

АЛЬБЕРТ ЭЙНШТЕЙН

СОБРАНИЕ
НАУЧНЫХ ТРУДОВ

В ЧЕТЫРЕХ ТОМАХ

ПОД РЕДАКЦИЕЙ
И. Е. ТАММА,
Я. А. СМОРОДИНСКОГО,
Б. Г. КУЗНЕЦОВА



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»
МОСКВА 1966

АЛЬБЕРТ ЭЙНШТЕЙН

СОБРАНИЕ
НАУЧНЫХ ТРУДОВ

III

РАБОТЫ
ПО КИНЕТИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ,
ТЕОРИИ ИЗЛУЧЕНИЯ
И ОСНОВАМ
КВАНТОВОЙ МЕХАНИКИ

1901-1955



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»
МОСКВА 1966

АКАДЕМИЯ НАУК СОЮЗА ССР

КЛАССИКИ НАУКИ



СЕРИЯ «КЛАССИКИ НАУКИ»

Серия основана академиком *С. И. Вавиловым*

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ:

академик *И. Г. Петровский* (председатель), академик *А. А. Имшенецкий*,
академик *Б. А. Каванский*, академик *Б. М. Кедров*, член-корреспондент
АН СССР *Б. Н. Делоне*, профессор *И. В. Кузнецов* (зам. председателя),
профессор *Ф. А. Петровский*, профессор *Л. С. Полак*,
профессор *Н. А. Фигуровский*, профессор *И. И. Шафрановский*

2—3—2

Подписное издание



A. Einstein

ОТ РЕДАКЦИИ

Третий том собрания научных трудов А. Эйнштейна содержит все физические статьи, не связанные с теорией относительности (которые составили содержание первых двух томов). Только небольшая часть этих статей переиздавалась в сборниках и отдельных публикациях к юбилейным датам ¹.

Кроме статей по кинетической теории и теории излучения, в томе собраны полемические статьи по квантовой механике. Взгляды Эйнштейна на природу квантовых законов породили знаменитые дискуссии на сольвеевских конгрессах. Эти дискуссии описаны в статье Нильса Бора ², без чтения которой нельзя себе ясно представить прошедшие события, ставшие важным этапом в понимании квантовой механики.

В этот же том включена серия статей о полувекторах, которые написаны совместно с Майером.

¹ На русском языке в 1936 г. были изданы два сборника с научными статьями Эйнштейна: «Принцип относительности» (со статьями Лоренца, Эйнштейна, Пуанкаре и Минковского. Под ред. В. К. Фредерикса и Д. Д. Иваненко. Л., 1936) и «Броуновское движение» (со статьями Эйнштейна и Смолуховского. Под ред. Б. И. Давыдова). Аналогичные сборники выходили и на других языках. В 1923 г. в Японии было издано Собрание сочинений Эйнштейна, в которое вошло около 60 работ.

² N. B o h r. В сборнике «Albert Einstein, philosopher-scientist». The Library of Living philosophers, 7, 1949, 199. Перевод см. Н. Б о р. УФН, 1958, 66, 576. См. также Н. Б о р. Атомная физика и человеческое познание. М., 1964, стр. 51.

В работах по молекулярной теории Эйнштейн часто использует численные значения констант для различных веществ. Так как эти константы использовались лишь для иллюстрации теорий, которые носили еще приближенный характер, мы не приводим новых значений этих констант, которые легко можно найти в современных справочниках.

Статьи в этом томе были переведены А. А. Сазыкиным, Ю. А. Даниловым и А. Г. Чичериным. Статьи по теории броуновского движения перепечатаны практически без изменений из упомянутого сборника (в переводе К. И. Федченко). Переводы нескольких статей, выполненные В. В. Ивановым и А. Г. Любиной, взяты из журнала «Успехи физических наук».

Редакция благодарна Элен Дюкас, долго работавшей с Эйнштейном, за большую помощь в подготовке издания.

СЛЕДСТВИЯ ИЗ ЯВЛЕНИЙ КАПИЛЛЯРНОСТИ*

Если обозначить через γ механическую работу, которую необходимо совершить над жидкостью, чтобы увеличить ее поверхность на единицу, то γ не будет полным приращением энергии системы, в чем можно убедиться, рассматривая следующий круговой процесс. Возьмем некоторое количество жидкости, обладающее температурой T_1 (абсолютной) и поверхностью O_1 . Увеличим теперь изотермически поверхность от O_1 до O_2 , после чего повысим температуру до T_2 (при постоянной поверхности), а затем уменьшим поверхность до O_1 и охладим жидкость снова до T_1 . Если теперь предположить, что к телу нельзя подвести большее количество тепла, чем допускается его теплоемкостью, то при круговом процессе суммарное количество тепла, отнятого от тела, будет равно суммарному количеству сохранения энергии суммарная механическая работа, совершенная над телом, также будет равна нулю.

Итак, должно выполняться уравнение

$$(O_2 - O_1)\gamma_1 - (O_2 - O_1)\gamma_2 = 0 \text{ или } \gamma_1 = \gamma_2.$$

Однако это противоречит опыту.

Таким образом, остается только предположить, что изменение поверхности сопровождается также обменом тепла и что поверхности соответствует своя особая удельная теплоемкость. Обозначая через U энергию, через S — энтропию единицы поверхности жидкости, через s — удельную теплоемкость поверхности, через w_0 — количество тепла в механических единицах, необходимое для образования единицы поверхности, находим,

* *Folgerungen aus den Capillaritätsercheinungen.* Ann. Phys., 1901, 4, 513—523.

