(P)-\overline{\psi}]\,\frac{e^{-\vartheta(e_1+e_2)}}{\varphi_1(\vartheta)\,\varphi_2(\vartheta)}\,L(e_1,e_2)\,dv_{12}, \tag{88}$$

где положено для краткости

$$L(e_1,e_2)=\frac{U^{(12)}(E-e_1-e_2)}{U(E)}.$$

Нашей целью является, как обычно, получение асимптотической формулы для $R(\varphi,\psi)$ в предположении, что $n\to\infty$; для этого мы начнем с нескольких предварительных замечаний.

Прежде всего, уже приближенная формула (39) гл. V показывает нам, что при $n\to\infty$ величина $L(e_1,e_2)$ остается ограниченной равномерно относительно любых значений e_1 и e_2; в самом деле, величина $U(E)$ асимптотически равна $2\pi B^{-1/2}$, т. е. является бесконечно малой в точности порядка $n^{-1/2}$, в то время как порядок малости величины $U^{(12)}(E-e_1-e_2)$ в силу той же формулы во всяком случае не ниже.

Далее, заметим, что если a, b, c, d любые постоянные, то при постоянных $k\geqslant 0$, $l\geqslant 0$ и при $n\to\infty$

$$\left.\begin{aligned} I_n=\int\limits_{e_1>\ln^2 n}[a\varphi(P)+b]^k[ce_1+d]^l\,e^{-\vartheta e_1}\,dv_1=O\left(n^{-g}\right),\\ \int\limits_{e_2>\ln^2 n}[a\psi(P)+b]^k[ce_2+d]^l\,e^{-\vartheta e_2}\,dv_2=O\left(n^{-g}\right),\end{aligned}\right\} \tag{89}$$

где g любое вещественное число. В самом деле, мы имеем, например, для первого из этих интегралов в силу предположенных нами свойств функций $\varphi(P)$ и $\omega(x)$:

$$\begin{aligned}|I_n|<C\int\limits_{e_1>\ln^2 n}e_1^{kr+l}\,e^{-\vartheta e_1}\,dv_1=C\int\limits_{\ln^2 n}^{\infty}x^{kr+l}\,e^{-\vartheta x}\omega_1(x)\,dx<\\ <C_1\int\limits_{\ln^2 n}^{\infty}x^{kr+l+r}\,e^{-\vartheta x}\,dx<C_1\int\limits_{\ln^2 n}^{\infty}e^{-\frac{\vartheta}{2}x}\,dx=O\left(n^{-g}\right),\end{aligned}$$

где C и C_1 положительные постоянные.

Перейдем теперь к выводу асимптотической формулы для величины $R(\varphi,\psi)$ и с этой целью применим к оценке величин $U^{(12)}(E-e_1-e_2)$ и $U(E)$ формулу (99) (Приложение, стр. 97), а также воспользуемся примечанием стр. 100. Мы получаем таким образом, что при $|e_1-\overline{e}_1|<\ln^2 n$, $|e_2-\overline{e}_2|<\ln^2 n$

$$U^{(12)}(E-e_1-e_2)=\frac{1}{\sqrt{2\pi B^{(12)}}}\,e^{-\frac{\omega^2}{2B}}+\frac{S_n+T_n w}{B^{5/2}}+O\left(\frac{1+|w|^3}{n^2}\right),$$

где для краткости положено

$$e_1+e_2-\overline{e}_1-\overline{e}_2=w;$$

с другой стороны,

$$U(E)=\frac{1}{\sqrt{2\pi B}}+S_nB^{-5/2}+O\left(n^{-2}\right).$$

Таким образом, в части γ'_{12} пространства γ_{12}, характеризуемой неравенствами $e_1 < \ln^2 n$, $e_2 < \ln^2 n$, мы имеем:

$$L(e_1, e_2) = \frac{\sqrt{\dfrac{B}{B^{(12)}}}\, e^{-\frac{w^2}{2B}} + \sqrt{2\pi}\,\dfrac{S_n + T_n w}{B^2} + O\left(\dfrac{1+|w|^3}{n^{3/2}}\right)}{1 + \sqrt{2\pi}\, S_n B^{-2} + O(n^{-3/2})} =$$
$$= \frac{\sqrt{\dfrac{B}{B^{(12)}}}\left(1 - \dfrac{w^2}{2B}\right) + \sqrt{2\pi}\, S_n B^{-2} + \sqrt{2\pi}\, T_n B^{-2} w + O\left(\dfrac{1+|w|^3}{n^{3/2}}\right)}{1 + \sqrt{2\pi}\, S_n B^{-2} + O(n^{-3/2})}. \tag{90}$$

Замечая, что

$$\sqrt{\frac{B}{B^{(12)}}} = 1 + \frac{b_1 + b_2}{2B} + O\left(n^{-2}\right),$$

и полагая для краткости

$$1 + \sqrt{2\pi} S_n B^{-2} = \Lambda,$$

мы находим:

$$L(e_1, e_2) = \frac{\Lambda + \dfrac{b_1 + b_2}{2B} + \sqrt{2\pi}\, T_n B^{-2} w - \dfrac{w^2}{2B} + O\left(\dfrac{1+|w|^3}{n^{3/2}}\right)}{\Lambda + O(n^{-3/2})} =$$
$$= 1 + \frac{b_1 + b_2}{2B} + \sqrt{2\pi}\, T_n B^{-2} w - \frac{w^2}{2B} + O\left(\frac{1+|w|^3}{n^{3/2}}\right).$$

Правая часть этого равенства имеет вид

$$-\frac{(e_1 - \overline{e}_1)(e_2 - \overline{e}_2)}{B} + R + O\left(\frac{1+|w|^3}{n^{3/2}}\right),$$

где R есть совокупность членов вида

$$K(e_i - \overline{e}_i)^s$$

(K постоянно, $i = 1$ или 2, $s = 0, 1$ или 2). Но

$$\int\limits_{\gamma_{12}} (\varphi - \overline{\varphi})(\psi - \overline{\psi})\, e^{-\vartheta(e_1+e_2)} K(e_1 - \overline{e}_1)^s\, dv_{12} =$$
$$= K \int\limits_{\gamma_1} (\varphi - \overline{\varphi})(e_1 - \overline{e}_1)^s\, e^{-\vartheta e_1}\, dv_1 \int\limits_{\gamma_2} (\psi - \overline{\psi})\, e^{-\vartheta e_2}\, dv_2.$$

В силу формулы (48) гл. V второй интеграл правой части есть при $n \to \infty$ бесконечно малая порядка не ниже n^{-1}. Первый интеграл при $s = 0$ получает такую же оценку, а при $s = 0$ или 2 во всяком случае остается ограниченным. Поэтому в выражении величины R члены с $s = 0$ (т. е. $1 + \dfrac{b_1 + b_2}{2B}$) после интеграции по всему пространству γ_{12} дают для оценки интеграла (88) величину порядка $O(n^{-2})$; все же остальные члены (т. е. те, где $s = 1$ или $s = 2$) содержат постоянный (относительно переменных интеграции) множитель порядка n^{-1} и, следовательно после интеграции также дают величины порядка $O(n^{-2})$; таким образом

$$\int\limits_{\gamma_{12}} (\varphi - \overline{\varphi})(\psi - \overline{\psi})\, e^{-\vartheta(e_1+e_2)} R\, dv_{12} = O\left(n^{-2}\right);$$