**5. Folgerungen aus den Capillaritätserscheinungen;
von Albert Einstein.**

Bezeichnen wir mit γ diejenige Menge mechanischer Arbeit, welche wir der Flüssigkeit zuführen müssen, um die freie Oberfläche um die Einheit zu vergrössern, so ist γ nicht etwa die gesamte Energiezunahme des Systems, wie folgender Kreisprocess lehrt. Sei eine bestimmte Flüssigkeitsmenge vorliegend von der (absoluten) Temperatur T_1 und der Oberfläche O_1 . Wir vermehren nun isothermisch die Oberfläche O_1 auf O_2 , erhöhen die Temperatur auf T_2 (bei constanter Oberfläche), vermindern dann die Oberfläche auf O_1 und kühlen dann die Flüssigkeit wieder auf T_1 ab. Nimmt man nun an, dass dem Körper ausser der ihm vermöge seiner specifischen Wärme zukommenden keine andere Wärmemenge zugeführt wird, so ist bei dem Kreisprocess die Summe der dem Körper zugeführten Wärme gleich der Summe der ihm entnommenen. Es muss also nach dem Princip von der Erhaltung der Energie auch die Summe der zugeführten mechanischen Arbeiten gleich Null sein.

Es gilt also die Gleichung:

$$(O_2 - O_1)\gamma_1 - (O_2 - O_1)\gamma_1 = 0 \quad \text{oder} \quad \gamma_1 = \gamma_2.$$

Dies widerspricht aber der Erfahrung.

Es bleibt also nichts anderes übrig als anzunehmen, dass mit der Aenderung der Oberfläche auch ein Austausch der Wärme verbunden sei, und dass der Oberfläche eine eigene specifische Wärme zukomme. Bezeichnen wir also mit U die Energie, mit S die Entropie der Oberflächeneinheit der Flüssigkeit, mit s die specifische Wärme der Oberfläche, mit w_0 die zur Bildung der Oberflächeneinheit erforderliche Wärme in mechanischem Maass, so sind die Grössen:

$$dU = s \cdot O \cdot dT + \{\gamma + w_0\} dO$$

und

$$dS = \frac{s \cdot O \cdot dT}{T} + \frac{w_0}{T} dO$$

vollständige Differentiale. Es gelten also die Gleichungen:

что величины

$$dU = sOdT + \{\gamma + w_0\}dO$$

и

$$dS = \frac{sO \cdot dT}{T} + \frac{w_0}{T} dO$$

являются полными дифференциалами. Таким образом, справедливы следующие уравнения

$$\frac{\partial (sO)}{\partial O} = \frac{\partial (\gamma + w_0)}{\partial T},$$

$$\frac{\partial}{\partial O} \left(\frac{sO}{T} \right) = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{w_0}{T} \right).$$

Из этих уравнений следует, что

$$\gamma + w_0 = \gamma - T \frac{\partial \gamma}{\partial T}.$$

Но это и есть полная энергия, необходимая для образования единицы поверхности.

Запишем еще соотношение

$$\frac{d}{dT} (\gamma + w_0) = -T \frac{d^2 \gamma}{dT^2}.$$

Экспериментальные исследования показывают, что γ почти всегда можно представить в виде линейной функции температуры, т. е., что энергия, необходимая для образования единицы поверхности жидкости, не зависит от температуры.

Таким же образом выводится соотношение

$$s = \frac{d\gamma}{dT} + \frac{dw_0}{dT} = \frac{d\gamma}{dT} - \frac{d\gamma}{dT} - T \frac{d^2 \gamma}{dT^2} = 0;$$

следовательно, поверхности следует приписывать не теплоемкость, а считать, что поверхностная энергия имеет потенциальный характер. Теперь уже видно, что величина

$$\gamma - T \frac{d\gamma}{dT}$$

является более удобной для стехиометрических исследований, чем применявшееся до сих пор значение γ , при температуре кипения. Тот факт, что энергия, необходимая для образования единицы поверхности, почти не изменяется с температурой, говорит о том, что конфигурация молекул в поверхностном слое не изменяется с температурой (если отвлечься от изменений порядка величины теплового расширения).

Чтобы выяснить стехиометрическую природу¹ величины

$$\gamma - T \frac{d\gamma}{dT},$$

я буду исходить из простейших предположений о природе молекулярных сил притяжения и буду проверять эти предположения, сравнивая их следствия с экспериментом. При этом я буду руководствоваться аналогией с гравитационными силами.

Итак, предположим, что относительная потенциальная энергия взаимодействия двух молекул имеет вид

$$P = P_{\infty} - c_1 c_2 \Phi(r),$$

причем c — характеристические постоянные для двух рассматриваемых молекул, а $\Phi(r)$ — независимая от природы молекул функция расстояния между ними. Предположим далее, что соответствующее выражение для n молекул будет иметь вид

$$\frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^n \sum_{\beta=1}^n c_{\alpha} c_{\beta} \Phi(r_{\alpha, \beta}).$$

Если, в частности, все молекулы одинаковые, то это выражение переходит в следующее:

$$\frac{1}{2} c^2 \sum_{\alpha=1}^n \sum_{\beta=1}^n \Phi(r_{\alpha, \beta}).$$

Предположим еще, что потенциал молекулярных сил по величине такой, каким он был бы в случае, если бы все вещество распределялось в пространстве равномерно; конечно, такое предположение нельзя считать точным. При этом предположении потенциал записывается в виде

$$P = P_{\infty} - \frac{1}{2} c^2 N^2 \iint d\tau \cdot d\tau' \varphi(r_{d\tau, d\tau'}),$$

где N — число молекул в единице объема. Если молекула нашей жидкости состоит из нескольких атомов, то аналогично случаю гравитационных сил необходимо положить $c = \sum c_{\alpha}$, причем c_{α} означают числа, характеризующие атомы элементов. Полагая еще $1/N = \nu$, причем ν означает мо-

¹ Т. е. связь с пространственным расположением молекул. Точнее, стехиометрия — часть химии, которая изучает весовые и объемные количественные отношения между реагирующими веществами. — *Прим. ред.*

лярный объем, получаем окончательную формулу:

$$P = P_{\infty} - \frac{1}{2} \frac{(\sum c_{\alpha})^2}{v^2} \iint d\tau \cdot d\tau' \varphi(r_{d\tau, d\tau'}).$$

Если мы теперь предположим, что вплоть до поверхности жидкость имеет постоянную плотность, а это вполне вероятно, поскольку поверхностная энергия не зависит от температуры, то тогда мы сможем вычислить потенциальную энергию как для единицы объема внутри жидкости, так и для единицы поверхности.

Именно, полагая

$$\frac{1}{2} \int_{x=-\infty}^{+\infty} \int_{y=-\infty}^{+\infty} \int_{z=-\infty}^{+\infty} dx dy dz \varphi(\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}) = K,$$

запишем потенциальную энергию единицы объема в виде

$$P = P_{\infty} - K \frac{(\sum c_{\alpha})^2}{v^2}.$$

Если мы возьмем жидкость, занимающую объем V и имеющую поверхность O , то после интегрирования получим

$$P = P_{\infty} - K \frac{(\sum c_{\alpha})^2}{v^2} V - K' \frac{(\sum c_{\alpha})^2}{v^2} O,$$

причем постоянная K' означает

$$\int_{x'=0}^{x'=1} \int_{y'=0}^{y'=1} \int_{z'=-\infty}^{z'=0} \int_{x=-\infty}^{x=\infty} \int_{y=-\infty}^{y=\infty} \int_{z=0}^{z=\infty} dx dy dz dx' dy' dz' \times \\ \times \varphi(\sqrt{(x-x')^2 + (y-y')^2 + (z-z')^2}).$$

Так как функция φ нам неизвестна, то связи между K и K' мы, разумеется, получить не можем.

Необходимо еще отметить следующее: хотя мы не знаем, обладает ли молекула жидкости массой в несколько раз большей массы молекулы газа или нет, из нашего вывода следует, что выражение для потенциальной энергии жидкости от этого не изменится. Для потенциальной энергии поверхности, основываясь на только что сделанном предположении, мы получаем:

$$P = K' \frac{(\sum c_{\alpha})^2}{v^2} = \gamma - T \frac{d\gamma}{dT},$$

или

$$\sum c_{\alpha} = v \sqrt{\gamma - T \frac{d\gamma}{dT}} \frac{1}{\sqrt{K'}}.$$

Так как величина в правой части последнего равенства может быть вычислена при температуре кипения для многих веществ из наблюдений Р. Шиффа, мы получаем обширный материал для определения величин c_α . Я взял весь материал из книги В. Оствальда по общей химии. Сначала приведу здесь данные, по которым я вычислил c_α для С, Н, О методом наименьших квадратов. В столбце « $\Sigma c_{\alpha \text{ выч}}$ » приведены значения Σc_α , вычисленные по химическим формулам из найденных c_α . Для изомерных соединений приводится одно значение, потому что соответствующие им значения левой части почти не отличаются одно от другого. Единицы выбраны произвольно, так как абсолютные значения c_α найти нельзя, поскольку величина K' неизвестна.

Я нашел:

$$c_H = -1,6, \quad c_C = 55,0, \quad c_O = 46,8.$$

Формула	Σc_α	$\Sigma c_\alpha \text{ выч.}$	Соединение
$C_{10}H_{16}$	510	524	Лимонный терпен
CO_2H_2	140	145	Муравьиная кислота
$C_2H_4O_2$	193	197	Уксусная кислота
$C_3H_6O_2$	250	249	Пропионовая кислота
$C_4H_8O_2$	309	301	Масляная и изомасляная кислоты
$C_5H_{10}O_2$	365	352	Валерьяновая кислота
$C_4H_6O_3$	350	350	Уксусный ангидрид
$C_6H_{10}O_4$	505	501	Диэтиловый эфир шавелевой кислоты
$C_8H_8O_2$	494	520	Метилбензоат
$C_9H_{10}O_2$	553	562	Этилбензоат
$C_6H_{10}O_3$	471	454	Ацетоуксусный эфир
C_7H_8O	422	419	Анизол
$C_8H_{10}O$	479	470	Фенетол и метилкрезолат
$C_8H_{10}O_2$	519	517	Диметилрезорцин
$C_5H_4O_2$	345	362	Фурфурол
$C_5H_{10}O$	348	305	Валерьяновый альдегид
$C_{10}H_{14}O$	587	574	Карвол

Видно, что отклонения почти во всех случаях не превышают ошибок эксперимента и не обнаруживают систематического поведения.

Затем я вычислил отдельно значения c для Cl, Br и J, разумеется, менее точные, и нашел

$$c_{Cl} = 60, \quad c_{Br} = 152, \quad c_J = 198.$$

Теперь я приведу таблицу, составленную совершенно таким же образом, как выше.

Формула	$\sum c_\alpha$	$\sum c_\alpha$ выч.	Соединение
C_6H_5Cl	385	379	Хлорбензол
C_7H_7Cl	438	434	Хлортолуол
C_7H_7Cl	450	434	Хлористый бензил
C_3H_5OCl	270	270	Эпихлоргидрин
C_2ONCl_3	358	335	Хлораль
C_7H_5OCl	462	484	Хлористый бензоил
$C_7H_5Cl_2$	492	495	Хлористый бензиден
Br_2	217	304	Бром
C_2H_5Br	251	254	Бромистый этил
C_3H_7Br	311	306	Бромистый пропил
C_3H_7Br	311	306	Бромистый изопропил
C_3H_5Br	302	309	Бромистый аллил
C_4H_5Br	353	354	Бромистый изобутил
$C_5H_{11}Br$	425	410	Бромистый изоамил
C_6H_5Br	411	474	Бромбензол
C_7H_7Br	421	576	Ортобромтолуол
$C_2H_4Br_2$	345	409	Бромистый этилен
$C_3H_6Br_2$	395	461	Бромистый пропилен
C_2H_5J	288	300	Иодистый этил
C_3H_7J	343	352	Иодистый пропил
C_3H_7J	357	352	Иодистый изопропил
C_3H_5J	338	355	Иодистый аллил
C_4H_9J	428	403	Иодистый изобутил
$C_5H_{11}J$	464	455	Иодистый изоамил

Мне кажется, что отклонения от нашей теории больше для тех веществ, которые обладают сравнительно большим молекулярным весом и малым молекулярным объемом.