а так как, с другой стороны, в силу оценки (89), очевидно,

$$\int\limits_{\gamma''_{12}} (\varphi - \overline{\varphi})(\psi - \overline{\psi})\, e^{-\vartheta(e_1+e_2)} R\, dv_{12} = O\left(n^{-2}\right),$$

где $\gamma_{12}'' = \gamma_{12} - \gamma_{12}'$ есть часть пространства γ_{12}, характеризуемая условием

$$\max(e_1, e_2) \geqslant \ln^2 n,$$

то и

$$\int\limits_{\gamma_{12}'} (\varphi - \overline{\varphi})(\psi - \overline{\psi})\, e^{-\vartheta(e_1+e_2)} R\, dv_{12} = O\left(n^{-2}\right).$$

Обозначая через Q остаточный член формулы (90) и через C и C_1 положительные постоянные, мы имеем далее

$$\left|\int\limits_{\gamma_{12}'} (\varphi-\overline{\varphi})(\psi-\overline{\psi})\, e^{-\vartheta(e_1+e_2)} Q\, dv_{12}\right| < Cn^{-3/2} \int\limits_{\gamma_{12}} |\varphi-\overline{\varphi}||\psi-\overline{\psi}|(1+|w|^3)\, e^{-\vartheta(e_1+e_2)}\, dv_{12} = C_1 n^{-3/2}.$$

Сопоставляя полученные нами оценки, мы получаем:

$$\int\limits_{\gamma_{12}'} (\varphi - \overline{\varphi})(\psi - \overline{\psi})\, e^{-\vartheta(e_1+e_2)} \frac{U^{(12)}(E - e_1 - e_2)}{U(E)}\, dv_{12} =$$
$$= -\int\limits_{\gamma_{12}'} (\varphi - \overline{\varphi})(\psi - \overline{\psi}) \frac{(e_1 - \overline{e}_1)(e_2 - \overline{e}_2)}{B}\, e^{-\vartheta(e_1+e_2)}\, dv_{12} + O\left(n^{-3/2}\right).$$

Но так как отношение

$$\frac{U^{(12)}(E - e_1 - e_2)}{U(E)},$$

как мы видели, остается при $n \to \infty$ равномерно ограниченным во всем пространстве γ_{12}, то оценка (89) позволяет нам принять γ_{12} за область интеграции в обеих частях последнего соотношения. В силу (88) мы получаем поэтому:

$$R(\varphi, \psi) = -\frac{1}{B} \int\limits_{\gamma_1} \frac{(\varphi - \overline{\varphi})(e_1 - \overline{e}_1)}{\sqrt{D\varphi}} \frac{e^{-\vartheta e_1}}{\varphi_1(\vartheta)}\, dv_1 \int\limits_{\gamma_2} \frac{(\psi - \overline{\psi})(e_2 - \overline{e}_2)}{\sqrt{D\psi}} \frac{e^{-\vartheta e_2}}{\varphi_2(\vartheta)}\, dv_2 + O(n^{-3/2}).$$

Но в силу формулы (48) гл. V

$$\int\limits_{\gamma_1} \varphi\, e_1 \frac{e^{-\vartheta e_1}}{\varphi_1(\vartheta)}\, dv_1 = \overline{\varphi e}_1 + O(n^{-1});$$

аналогичным образом оцениваются и другие интегралы, в которых на месте φe_1 стоят φ, e_1, ψe_2, ψ, e_2; это дает, очевидно,

$$R(\varphi, \psi) = \frac{(\overline{\varphi e}_1 - \overline{\varphi} \cdot \overline{e}_1)(\overline{\varphi e}_2 - \overline{\varphi} \cdot \overline{e}_2)}{\sqrt{D\varphi D\psi}} + O(n^{-3/2}) =$$
$$= -\frac{\sqrt{b_1 b_2}}{B} R(\varphi, e_1)\, R(\psi, e_2) + O(n^{-3/2}). \tag{91}$$

В этой формуле каждый из входящих в нее двух коэффициентов корреляции связывает между собой две фазовые функции одной и той же молекулы и, следовательно, легко может быть вычислен при заданных выражениях этих функций; впрочем основное значение полученного асимптотического соотношения дается уже тем фактом, что при возрастании числа n коэффициент корреляции фазовых функций двух молекул оказывается асимптотически обратно пропорциональным величине B (в частности, значит, есть бесконечно малая порядка n^{-1}).

Рассмотрим теперь выражение (91) при некоторых важнейших частных предположениях.

1. В случае, когда две выбранные молекулы имеют одинаковую структуру, а функции φ и ψ одинаковы, мы получаем (полагая $b_1 = b_2 = b$)

$$R(\varphi, \varphi) = -\frac{b}{B} R^2(\varphi, e) + O(n^{-3/2}),$$

где e означает энергию одной из выбранных молекул.

2. Если $\varphi = \psi$ и все молекулы однотипны, то $B = nb$ и

$$R(\varphi, \varphi) = -\frac{1}{n} R^2(\varphi, e) + O(n^{-3/2}).$$

3. Если $\varphi = e_1$, $\psi = e_2$, то формула (91) дает:

$$R(e_1, e_2) = -\frac{\sqrt{b_1 b_2}}{B} + O(n^{-3/2}).$$

Само собой разумеется, что отрицательность коэффициента R в последнем случае является фактом, очевидным до всяких вычислений; ясно, в самом деле, что так как стохастическая связь между энергиями двух молекул целиком обусловлена требованием постоянства суммы энергий всех молекул, то в силу этой связи уменьшение энергии любой молекулы стохастически благоприятствует увеличению энергии любой другой молекулы, и обратно.

4. Наконец, если все молекулы однотипны и, кроме того, $\varphi = e_1$, $\psi = e_2$, то

$$R(e_1, e_2) = -\frac{1}{n} + O(n^{-3/2}).$$

Этот результат тривиален, так как в рассматриваемом случае из

$$0 = DE = D\sum_{k=1}^{n} e_k = \sum_{k=1}^{n} De_k + \sum_{i \neq k} \sqrt{De_i\, De_k}\, R(e_i, e_k) = nb + n(n-1)bR(e_i, e_k) \quad (i \neq k)$$

вытекает *точная* формула:

$$R(e_i, e_k) = -\frac{1}{n-1} \quad (i \neq k).$$

§ 36. Дисперсии и законы распределения сумматорных функций.

Как мы имели случай убедиться в § 13 гл. III, для принципиального обоснования всей нашей теории имеет основное значение оценка дисперсий сумматорных функций. Именно малость (относительная) средних квадратических отклонений сумматорных функций позволяет обосновать «репрезентативность» их средних значений, т. е. утверждать, что каждая такая функция с подавляющей вероятностью получает значение, близкое к ее среднему значению; в терминах теории вероятностей можно выразить это, говоря, что сумматорные функции при безгранично возрастающем числе молекул подчиняются закону больших чисел. После расчетов предыдущего параграфа эта задача не вызывает уже существенных затруднений.

Пусть мы имеем сумматорную фазовую функцию

$$f(P) = \sum_{i=1}^{n} f_i(P),$$

где каждое слагаемое есть функция динамических координат только одной из молекул данной системы, причем разные функции зависят от разных молекул. Среднее значение функции f:

$$\overline{f} = \sum_{i=1}^{n} \overline{f}_i;$$

в общем случае, когда величины $\overline{f}_i$ при возрастании n остаются заключенными между двумя постоянными числами одинакового знака, это среднее значение есть бесконечно большая величина порядка n; в наиболее часто встречавшемся случае, когда, с одной стороны, все молекулы, а с другой, — все функции f_i одинаковы, величина $\overline{f}$ прямо пропорциональна n.

Обратимся теперь к оценке дисперсии функции f. Имеем:

$$Df = \overline{\{(f-\overline{f})^2\}} = \overline{\left[\left\{\sum_{i=1}^{n}(f_i - \overline{f}_i)\right\}^2\right]} = \sum_{i=1}^{n} \overline{\{(f_i - \overline{f}_i)^2\}} + \sum_{i \neq k} \overline{\{(f_i - \overline{f}_i)(f_k - \overline{f}_k)\}} =$$

$$= \sum_{i=1}^{n} Df_i + \sum_{i \neq k} \sqrt{Df_i\, Df_k}\, R(f_i, f_k).$$

Предполагая, что слагаемые f_i удовлетворяют ограничениям, положенным нами в основание выводов предыдущего параграфа, мы в силу формулы (91) этого параграфа получаем (обозначая через e_i энергию молекулы, связанной с функцией f_i, и через b_i дисперсию этой энергии):

$$Df = \sum_{i=1}^{n} Df_i - \frac{1}{B}\sum_{i\neq k}\sqrt{b_i b_k\, Df_i\, Df_k}\, R(e_i, f_i)\, R(e_k, f_k) + O\left(n^{1/2}\right), \tag{92}$$

так как число членов во второй сумме правой части имеет порядок n^2. Это соотношение показывает, что в рассматриваемых нами условиях

$$Df = O(n);$$

следовательно, среднее квадратическое уклонение функции f имеет порядок не выше $n^{1/2}$; т. е. существенно низший, нежели среднее значение этой функции. Именно это обстоятельство и подтверждает ту «репрезентативность» средних значений сумматорных функций, на которую мы опирались, когда отождествляли их с временными средними или, в конечном счете, с теми значениями физических величин, которые нам даются в опыте.

В качестве примера рассмотрим энергию большой компоненты данной системы. Пусть эта компонента содержит молекулы с номерами от 1 до $n_1 < n$, т. е. $f_i = e_i \quad (1 \leqslant i \leqslant n_1)$, $f_i = 0$ $(i > n_1)$, $f = \sum\limits_{i=1}^{n_1} e_i$. Тогда $Df_i = b_i \quad (i \leqslant n_1)$, $Df_i = 0 \quad (i > n_1)$, $R(e_i, f_i) = 1$, а потому формула (92) дает:

$$Df = \sum_{i=1}^{n_1} b_i - \frac{1}{B}\sum_{\substack{i,k\leqslant n_1\\ i\neq k}} b_i b_k + O\left(n^{1/2}\right).$$

Если положить $\sum\limits_{i=1}^{n_1} b_i = B'$, то это можно переписать в виде

$$Df = B'\frac{1}{B}\left(B'^2 - \sum_{i=1}^{n_1} b_i^2\right) + O\left(n^{1/2}\right),$$

или, замечая, что

$$\frac{1}{B}\sum_{i=1}^{n_1} b_i^2 = O(1),$$

— в виде

$$Df = \frac{B'(B-B')}{B} + O\left(n^{1/2}\right).$$

Главный член этой формулы дает в точности дисперсию того закона Гаусса, согласно которому приблизительно распределена энергия большой компоненты (см. гл. V, § 22).

Заметим еще, что в том наиболее распространенном случае, когда все молекулы имеют одинаковую структуру, а все, функции f_i одинаковы $[f_i(P) = \psi(P), 1 \leqslant i \leqslant n]$, формула (92) дает:

$$Df = n\, D\psi - \frac{1}{n} D\psi\, R^2(\psi, e)(n^2 - n) + O\left(n^{1/2}\right) = n\, D\psi\, [1 - R^2(\psi, e)] + O\left(n^{1/2}\right), \tag{93}$$

где e означает энергию отдельной молекулы.

Перейдем теперь к вопросу о законах распределения, которым подчиняются сумматорные функции; при этом, как обычно, мы будем ставить нашу задачу как предельную, т. е. изучать поведение искомых законов в предположении $n \to \infty$.

Мы можем предвидеть до всяких вычислений, что гауссовский тип предельного закона, обнаруженный нами в § 22 гл. V при исследовании энергии большой компоненты (представляющей собой одну из простейших сумматорных функций), будет здесь фигурировать в качестве общего правила. В самом деле, всякая сумматорная функция представляет собой с точки зрения теории вероятностей сумму безгранично возрастающего числа случайных величин; взаимная зависимость этих величин целиком сводится к требованию, чтобы сумма энергий всех молекул была равна данному значению E полной энергии системы. При большом числе молекул зависимость между динамическими координатами каких-либо двух из них должна поэтому становиться весьма слабой; так, мы видели, что коэффициенты корреляции, связывающей молекулы попарно, при $n \to \infty$ стремятся к нулю. Отсюда в силу известных общих теорем теории вероятностей можно предвидеть, что законы распределения сумматорных функций при большом числе молекул, как правило, будут иметь тип, близкий к гауссовскому. Мы кратко наметим расчеты, приводящие к доказательству этого предположения; заметим еще только, что так как средние значения и дисперсии сумматорных функций в их предельном поведении нами уже изучены, то все параметры, определяющие закон Гаусса в каждом отдельном случае, мы можем считать установленными.

Рассмотрим сумматорную функцию $F = \sum_{i=1}^{n} f_i(q_i)$, где через q_i символически обозначена совокупность динамических координат той молекулы, с которой связана функция f_i. Пусть $v_i(x, y)$ означает объем той части, фазового пространства этой молекулы, где $e_i < x, f_i(q_i) < y$; положим

$$\omega_i(x, y) = \frac{\partial^2 v_i(x, y)}{\partial x \, \partial y}.$$

Будем обозначать через $V(x, y)$ и $\Omega(x, y)$ функции, определенные аналогичным образом для всей системы в целом (роль функции f_i при этом, разумеется, играет функция F). Если эта система разбивается на две компоненты (функции и величины, относящиеся к этим компонентам, мы будем соответственно обозначать индексами 1 и 2), то, как легко видеть,

$$V(a, b) = \int\limits_{\substack{E<a\\F<b}} dV = \int\limits_{\Gamma_1} dV_1 \int\limits_{\substack{E_2<a-E_1\\F_2<b-F_1}} dV_2 =$$

$$= \int\limits_{\Gamma_1} V_2(a - E_1, b - F_1) \, dV_1 = \iint V_2(a - x, b - y) \, \Omega_1(x, y) \, dx \, dy,$$

где двойной интеграл распространяется на всю плоскость (xy).