Из наших предположений мы нашли, что потенциальная энергия единицы объема выражается в виде

$$P = P_\infty - K \frac{(\sum c_\alpha)^2}{v^2},$$

где K — некоторая постоянная, которую мы не можем вычислить, так как она определяется выбором значений c_α . Поэтому можно положить $K = 1$ и, таким образом, задать определение абсолютного значения c_α . Принимая это во внимание, мы получаем для потенциала, отнесенного к молекуле, следующее выражение:

$$P = P_\infty - \frac{(\sum c_\alpha)^2}{v}.$$

причем P_∞ означает, естественно, другую постоянную. Но второй член правой части этого равенства можно было бы теперь приравнять разности $D_m J - A v_d$ (здесь D_m — молекулярная теплота испарения, т. е. теплота испарения, умноженная на молекулярный вес, J — механический эквивалент теплоты, A — атмосферное давление в абсолютных единицах и v_d — молярный объем пара), если бы потенциальная энергия пара была равна нулю и если бы при температуре кипения кинетическая энергия при переходе от жидкости к газу не менялась. Первое из этих предположений, на мой взгляд, сомнений не вызывает. Поскольку же мы не в состоянии обосновать второе предположение и даже не можем оценить соответствующие величины, нам не остается ничего другого, как просто использовать эту разность для вычислений.

В третьем столбце приведенной ниже таблицы я поместил величины $\sqrt{D'_m \cdot v}$ в тепловых единицах, причем D'_m означает теплоту испарения, умноженную на внешнюю работу (в тепловых единицах). В четвертом столбце приведены значения величины Σc_α , определенные из опытов по капиллярности, а в пятом — отношения этих величин. Изомерные соединения снова объединены в одной строке.

Соединение	Формула	$\sqrt{D'_m \cdot v}$	Σc_α выч.	Отноше- ние
Изобутилпропионат	$C_7H_{14}O_2$	1157	456	2,54
Изоамилацетат	»			
Пропилацетат	»			
Изобутилизобутират	$C_8H_{18}O_2$	1257	510	2,47
Пропиловый эфир валерьяновой кислоты	»			
Изобутилбутират	»			
Изоамилпропионат	»			
Изоамилизобутират	$C_9H_{18}O_2$	1367	559	2,45
Изобутиловый эфир валерьяновой кислоты	»			
Изоамиловый эфир валерьяновой кислоты	$C_{10}H_{20}O_2$	1464	611	2,51
Бензол	C_6H_6	795	310	2,57
Толуол	C_7H_8	902	372	2,48
Этилбензол	C_8H_{10}	1005	424	2,37
Метаксилол	C_8H_{10}			
Пропилбензол	C_9H_{12}	1122	475	2,36
Мезитилен	»			
Цимол	$C_{10}H_{14}$	1213	527	2,30
Этилформиат	$C_8H_6O_2$	719	249	2,89
Метилацетат	»			
Этилацетат	$C_4H_8O_2$	837	301	2,78
Метилпропионат	»			

Содержание	Формула	$\sqrt{D' m \cdot v}$	$\sum c_\alpha$ выч.	Отноше- ние
Пропилформат	$C_4H_8O_2$			
Метилизобутират	$C_5H_{10}O_2$	882	353	2,50
Изобутиловый эфир муравьиной кислоты	»			
Этилпропионат	»			
Пропилацетат	»			
Метиловый эфир масляной кислоты	»			
Этиловый эфир изомасляной кислоты	$C_6H_{12}O_2$	971	405	2,40
Метиловый эфир валерьяновой кислоты	»			
Изобутилацетат	»			
Этиловый эфир масляной кислоты	»			
Пропилпропионат	»			
Изоамилформат	»			

Несмотря на то, что отношение в пятом столбце отнюдь не является постоянным, а, напротив, довольно явственно зависит от состава веществ, содержащийся в таблице материал все же можно использовать для того, чтобы определить, хотя бы по порядку величины, то число, на которое необходимо умножить наши значения c_α , чтобы выразить их в выбранных нами абсолютных единицах. Для искомого множителя в среднем получается следующее значение:

$$2,51 \sqrt{4,17 \cdot 10^7} = 1,62 \cdot 10^4.$$

Так как проведенное выше рассмотрение показывает, что кинетическое поведение молекул при испарении изменяется (по крайней мере, если правильно наше выражение для потенциальной энергии), то я предпринял попытку найти абсолютные значения c_α еще и другим способом. При этом я исходил из следующих соображений.

Если жидкость сжимается изотермически, так что количество тепла в ней не изменяется (это мы будем теперь предполагать), то выделившаяся при сжатии теплота равняется сумме работы сжатия и работы, совершенной молекулярными силами. Значит, мы можем вычислить последнюю работу, определив количество тепла, выделившееся при сжатии. В этом нам помогает принцип Карно.