Отсюда

$$\Omega(a, b) = \frac{\partial^2 V}{\partial a \, \partial b} = \iint \Omega_1(x, y) \, \Omega_2(a - x, b - y) \, dx \, dy. \tag{94}$$

Эта формула, вполне аналогичная закону композиции структурных функций (20) (стр. 27), легко может быть, как и этот последний, распространена на любое число компонент.

Теперь нам предстоит выразить закон распределения величины F через функцию $\Omega(x, y)$. Проще всего сделать это, возвращаясь на время к первоначальному геометрическому смыслу наших вероятностных понятий. Вероятность соотношений

$$b < F < b + \Delta b, \tag{95}$$

которую нам сейчас надлежит определить, мы в свое время положили равной относительной мере той части поверхности постоянной энергии, для которой выполняется это соотношение; при этом выбранное нами на данной поверхности мероопределение было таково, что мера всякого множества, расположенного на поверхности Σ_a, оказывалась равной пределу (при $\Delta a \to 0$) отношения пространственной меры той части слоя $a < E < a + \Delta a$, которая расположена над этим множеством, к Δa; в частности, мера $\Omega(a)$ всей поверхности была равна $V'(a)$.

Отсюда непосредственно очевидно, что искомая нами вероятность соотношений (95) геометрически может быть определена как предел, при $\Delta a \to 0$, отношения объема той части фазового пространства, где $a < E < a + \Delta a$, $b < F < B + \Delta b$, к объему всего слоя

$$a < E < a + \Delta a.$$

Но первый из этих объемов, очевидно, равен

$$V(a + \Delta a, b + \Delta b) - V(a + \Delta a, b) - V(a, b + \Delta b) + V(a, b),$$

а второй равен

$$V(a + \Delta a) - V(a);$$

деля оба члена отношения на Δa, мы находим для искомой вероятности выражение

$$\lim_{\Delta a\to 0}\frac{[V(a+\Delta a,b+\Delta b)-V(a+\Delta a,b)-V(a,b+\Delta b)+V(a,b)]/\Delta a}{[V(a+\Delta a)-V(a)]/\Delta a};$$

плотность $p(a,b)$ искомого закона распределения определяется отсюда делением на Δb и переходом к пределу при $\Delta b\to 0$, что, очевидно, дает:

$$p(a,b)=\frac{\dfrac{\partial^2 V(a,b)}{\partial a\,\partial b}}{\dfrac{dV(a)}{da}}=\frac{\Omega(a,b)}{\Omega(a)}.$$

Это и есть нужная нам исходная формула; дальнейшая задача состоит в получении из нее более удобных для выводов и расчетов асимптотических формул, для чего мы воспользуемся законом композиции (94) функций $\Omega(x,y)$, подобно тому как мы это делали для структурных функций в гл. V.

Предположим, что наша система состоит из большого числа n молекул, и положим, как обычно,

$$\varphi_i(\vartheta)=\int\omega_i(x)\,e^{-\vartheta x}\,dx\quad(1\leqslant i\leqslant n),$$
$$\Phi(\vartheta)=\prod_{i=1}^{n}\varphi_i(\vartheta)=\int\Omega(x)\,e^{-\vartheta x}\,dx,$$

где ϑ определяется соотношением $\dfrac{d\ln\Phi}{d\vartheta}+E=0$. Положим, далее,

$$\left.\begin{aligned}&\frac{\omega_i(x,y)\,e^{-\vartheta x}}{\varphi_i(\vartheta)}=u_i(x,y)\quad(1\leqslant i\leqslant n),\\&\frac{\Omega(x,y)\,e^{-\vartheta x}}{\Phi(\vartheta)}=U(x,y).\end{aligned}\right\}\tag{96}$$

Так как, очевидно,

$$\int\omega_i(x,y)\,dy=\omega_i(x)\quad(1\leqslant i\leqslant n),\tag{97}$$
$$\int\Omega(x,y)\,dy=\Omega(x)\ ^{18}),$$

то функции $u_i(x,y)$ и $U(x,y)$ представляют собой плотности некоторых двухмерных распределений (аналоги сопряженных законов, гл. IV).

Обобщение закона композиции (94) на n компонент дает:

$$\Omega(a,b)=\int\left\{\prod_{i=1}^{n-1}\omega_i(x_i,y_i)\,dx_1\,dy_i\right\}\omega_n\left(a-\sum_{i=1}^{n-1}x_i,\,b-\sum_{i=1}^{n-1}y_i\right);$$

выражая же функции Ω и ω_i через функции U и u_i согласно формулам (96), легко находим:

$$U(a,b)=\int\left\{\prod_{i=1}^{n-1}u_i(x_i,y_i)\,dx_1\,dy_i\right\}u_n\left(a-\sum_{i=1}^{n-1}x_i,\,b-\sum_{i=1}^{n-1}y_i\right).$$

Это соотношение показывает, $U(x,y)$ что есть плотность двухмерного закона распределения суммы n взаимно независимых слагаемых, распределенных соответственно по законам, плотности которых равны $u_i(x,y)$ $(1\leqslant i\leqslant n)$. Поэтому, при известных ограничивающих предполо-

[18]) Последнее соотношение получается, например, дифференцированием по x очевидного соотношения

$$V(x)=V(x,+\infty)-V(x,-\infty)=\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{\partial V(x,y)}{\partial y}\,dy.$$

жениях относительно функций ω_i и f_i мы можем применить двухмерную локальную предельную теорему [19]). Это дает при больших n :

$$U(a,b) \approx \frac{1}{2\pi\Delta}\, e^{-\frac{1}{2\Delta^2}[B_2(a-A_1)^2+A_2(b-B_1)^2-2C_2(a-A_1)(b-B_1)]},$$

где

$$A_1 = \sum_{i=1}^{n} a_i, \quad a_i = \iint x\, u_i(x,y)\, dx\, dy \quad (1 \leqslant n \leqslant n),$$

$$B_1 = \sum_{i=1}^{n} b_i, \quad b_i = \iint y\, u_i(x,y)\, dx\, dy \quad (1 \leqslant n \leqslant n),$$

$$A_2 = \sum_{i=1}^{n} \iint (x-a_i)^2\, u_i(x,y)\, dx\, dy,$$

$$B_2 = \sum_{i=1}^{n} \iint (y-b_i)^2\, u_i(x,y)\, dx\, dy,$$

$$C_2 = \sum_{i=1}^{n} \iint (x-a_i)(y-b_i)\, u_i(x,y)\, dx\, dy,$$

$$\Delta^2 = A_2 B_2 - C_2^2 \text{ [20]}).$$

В силу соотношений (96), (97)

$$A_1 = \sum_{i=1}^{n} \frac{1}{\varphi_i(\vartheta)} \iint x\, \omega_i(x,y)\, e^{-\vartheta x}\, dx\, dy =$$
$$= \sum_{i=1}^{n} \frac{1}{\varphi_i(\vartheta)} \int x\, \omega_i(x)\, e^{-\vartheta x}\, dx = \sum_{i=1}^{n} \frac{\varphi_i'(\vartheta)}{\varphi_i(\vartheta)} = -\frac{d\ln\Phi(\vartheta)}{d\vartheta} = E;$$

поэтому при $a = E$

$$U(E,b) \approx \frac{1}{2\pi\Delta}\, e^{-\frac{A_2}{2\Delta^2}(b-B_1)^2},$$

а в силу формул (96)

$$\Omega(E,b) \approx \Phi(\vartheta)\, e^{E\vartheta}\, \frac{1}{2\pi\Delta}\, e^{-\frac{A_2}{2\Delta^2}(b-B_1)^2}.$$

Замечая же, что [(42), стр. 52] $\Omega(E) \approx \dfrac{\Phi(\vartheta)\, e^{E\vartheta}}{\sqrt{2\pi A_2}}$, находим окончательно:

$$p(E,b) = \frac{\Omega(E,b)}{\Omega(E)} \approx \frac{1}{\sqrt{2\pi\frac{\Delta^2}{A_2}}}\, e^{-\frac{A_2}{2\Delta^2}(b-B_1)^2}.$$

Другими словами, искомый предельный закон есть закон Гаусса с центром в B_1 и с дисперсией

$$\frac{\Delta^2}{A_2} = B_2 - \frac{C_2^2}{A_2}.$$

Нам остается выяснить смысл этих параметров и рассмотреть, совпадают ли их значения, полученные здесь, с теми, которые были нами найдены ранее. С этой целью покажем прежде всего, что $u_i(x,y)$ есть плотность двухмерного закона распределения, которому подчиняется (приближенно) пара случайных величин e_i, f_i . В самом деле, так как совокупность динамических координат выбранной нами молекулы распределена, как мы знаем (гл. V, § 20), в фазовом

[19]) Доказательство ее для нужного нам случая нигде не опубликовано: мы также не сочли возможным обременять эту книгу его воспроизведением; оно длинно, но никаких затруднений не представляет; читатель, без сомнения, в случае надобности проведет его самостоятельно по образцу доказательства, помещенного в Приложении.

[20]) Мы отмечаем во избежание недоразумений, что принятая здесь система обозначений не соответствует употреблявшейся нами в одномерном случае; в то время как ранее моменты первого порядка символизировались буквой A , а второго — буквами B и C (с различными индексами), теперь порядок момента указывается его индексом.

пространстве γ_i этой молекулы по закону, плотность которого приближенно равна $\dfrac{e^{-\vartheta e_i}}{\varphi_i(\vartheta)}$, то вероятность одновременного выполнения неравенств

$$x < e_i < x + dx, \qquad y < f_i < y + dy$$

равна интегралу этого выражения, распространенному на ту часть пространства γ_i , в точках которой выполняются эти неравенства. А так как в этой области подинтегральную функцию можно считать постоянной (равной $e^{-\vartheta x}/\varphi_i(\vartheta)$), и объем области равен $\dfrac{\partial^2 v_i(x,y)}{\partial x \partial y}\,dx\,dy =$ $\omega_i(x,y)\,dx\,dy$, то указанная вероятность равна $\dfrac{e^{-\vartheta x}}{\varphi_i(\vartheta)}\,\omega_i(x,y)\,dx\,dy = u_i(x,y)\,dx\,dy$, чем и доказывается наше утверждение.

Но если так, то

$$B_1 \approx \sum_{i=1}^{n} \overline{f}_i = \overline{F},$$

$$A_2 \approx \sum_{i=1}^{n} De_i, \quad B_2 \approx \sum_{i=1}^{n} Df_i, \quad C_2 \approx \sum_{i=1}^{n} \sqrt{De_i\, Df_i}\, R(e_i, f_i).$$

Дисперсия предельного закона поэтому получает вид

$$B_2 - \frac{C_2^2}{A_2} \approx \sum_{i=1}^{n} Df_i - \frac{1}{A_2}\left\{\sum_{i=1}^{n} \sqrt{De_i\, Df_i}\, R(e_i, f_i).\right\}^2. \tag{98}$$

Это выражение совпадает с тем, которое мы получили на стр. 91, в формуле (92) (в пределах указанной там точности); точно так же мы получаем из него формулу (93) в предположении, что все функции одинаковы, и все молекулы имеют одинаковую структуру.

Заметим еще, что формула (98) дает для дисперсии функции F величину $\sum\limits_{i=1}^{n} Df_i$ в случае, когда каждая из функций f_i не коррелирована с энергией e_i соответствующей молекулы, т. е. когда все $R(e_i, f_i) = 0$. Этот факт можно было бы предвидеть заранее; мы уже говорили о том, что стохастическая зависимость между динамическими координатами различных молекул целиком обусловлена требованием $\sum\limits_{i=1}^{n} e_i = E$. Ясно поэтому, что функции динамических координат отдельных молекул, не коррелированные с соответствующими энергиями и потому не испытывающие на себе влияния этой зависимости, в своих взаимоотношениях ведут себя как взаимно некоррелированные случайные величины, вследствие чего дисперсия их суммы оказывается равной сумме их дисперсий.

ПРИЛОЖЕНИЕ.

Доказательство локальной предельной теоремы теории вероятностей.

Мы сочли необходимым поместить в этой книге полное доказательство локальной предельной теоремы теории вероятностей по той причине, что редакция этой теоремы, наиболее удобная для целей статистической механики, не совсем совпадает с ее формами, которые обычны для математических руководств. Происходит же это потому, что математика, естественно, стремится сделать формулировки своих предложений возможно более общими, во многих случаях жертвуя точностью получаемых оценок ради максимального расширения предпосылок; в случае локальных теорем теория вероятностей обычно, не заботясь о малости остаточного члена, стремится достигнуть охвата возможно широкого класса исходных законов распределения; для целей статистической механики мы можем, напротив, ограничиться самыми гладкими во всех отношениях законами распределения, но зато должны озаботиться значительно более детальным анализом остаточных членов, чем это обычно принято в теории вероятностей.

Этот сдвиг требует, разумеется, изменения некоторых деталей при проведении доказательства, вследствие чего мы и отказались от мысли просто отослать читателя к соответствующим математическим руководствам. Однако, идея и аналитический метод доказательства остаются при этом обычными, так что все необходимые изменения могли бы быть и самостоятельно проведены компетентным читателем.