Предположим, что состояние жидкости определяется давлением p (в абсолютных единицах) и абсолютной температурой T ; если мы обозначим через dQ тепло (в абсолютных единицах), подведенное к телу при бесконечно малом изменении его состояния, через dA — совершенную над телом механическую работу, и положим

$$dQ = Xdp + SdT,$$

$$dA = -pdv = -p \left(\frac{\partial v}{\partial p} dp + \frac{\partial v}{\partial T} dT \right) = pv\kappa dp - pv\alpha dT,$$

то условие, что dQ/T и $dQ + dA$ должны быть полными дифференциалами, дает нам уравнения

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{X}{T} \right) = \frac{\partial}{\partial p} \left(\frac{S}{T} \right)$$

и

$$\frac{\partial}{\partial T} (X - p\kappa) = \frac{\partial}{\partial p} (S - p\alpha).$$

При этом, очевидно, X означает количество тепла в механических единицах, подведенное к телу при изотермическом сжатии под давлением $p = 1$, S — удельную теплоемкость при постоянном давлении, κ — коэффициент сжимаемости, α — коэффициент теплового расширения. Из этих уравнений находим

$$Xd p = -T \left(\alpha + p \frac{\partial \alpha}{\partial p} + p \frac{\partial \kappa}{\partial T} \right) dp.$$

Теперь следует вспомнить о том, что при описании сжимаемости жидкостей атмосферным давлением, под которым обычно находятся наши тела, можно пренебречь; кроме того, сжатие в наших экспериментах оказывается почти точно пропорциональным сжимающим силам. Следовательно, все должно происходить так, как будто бы сжимающие силы были бесконечно малыми. С учетом этого наше уравнение запишется в виде

$$Xd p = -T\alpha dp.$$

Предполагая теперь, что при изотермическом сжатии кинетическая энергия системы не изменяется, мы получаем уравнение

$$Xd p + \text{работа сжатия} + \text{работа молекулярных сил} = 0.$$

Если P — потенциал молекулярных сил, работа их будет

$$\frac{\partial P}{\partial v} \frac{\partial v}{\partial p} dp.$$

Подставляя сюда наше выражение для величины молекулярных сил и учитывая, что работа сжатия по порядку величины равна dp^2 , получаем после отбрасывания этой бесконечно малой величины второго порядка

$$\frac{T\alpha}{\kappa} = \frac{(\sum c_\alpha)^2}{v^2},$$

где κ означает коэффициент сжимаемости в абсолютных единицах. Итак, мы получили еще один способ определения искомым коэффициентов пропорциональности при величинах c_α . Значения α и κ при температуре таяния льда я взял из таблиц Ландольта и Бернштейна. Для искомого множи-

теля получают значения:

Ксилол	$1,71 \cdot 10^4$	Этиловый спирт	$1,70 \cdot 10^4$
Цимол	$1,71 \cdot 10^4$	Метиловый спирт	$1,74 \cdot 10^4$
Терпентинное масло	$1,73 \cdot 10^4$	Пропиловый спирт	$1,82 \cdot 10^4$
Этиловый эфир	$1,70 \cdot 10^4$	Амиловый спирт	$2,00 \cdot 10^4$

Прежде всего надо заметить, что значения коэффициента, полученные двумя разными способами, с хорошей точностью совпадают, хотя они были найдены из совершенно разных явлений. Указанные выше значения свидетельствуют о вполне удовлетворительном согласии значений; отклонения наблюдаются только для спиртов, более богатых углеродом. Этого и следовало ожидать, так как из отклонений спиртов от закона теплового расширения Менделеева и от стехиометрического закона капиллярности Р. Шиффа уже раньше был сделан вывод, что в этих соединениях размеры молекул в жидкой фазе изменяются в зависимости от температуры. Таким образом, следует также ожидать, что в таких веществах при изотермическом сжатии происходят такие молекулярные изменения, что количество содержащегося в них тепла при постоянной температуре становится функцией объема.

Резюмируя, можно сказать, что оправдалось наше фундаментальное предположение: каждому атому соответствует молекулярное поле притяжения, не зависящее от температуры и от способа, которым этот атом связывается химически с другими атомами.

В заключение следует еще указать на то, что с возрастанием атомного веса постоянные c_α в общем увеличиваются, хотя не всегда и не пропорционально. Вопрос о том, нет ли какой-либо связи между нашими силами и силами гравитационными, должен оставаться пока совершенно открытым. Необходимо еще добавить, что введение функции $\varphi(r)$, не зависящей от природы молекул, следует понимать как некое приближение, равно как и замену сумм интегралами; в действительности наша теория, по-видимому, не оправдывается для веществ с малым атомным объемом, как показывает пример с водой. Решить эти вопросы можно только в результате детальных специальных исследований.

Цюрих, 13 декабря 1900 г.

Поступила 16 декабря 1900 г.

Это первая работа Эйнштейна, написанная в год сдачи им дипломных экзаменов в Федеральном высшем техническом училище в Цюрихе (Eidgenössische Technische Hochschule).

**О ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ
РАЗНОСТИ ПОТЕНЦИАЛОВ МЕЖДУ МЕТАЛЛАМИ
И ПОЛНОСТЬЮ ДИССОЦИИРОВАННЫМИ
РАСТВОРАМИ ИХ СОЛЕЙ
И ОБ ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ МЕТОДЕ
ИССЛЕДОВАНИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИЛ***

**§ 1. Гипотетическое обобщение второго начала
механической теории тепла**

Второе начало механической теории тепла можно применять к таким физическим системам, с которыми можно сколь угодно точно совершать обратимые круговые процессы. При этом, в соответствии с выводом второго начала, из невозможности превращения скрытой теплоты в механическую энергию необходимо постулировать, что эти процессы могут быть осуществлены. Однако представляется сомнительным, выполняется ли этот постулат в одном важном случае применения механической теории тепла, а именно: при смешивании двух или больше газов с помощью полупроницаемых перегородок. На предпосылке о реализуемости этого процесса базируются термодинамическая теория диссоциации газов и теория разбавленных растворов.

Как известно, это предположение заключается в следующем: для каждой пары газов *A* и *B* можно изготовить две разделяющие стенки, такие, что одна будет проницаемой для *A* и непроницаемой для *B*, а другая — наоборот. Если смесь многокомпонентная, то это предположение выглядит еще более сложным и менее вероятным. Но так как опыт полностью подтвердил результаты теории, хотя мы оперировали процессами, осуществимость которых вызывает серьезные сомнения, то возникает вопрос,

.....
* *Über die thermodynamische Theorie der Potenzialdifferenz zwischen Metallen und vollständig dissoziierten Lösungen ihrer Salze und über eine elektrische Methode zur Erforschung der Molekularkräfte.* Ann. Phys., 1902, 8, 798—814.