Локальная предельная теорема. *Пусть мы имеем последовательность взаимно независимых случайных величин, подчиняющихся соответственно законам распределения, плотности которых равны $u_k(x)\,(k=1,2,\dots)$, и пусть*

$$\mathrm{g}_k(t)=\int e^{itx}u_k(x)\,dx \quad (k=1,2,\dots)$$

характеристические функции этих законов. Сделаем следующие допущения:

1. Функции $u_k(x)$ дифференцируемы, а существует такая постоянная A, что

$$\int |u_k'(x)|\,dx<A \quad (k=1,2,\dots).$$

2. Функции $u_k(x)$ имеют конечные моменты первых пяти порядков, которые мы обозначим соответственно через a_k, b_k, c_k, d_k, e_k; без ограничения общности можно предположить $a_k=0\,(k=1,2,\dots)$; существуют такие положительные постоянные α и β, что

$$0<\alpha<b_k<\beta, \quad \overline{c}_k<\beta, \quad d_k<\beta, \quad \overline{e}_k<\beta \quad (k=1,2,\dots),$$

где $\overline{c_k}$ и $\overline{e_k}$ означают соответственно абсолютные моменты третьего и пятого порядков функций $u_k(x)$.

3. Существуют такие положительные постоянные a и b, что при $|t|<a$

$$|\mathrm{g}_k(t)|>b \quad (k=1,2,\dots).$$

4. Для каждого интервала (c_1,c_2) $(c_1c_2>0)$ существует такое число $\rho(c_1,c_2)<1$, что при любом t в интервале (c_1,c_2)

$$|\mathrm{g}_k(t)|<\rho \quad (k=1,2,\dots).$$

Пусть, наконец, $U_n(x)$ есть плотность закона распределения суммы n первых членов данной последовательности случайных величин Тогда при $n \to \infty$ и $|x| < 2\ln^2 n$ равномерно

$$U_n(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi B_n}}\, e^{-\frac{x^2}{2B_n}} + \frac{S_n + T_n x}{B_n^{5/2}} + O\left(\frac{1+|x|^3}{n^2}\right) \tag{99}$$

и при любых x равномерно

$$U_n(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi B_n}}\, e^{-\frac{x^2}{2B_n}} + O\left(\frac{1}{n}\right)$$

(здесь $B_n = \sum\limits_{k=1} b_k$, а S_n и T_n величины, независимые от x и при возрастании n имеющие порядок роста не выше n).

Д о к а з а т е л ь с т в о. Мы будем исходить из формулы Маклорена

$$\mathrm{g}_k(t) = 1 - \frac{t^2}{2} b_k - \frac{it^3}{6}\, c_k + \frac{t^4}{24}\, d_k + \frac{t^5}{120}\, \mathrm{g}_k^{(5)}(\theta_k t), \quad |\theta_k| < 1,$$

справедливость которой обусловлена тем, что существование абсолютного момента того или другого порядка влечет за собой, как известно, существование у характеристической функции производной того же порядка. В силу постулата 2 при этом

$$|\mathrm{g}_k^{(5)}(\theta_k t)| \leqslant \int |x|^5\, u_k(x)\, dx = \overline{e}_k < \beta \quad (k = 1, 2, \dots)$$

Обозначая через $\gamma_k(t) = \ln \mathrm{g}_k(t)$ ту ветвь логарифма, которая при $t = 0$ обращается в нуль, мы получаем отсюда с помощью легкого подсчета, что при $t \to 0$ равномерно относительно k

$$\gamma_k(t) = -\frac{t^2}{2}\, b_k - \frac{it^3}{6}\, c_k + \frac{t^4}{8}\left(\frac{d_k}{3} - b_k^2\right) + O(t^5). \tag{100}$$

Положим теперь

$$\sum_{k=1}^{n} b_k = B_n, \quad \sum_{k=1}^{n} c_k = C_n, \quad \sum_{k=1}^{n}\left(\frac{d_k}{3} - b_k^2\right) = D_n$$

и положим в предыдущей формуле $t = \dfrac{n}{\sqrt{B_n}}$, причем во всем дальнейшем будем предполагать $u = O(\ln n)$. Суммируя соотношения (100) по k от 1 до n , находим:

$$\sum_{k=1}^{n} \gamma_k\left(\frac{u}{\sqrt{B_n}}\right) = -\frac{u^2}{2} - \frac{iu^3}{6B_n^{3/2}}\, C_n + \frac{u^4}{8B_n^2}\, D_n + O\left(\frac{u^5}{n^{3/2}}\right),$$

откуда после элементарного подсчета получаем:

$$\prod_{k=1}^{n} \mathrm{g}_k\left(\frac{u}{\sqrt{B_n}}\right) = e^{-u^2/2}\left\{1 - \frac{iC_n}{6B_n^{3/2}}\, u^3 + \frac{D_n}{8B_n^2}\, u^4 - \frac{C_n^2}{72B_n^3}\, u^6 + O\left(\frac{|u^5| + |u^9|}{n^{3/2}}\right)\right\};$$

перепишем этот соотношение в виде

$$\prod_{k=1}^{n} \mathrm{g}_k\left(\frac{u}{\sqrt{B_n}}\right) = e^{-u^2/2}\left\{1 + iK_n B_n^{-3/2}\, u^3 + L_n B_n^{-2}\, u^4 - M_n^2 B_n^{-3}\, u^6 + O\left(\frac{|u^5| + |u^9|}{n^{3/2}}\right)\right\}; \tag{101}$$

здесь, как и во всем дальнейшем, каждая прописная буква с индексом n означает сумму n вещественных чисел, не зависящих от u и ограниченных в своей совокупности при $n \to \infty$.

Как известно из общей теории характеристических функций,

$$U_n(x) = \frac{1}{2\pi} \int e^{-itx} \left\{\prod_{k=1}^{n} \mathrm{g}_k(t)\right\} dt.$$

Мы разобьем промежуток интеграции на две части соответственно неравенствам $|t| < \dfrac{\ln n}{\sqrt{B_n}}$ и $|t| \geqslant \dfrac{\ln n}{\sqrt{B_n}}$ и обозначим через I_1 и I_2 те два слагаемых, на которые при этом разбивается

$U_n(x)$. Для оценки слагаемого I_2 нам будет удобно воспользоваться более короткой, чем ранее, формулой Маклорена:

$$\mathrm{g}_k(t) = 1 - \frac{t^2}{2}\, b_k + \mathrm{g}_k^{(3)}(\theta_k' t)\, \frac{t^3}{6}, \quad |\theta_k'| < 1.$$

Так как

$$|\mathrm{g}_k^{(3)}(\theta_k' t)| \leqslant \int |x|^3 u_k(x)\, dx = \overline{c}_k < \beta,$$

то отсюда

$$|\mathrm{g}_k(t)| < \left|1 - \frac{t^2}{2} b_k\right| + \frac{\beta}{6}|t|^3;$$

пользуясь тем, что $1 - z \leqslant e^{-z}$ при любом вещественном z , и предполагая $t^2 < \dfrac{2}{\beta} < \dfrac{2}{b_k}$ $(k = 1, 2, \dots)$, т. е. $1 - \dfrac{t^2}{2}\, b_k > 0$ $(k = 1, 2, \dots)$, имеем:

$$|\mathrm{g}_k(t)| < e^{-\frac{t^2}{2} b_k + \frac{\beta}{6}|t|^3} \quad (k = 1, 2, \dots).$$

Предположим далее $|t|$ настолько малым, чтобы в последнем выражении второе слагаемое показателя было меньше половины первого слагаемого, т.е.

$$|\mathrm{g}_k(t)| < e^{-\frac{t^2}{4} b_k};$$

так как величины b_k ограничены снизу (постулат 2), то при достаточно малом t последнее неравенство будет иметь место для всех k , откуда

$$\left|\prod_{k=1}^{n} \mathrm{g}_k(t)\right| < e^{-t^2 B_n/4};$$

пусть это соотношение имеет место при $|t| < \delta$ при достаточно большом n

$$\frac{\ln n}{\sqrt{B_n}} < \delta$$

и

$$\left| \int\limits_{\frac{\ln n}{\sqrt{B_n}}}^{\delta} e^{-itx} \left\{ \prod_{k=1}^{n} \mathrm{g}_k(t) \right\} dt \right| < \int\limits_{\frac{\ln n}{\sqrt{B_n}}}^{\infty} e^{-t^2 B_n/4} dt =$$
$$= \frac{1}{\sqrt{B_n}} \int\limits_{\ln n}^{\infty} e^{-n^2/4} du = O\left(e^{-\frac{1}{4}\ln^2 n}\right) = o\left(-n^2\right). \qquad (102)$$

Для оценки других частей интеграла заметим, что в силу постулата 1

$$|\mathrm{g}_k(t)| = \left|\int e^{itx}\, u_k(x)\, dx\right| = \left| \left[\frac{e^{itx}}{it}\, u_k(x)\right]_{-\infty}^{+\infty} - \frac{1}{it} \int e^{itx}\, u_k'(x)\, dx \right| < \frac{A}{|t|}, \qquad (103)$$

ибо $u_k(+\infty) = u_k(-\infty) = 0$ [21]). Далее, в силу постулата 4 найдется такое число ρ , $0 < \rho < 1$, что при $\delta < t < 2A$

$$|\mathrm{g}_k(t)| < \rho < 1 \quad (k = 1, 2, \dots)$$

вследствие чего

$$\left| \int\limits_{\delta}^{2A} e^{-itx} \left\{ \prod_{k=1}^{n} \mathrm{g}_k(t) \right\} dt \right| < \rho^n (2A - \delta) = o\left(n^{-2}\right),$$

---

[21]) Из интегрируемости функции $u_k'(x)$ вытекает существование пределов $u_k(+\infty)$ и $u_k(-\infty)$ (критерий Коши!). В силу же интегрируемости самой функции $u_k(x)$ эти пределы должны быть нулями.

в то время, как в силу (103)

$$\left| \int\limits_{2A}^{\infty} e^{-itx} \left\{ \prod_{k=1}^{n} \mathrm{g}_k(t) \right\} dt \right| < \int\limits_{2A}^{\infty} \left(\frac{A}{t} \right)^n dt = o\left(n^{-2}\right).$$

Так как, разумеется, те же самые оценки могут быть получены и для соответствующих частей области $t < 0$, то соотношение (102) в соединении с двумя последними соотношениями дает равномерно относительно x

$$I_2 = o\left(n^{-2}\right).$$

Переходим теперь к асимптотической оценке слагаемого

$$I_1 = \frac{1}{2\pi} \int\limits_{|t|<\frac{\ln n}{\sqrt{B_n}}} e^{-itx} \left\{ \prod_{k=1}^{n} \mathrm{g}_k(t) \right\} dt = \frac{1}{2\pi\sqrt{B_n}} \int\limits_{-\ln n}^{+\ln n} e^{-\frac{ixu}{\sqrt{B_n}}} \left\{ \prod_{k=1}^{n} \mathrm{g}_k\left(\frac{u}{\sqrt{B_n}} \right) \right\} du.$$

Вводя вместо произведения, стоящего под знаком интеграции, полученное нами для него асимптотическое выражение (101), мы получаем:

$$I_1 = \frac{1}{2\pi\sqrt{B_n}} \int\limits_{-\ln n}^{\ln n} e^{-\frac{ixu}{\sqrt{B_n}} - \frac{u^2}{2}} \left\{ 1 + iK_n B_n^{-3/2} u^3 + L_n B_n^{-2} u^4 - M_n^2 B_n^{-3} u^6 + O\left(\frac{|u^5| + |u^9|}{n^{3/2}} \right) \right\} du =$$

$$= \frac{1}{2\pi\sqrt{B_n}} \int\limits_{-\ln n}^{\ln n} e^{-\frac{ixu}{\sqrt{B_n}} - \frac{u^2}{2}} du + \frac{iK_n}{2\pi B_n^2} \int\limits_{-\ln n}^{\ln n} e^{-\frac{ixu}{\sqrt{B_n}} - \frac{u^2}{2}} u^3\, du +$$

$$+ \frac{L_n}{2\pi B_n^{5/2}} \int\limits_{-\ln n}^{\ln n} e^{-\frac{ixu}{\sqrt{B_n}} - \frac{u^2}{2}} u^4\, du - \frac{M_n^2}{2\pi B_n^{7/2}} \int\limits_{-\ln n}^{\ln n} e^{-\frac{ixu}{\sqrt{B_n}} - \frac{u^2}{2}} u^6\, du + O(n^{-2}).$$

Обозначим первые четыре члена правой части соответственно через A_1, A_2, A_3, A_4. Так как $e^{-\frac{1}{2}t^2}$ есть, как известно, характеристическая функция закона Гаусса с центром 0 и дисперсией 1, то

$$\frac{1}{2\pi\sqrt{B_n}} \int e^{-iu\frac{x}{\sqrt{B_n}}}\, e^{-\frac{u^2}{2}}\, du = \frac{1}{2\pi\sqrt{B_n}}\, e^{-\frac{x^2}{2B_n}};$$

а так как

$$\left| \frac{1}{2\pi\sqrt{B_n}} \int\limits_{|u|>\ln n} e^{-\frac{ixu}{\sqrt{B_n}} - \frac{u^2}{2}}\, du \right| \leqslant \frac{1}{\pi\sqrt{B_n}} \int\limits_{\ln n}^{\infty} e^{-\frac{u^2}{2}}\, du = o(n^{-2}),$$

то

$$A_1 = \frac{1}{2\pi\sqrt{B_n}}\, e^{-\frac{x^2}{2B_n}} + o(n^{-2}). \tag{104}$$

Для оценки остальных трех интегралов введем общее обозначение

$$\int u^r e^{-u^2/2}\, du = m_r \quad (r = 1, 2, \dots).$$

Далее, заметим, что при достаточно больших u

$$u^r < e^{u^2/4},$$

а потому при достаточно больших n

$$\int\limits_{|u|>\ln n} u^r\, e^{-u^2/2}\, du < \int\limits_{|u|>\ln n} e^{-u^2/4}\, du < e^{-\frac{1}{4}\ln^2 n} = o\left(n^{-2}\right). \tag{105}$$

Будем во всем дальнейшем предполагать $|x| < 2\ln^2 n$.