нельзя ли применять второе начало к неким идеальным процессам, не вступая в противоречие с опытом.

В этом смысле на основе имеющегося опыта можно высказать во всяком случае следующее положение: согласие с опытом сохранится, если второе начало распространить на физические смеси, отдельные компоненты которых удерживаются в определенных частях пространства с помощью консервативных сил, действующих на некоторых поверхностях. Это положение мы обобщим в виде следующей гипотезы.

Согласие с опытом сохранится, если второе начало применить к физическим смесям, на отдельные компоненты которых действуют произвольные консервативные силы.

В дальнейшем мы будем основываться на этой гипотезе всегда, даже тогда, когда это не кажется абсолютно необходимым.

§ 2. О зависимости разности электрических потенциалов между полностью диссоциированным раствором соли металла и электродом из того же металла от концентрации раствора и гидростатического давления

Предположим, что в цилиндрическом сосуде, ось которого совпадает с осью z декартовой системы координат, находится полностью диссоциированный раствор соли. Пусть vdo — число грамм-молекул растворенной соли в элементарном объеме do , $v_m do$ — число ионов металла, $v_s do$ — число ионов кислотных остатков в том же объеме, причем v_m и v_s — числа, целочисленные, кратные v , так что выполняются равенства:

$$v_m = n_m v,$$

$$v_s = n_s v.$$

Далее, пусть $nvEdo$ означает величину общего электрического заряда положительных ионов в do , а следовательно, и величину заряда отрицательных ионов (с точностью до бесконечно малых). Здесь n — сумма валентностей металлических ионов молекулы, E — количество электричества, необходимое для электролитического осаждения грамм-молекулы одновалентного иона.

Эти уравнения выполняются всегда, так как количеством лишних ионов одного сорта можно пренебречь.

Мы предположим далее, что на ионы металла и кислотного остатка действует внешняя консервативная сила, обладающая соответственно потенциалами (на один ион) P_m и P_s . В дальнейшем мы будем пренебрегать зависимостью плотности растворителя от давления и от плотности раство-

ренной соли и будем предполагать, что на частицы растворителя также действует консервативная сила, обладающая потенциалом (на один грамм-эквивалент растворителя) P_0 , причем в do содержится $v_0 do$ грамм-молекул растворителя.

Пусть все силовые функции зависят только от координаты z , а система находится в электрическом, тепловом и механическом равновесии. Тогда такие величины, как концентрация v , электрический потенциал π , осмотическое давление обоих видов ионов p_m и p_s , гидростатическое давление p_0 будут функциями только z .

Теперь в каждом объеме электролита оба вида ионов должны находиться во взаимном равновесии, что выражается уравнениями

$$-\frac{dp_m}{dz} \cdot \frac{1}{v} - n_m \frac{dP_m}{dz} - nE \frac{d\pi}{dz} = 0,$$

$$-\frac{dp_s}{dz} \cdot \frac{1}{v} - n_s \frac{dP_s}{dz} + nE \frac{d\pi}{dz} = 0,$$

причем

$$p_m = v n_m R T,$$

$$p_s = v n_s R T,$$

где R — постоянная, общая для ионов всех видов. Таким образом, уравнения принимают вид

$$n_m R T \frac{d \ln v}{dz} + n_m \frac{dP_m}{dz} + nE \frac{d\pi}{dz} = 0,$$

$$n_s R T \frac{d \ln v}{dz} + n_s \frac{dP_s}{dz} - nE \frac{d\pi}{dz} = 0. \quad (1)$$

Если известны значения P_m и P_s для всех z , а также значения v и π для одного определенного z , то уравнения (1) дают v и π как функции z . Кроме того, из условия, что раствор, как целое, находится в равновесии, получается уравнение для определения гидростатического давления p_0 , выражения для которого выписывать нет необходимости. Заметим только, что dp_0 не зависит от dv и $d\pi$ потому, что мы имеем право делать любые предположения о консервативных силах, действующих на молекулы растворителя.

Представим себе теперь, что при $z = z_1$ и $z = z_2$ в раствор с ионами некоторого металла введены электроды из того же металла, причем электроды занимают только исчезающе малую часть диаметра цилиндрического сосуда. Раствор и электроды совместно образуют физическую систему, которую мы заставим совершать следующий обратимый изотермический круговой процесс, состоящий из двух частей.

Первая часть процесса: *бесконечно медленно* пропускаем через раствор количество электричества nE , применяя в качестве анода и катода электроды, расположенные при $z = z_1$ и $z = z_2$.

Вторая часть процесса: *бесконечно медленно* механически возвращаем обратно из z_2 в z_1 то количество металла, которое было ранее перенесено электрически из z_1 в z_2 .

Прежде всего видно, что этот процесс строго обратимый, так как мысленно обе части процесса совершаются бесконечно медленно, а значит, состоят из (идеальных) равновесных состояний. Для такого процесса второе начало требует, чтобы сумма количеств тепла, подведенных к системе во время кругового процесса, обращалась в нуль. Первое начало в соединении со вторым требует, чтобы суммарная внешняя энергия, подведенная к системе во время кругового процесса, была равной нулю.

Во время первой части процесса подводится количество электрической энергии

$$-nE(\Pi_2 - \Pi_1),$$

где Π_2 и Π_1 — электрические потенциалы электродов.

Во время второй части процесса проводится энергия:

$$\int_{z_2}^{z_1} Kdz;$$

здесь K — действующая в положительном направлении оси z сила, необходимая для того, чтобы n_m передвигаемых ионов металла, находящихся теперь в металлическом состоянии, удерживать в покое при произвольном значении z . Как легко видеть, K удовлетворяет уравнению

$$K - n_m \frac{dP_m}{dz} - n_m v_m \frac{dp_0}{dz} = 0.$$

При этом v_m означает объем иона в металлическом состоянии. Следовательно, указанная работа принимает значение:

$$\begin{aligned} \int_{z_2}^{z_1} Kdz &= - \int_{z_1}^{z_2} \left(n_m \frac{dP_m}{dz} + n_m v_m \frac{dp_0}{dz} \right) dz = \\ &= -n_m [(P_{m2} - P_{m1}) + v_m (p_{02} - p_{01})], \end{aligned}$$

причем второй индекс означает координату электрода.