Для оценки A_2 заметим, что

$$\int\limits_{-\ln n}^{\ln n} u^3\, e^{-\frac{ixu}{\sqrt{B_n}}-\frac{u^2}{2}}\, du = -i\int\limits_{-\ln n}^{\ln n} u^3 \sin\frac{xu}{\sqrt{B_n}}\, e^{\frac{u^2}{2}}\, du = -\frac{ix}{\sqrt{B_n}}\int\limits_{-\ln n}^{\ln n} u^4 e^{-u^2/2}\, du + O\left(x^3 n^{-3/2}\right);$$

применяя оценку (105) и подставляя полученное выражение в A_2 , находим:

$$A_2 = \frac{m_4 K_n x}{2\pi B_n^{5/2}} + O\left(\frac{1+|x|^3}{n^2}\right). \tag{106}$$

Совершенно аналогичным образом оценка

$$\int\limits_{-\ln n}^{\ln n} u^4 e^{-u^2/2} \cos\frac{xu}{\sqrt{B_n}}\, du = m_4 + O\left(\frac{1+x^2}{n}\right)$$

дает нам:

$$A_3 = \frac{m_4 L_n^2}{2\pi B_n^{5/2}} + O\left(\frac{1+x^2}{n^{5/2}}\right) \tag{107}$$

и аналогично

$$A_4 = \frac{m_6 M_n^2}{2\pi B_n^{7/2}} + O\left(\frac{1+x^2}{n^{5/2}}\right); \tag{108}$$

наконец, сопоставляя оценки (104),(106),(107),(108), находим, помня, что $I_2 = o(n^{-2})$:

$$U_n(x) = \frac{e^{-\frac{x^2}{2B_n}}}{\sqrt{2\pi B_n}} + \frac{m_4 K_n x + m_4 L_n + m_6\, \dfrac{M_n^2}{B_n}}{2\pi B_n^{5/2}} + O\left(\frac{1+|x|^3}{n^2}\right), \tag{109}$$

чем доказывается первое утверждение, нашей теоремы. Для доказательства второго утверждения, очевидно, достаточно заметить, что интегралы в выражениях A_2 , A_3 и A_4 при $n\to\infty$ остаются ограниченными равномерно относительно x $(-\infty < x < +\infty)$, в то время как полученные нами оценки для I_1 , и A_1 , также равномерны, относительно x .

П р и м е ч а н и е. Во многих применениях локальной предельной теоремы к вопросам статистической механики приходится, наряду с формулой (109), пользоваться одновременно и аналогичными формулами для $U_{n'}(x)$, где n' принимает значение, столь близкое к n , что разность $n'-n$ остается ограниченной при $n\to\infty$ (чаще всего мы имеем просто $n' = n-1$ или $n' = n-2$); при этом бывает удобно пользоваться тем обстоятельством, что для получения асимптотического выражения $U_{n'}(x)$ нам нет надобности заменять индекс n индексом n' у всех прописных букв правой части формулы (109); в частности, мы можем ограничиться заменой B_n на $B_{n'}$ под знаком радикала в первом слагаемом и не изменять индекса ни в одном из остальных случаев, т. е. при $|x| < 2\ln^2 n$

$$U_{n'}(x) = \frac{e^{-\frac{x^2}{2B_n}}}{\sqrt{2\pi B_{n'}}} + \frac{m_4 K_n x + m_4 L_n + m_6\, \dfrac{M_n}{B_n}}{2\pi B_n^{5/2}} + O\left(\frac{1+|x|^3}{n^2}\right);$$

в самом деле, простой подсчет, который мы предоставляем читателю, легко показывает, что при замене в правой части этой формулы индекса n (всюду, где он встречается) на n' , мы в силу ограниченности разностей $B_n - B_{n'}$, $K_n - K_{n'}$, $L_n - L_{n'}$, $M_n - M_{n'}$ изменяем при этом все наше выражение на бесконечно малую величину, порядок которой не ниже порядка остаточного члена, и что, стало быть, эта замена в каждом отдельном случае может производиться или не производиться, смотря по тому, что нам удобнее.

Предметный указатель

Авогадро закон, 71
Барометрическая формула, 75
Биркхофф, 7, 9, 14, 34, 35, 38
Биркхоффа теорема, 14, 21, 34
Бозе, 7, 32
Больцманн, 5, 6, 33
Больцманна
  гипотеза, 33
  постоянная, 71
  постулат, 83
  закон, 55
Борель, 81
Ведущая функция, 46
Внешний параметр, 76
Внешняя сила, 76
Временнáя средняя, 15, 20
Второй закон термодинамики, 78–80
Гамильтонова функция, 11, 12
Герц П., 33
Гиббс, 6
Дарвин, 7, 10
Динамические координаты, 12
Дирак, 7, 32
Естественное движение фазового пространства, 11
Закон
  композиции
    ведущих функций, 47
    сопряженных законов, 49
    структурных функций, 27
  распределения
    компоненты, 45
    основной, 43
    сопряженный, 48
Изображающая точка механической системы, 11
Инвариантная часть фазового пространства, 12
Каноническая система уравнений движения, 11
Каноническое распределение, 31, 66, 67
Квазиэргодическая гипотеза, 33
Квантовая статистика, 7
Клапейрона формула, 71
Количество теплоты элементарное, 79
Колмогоров, 14
Компонента механической системы, 26
Контролируемый интеграл, 32
Корреляция межмолекулярная, 87
Локальная предельная теорема, 51, 97
Максвелл, 5
Максвелла закон, 68
Метрическая неразложимость, 20, 34
  в расширенном смысле, 36
Мизес, 7
Микроканоническое распределение, 66, 67
Нормальная фазовая функция, 35
Нормальное разбиение, 35
Общая динамика, 9, 38
Планк, 83
Планка характеристическая функция, 85
Поверхность постоянной энергии, 23
Потенциал термодинамический, 85
Работа газа элементарная, 77, 79
Редуцированное многообразие, 32
Ротационная энергия молекулы двухатомного газа, 64
Свободный интеграл, 32
Структурная функция, 23
Сумматорная функция, 39
Температура абсолютная, 71
Теорема о равномерном распределении энергии по степеням свободы, 62
Теплоемкость, 85
Термодинамическая функция, 78
Термодинамический потенциал, 85
Термостат, 66
Траектория, 11
Упругость газа, 69, 71, 73
Фазовая средняя, 21
  функция, 12
Фазовое пространство, 11
Фаулер, 7, 10, 83
Ферми, 7, 32
Фиксированный интеграл, 32
Эйнштейн, 7
Энтропия, 80, 83
Эргодическая
  функция, 41
  гипотеза, 6, 33
  проблема, 30, 34, 36
Эренфесты П. и Т., 5