Итак, мы получаем уравнение

$$n \cdot E \cdot (\Pi_2 - \Pi_1) = -n_m (P_{m2} - P_{m1}) - n_m v_m (p_{02} - p_{01}). \quad (2)$$

Обозначая через π_1 и π_2 электрические потенциалы, существующие внутри раствора в сечениях, где находятся электроды, и интегрируя первое из уравнений (1), мы получаем

$$-n \cdot E (\pi_2 - \pi_1) = n_m (P_{m_2} - P_{m_1}) + n_m RT \ln \left(\frac{v_2}{v_1} \right),$$

причем v_1 и v_2 относятся снова к электродным сечениям.

Складывая эти уравнения, находим

$$(\Pi_2 - \Pi_1) - (\Pi_1 - \pi_1) = (\Delta\Pi)_2 - (\Delta\Pi)_1 = \frac{n_m RT}{nE} \ln \left(\frac{v_2}{v_1} \right) - \frac{n_m v_m}{nE} (p_{c_2} - p_{o_1}). \quad (3)$$

Поскольку v и p_0 совершенно не зависят друг от друга, это уравнение определяет зависимость разности потенциалов $\Delta\Pi$ между металлом и раствором от концентрации и гидростатического давления. Следует отметить, что гипотетические силы уже не входят в конечный результат. В противном случае гипотеза, введенная в § 1, привела бы к абсурду. Найденное уравнение можно разбить на два, а именно

$$\left. \begin{aligned} (\Delta\Pi)_2 - (\Delta\Pi)_1 &= \frac{n_m RT}{nE} \ln \left(\frac{v_2}{v_1} \right) \text{ при постоянном давлении,} \\ (\Delta\Pi)_2 - (\Delta\Pi)_1 &= -\frac{n_m v_m}{nE} (p_{o_2} - p_{o_1}) \text{ при постоянной концентрации.} \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

Окончательную формулу (3) можно было также получить и без предложенной в § 1 гипотезы, если внешние силы отождествить с силой тяжести Земли. Но тогда v и p_0 зависели бы друг от друга, и разложение на уравнения (4) было бы недопустимым.

Следует еще кратко упомянуть, что теория Нернста об электрических силах внутри диссоциированных электролитов вместе с первым из уравнений (4) позволяет вычислить электродвижущую силу концентрационного элемента. Таким способом получается уже многократно проверенный результат, до сих пор выводящийся из специальных предположений.

§ 3. О зависимости величины $\Delta\Pi$ от природы кислоты

Рассмотрим следующее идеальное равновесное состояние. Возьмем опять цилиндрический сосуд. Поместим в области I и II полностью диссоциированные растворы солей с тождественными ионами металла (один и тот же металл и один и тот же электрический заряд иона), но с разными

ионами кислотных остатков. Эти две части сосуда соединим промежуточным объемом V , заполненным раствором обеих солей. Предположим, что в V на ионы кислотных остатков действуют силы, потенциалы которых $P_s^{(1)}$ и $P_s^{(2)}$ зависят только от z , причем эти силы такие, что лишь бесконечно малое количество ионов первого типа попадает в область II и второго типа — в область I . Кроме того, выберем $P_s^{(1)}$ и $P_s^{(2)}$ так, чтобы концентрация металлических ионов в обоих объемах I и II была одинаковой. Положим также $p_{01} = p_{02}$.

Если в единице объема будет $v_m^{(1)}$ металлических ионов, соответствующих первой соли, и $v_m^{(2)}$ ионов, соответствующих второй соли, то

$$v_{m1}^{(1)} = v_{m2}^{(2)}, \quad v_{s1}^{(2)} = 0, \quad v_{s2}^{(1)} = 0, \quad (1)$$

причем нижние значки означают принадлежность объемам I или II .

Для V мы получаем условие равновесия металлических ионов

$$-RT \frac{d \ln (v_m^{(1)} + v_m^{(2)})}{dz} - \varepsilon E \frac{d\pi}{dz} = 0,$$

где ε — валентность металлического иона.

Интегрируя по V и учитывая уравнения (1), мы получаем

$$\pi_2 = \pi_1. \quad (2)$$

Далее, поместив в I и II электроды из металла, ионы которого находятся в растворе, построим следующий идеальный цикл.

Первая часть цикла: пропускаем бесконечно медленно через нашу систему количество электричества εE , используя электрод в объеме I как анод, а второй электрод — как катод.

Вторая часть цикла: возвращаем механическим путем металл, перемещенный путем электролиза из сечения $z = z_1$ в сечение $z = z_2$, снова к электроду, расположенному при $z = z_1$.

Из первого и второго начал механической теории теплоты снова заключаем, что сумма механической и электрической энергий, подведенных к системе в течение цикла, обращается в нуль. Поскольку, как легко видеть, вторая часть цикла не требует затрат энергии, мы получаем равенство

$$P_2 = P_1, \quad (3)$$

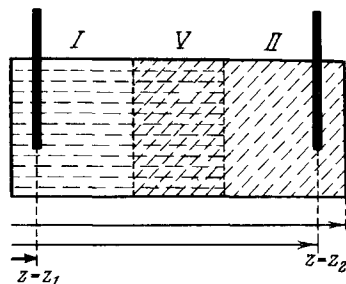


Рис. 1.

причем Π_2 и Π_1 опять означают потенциалы электродов. Вычитая равенство (2) из равенства (3), получаем

$$(\Pi_2 - \pi_2) - (\Pi_1 - \pi_1) = (\Delta\Pi)_2 - (\Delta\Pi)_1 = 0,$$

и, таким образом, следующее правило:

Разность потенциалов между металлом и полностью диссоциированным раствором соли этого металла в определенном растворителе не зависит от природы отрицательных ионов; она зависит только от концентрации ионов металла. Однако при этом предполагается, что электрический заряд металлического иона в солях одинаков.

§ 4

Прежде чем перейти к изучению зависимости $\Delta\Pi$ от природы растворителя, рассмотрим кратко теорию консервативных молекулярных сил в жидкостях. При этом я возьму из опубликованной ранее статьи¹ по этому вопросу обозначения, которые должны будут также оправдывать вводимые предположения.

Предполагается, что каждой молекуле жидкости или молекуле вещества, растворенного в жидкости, соответствует некоторая постоянная c , такая, что выражение для относительного потенциала молекулярных сил двух молекул, характеризуемых индексами 1 и 2, имеет вид:

$$P = P_\infty - c_1 c_2 \varphi(r), \quad (a)$$

где $\varphi(r)$ — функция расстояния, общая для всех видов молекул. Эти силы предполагаются аддитивными, так что относительный потенциал n молекул дается выражением:

$$\text{const} - \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^{\alpha=n} \sum_{\beta=1}^{\beta=n} c_\alpha c_\beta \varphi(r_{\alpha\beta}). \quad (б)$$

В частности, если все молекулы тождественны, то мы получаем выражение:

$$\text{const} - \frac{1}{2} c^2 \sum_{\alpha=1}^{\alpha=n} \sum_{\beta=1}^{\beta=n} \varphi(r_{\alpha\beta}). \quad (в)$$

¹ A. Einstein. Ann. Phys., 1904, 4, 513. (Статья 1).

Если закон взаимодействия и закон распределения молекул допускает замену сумм интегралами, то это выражение переходит в следующее

$$\text{const} - \frac{1}{2} c^2 N^2 \iint d\tau \cdot d\tau' \varphi(r_{d\tau, d\tau'}).$$

Здесь N означает число молекул в единице объема. Обозначив через N_0 число молекул в грамм-эквиваленте, находим молекулярный объем жидкости $N_0/N = v$. Предполагая, что исследованию подлежит один грамм-эквивалент, и пренебрегая влиянием поверхности жидкости, запишем наше последнее выражение в форме:

$$\text{const} - \frac{1}{2} \frac{c^2}{v} N_0^2 \int_{-\infty}^{\infty} d\tau' \varphi(r_0, d\tau').$$

Выберем теперь единицы для c так, что это выражение приобретает вид

$$\text{const} - \frac{c^2}{v}, \text{ т. е. положим } \frac{1}{2} N_0^2 \int_{-\infty}^{\infty} d\tau' \cdot \varphi(r_0, d\tau') = 1. \quad (\Gamma)$$

Этим равенством устанавливается абсолютная мера для величин c . В упомянутой статье показано, что согласие с опытом не нарушается, если положить $c = \Sigma c_\alpha$, где величины c_α относятся к атомам, из которых состоит молекула.

Вычислим теперь потенциал притяжения грамм-молекулы ионов по отношению к растворителю, причем особо подчеркнем предположение, что притягивающие поля растворителя не влияют на электрические заряды ионов. Позднее наш метод позволит нам решить вопрос о допустимости этого предположения.

Если c_j означает молекулярную постоянную иона и c_e — молекулярную постоянную растворителя, то потенциал молекулы иона относительно растворителя будет иметь вид:

$$\text{const} - \sum_e c_j c_e \varphi(r) = \text{const} - c_j c_e N_e \int d\tau \cdot \varphi(r_0, d\tau),$$

где N_e — число молекул растворителя в единице объема.

Поскольку $N_0/N_e = v_e$, это выражение переходит в

$$\text{const} - c_j c_e \frac{N_0}{v_e} \int d\tau \varphi(r_0, d\tau).$$

Однако, так как грамм-эквивалент содержит N_0 молекул иона, то для от-

носительного потенциала грамм-эквивалента иона мы получаем

$$\text{const} - \frac{c_j c_e}{v_e} N_0^2 \int d\tau \varphi(r_0, d\tau) = \text{const} - 2 \frac{c_j c_e}{v_e}.$$

Вводя концентрацию растворителя $1/v_e = v_e$, получаем формулу:

$$P_{je} = \text{const} - 2c_j c_e v_e. \quad (\text{д})$$

Если растворитель представляет собой смесь нескольких жидкостей, которые будут различаться индексами, то мы получим

$$P_{je} = \text{const} - 2c_j \sum c_e v_e, \quad (\text{д}')$$

где символы v_e означают числа грамм-молекул отдельных компонент растворителя в единице объема. Формула (д') приближенно выполняется и в том случае, когда величины v_e не постоянны в пространстве.

§ 5. О зависимости электрической разности потенциалов между металлом и полностью диссоциированным раствором соли этого металла от природы растворителя

Снова возьмем цилиндрический сосуд, разделенный, как и в § 3, на объемы I , II и соединяющий объем V . Предположим, что в объеме I находится первый, в объеме II — второй растворитель, а в объеме V — их смесь, причем в последнем объеме пусть действуют силы, препятствующие диффузии растворителей. Поместим в сосуд растворенную соль в состоянии полной диссоциации. На ионы кислотных остатков этой соли в объеме V должны действовать силы, потенциал которых P_s пусть будет выбран так, что концентрация соли в объемах I и II одинакова. Найдем теперь условие равновесия для ионов металла. Ось z снова направим параллельно оси цилиндра из объема I в объем II .

Для сил электрического происхождения, действующих на грамм-эквивалент, получается выражение

$$- \frac{n}{n_m} E \frac{d\pi}{dz}.$$

Сила осмотического давления на грамм-эквивалент равна:

$$- RT \frac{d \ln v}{dz}.$$

Молекулярные силы, отнесенные к грамм-эквиваленту, даются выражением:

$$-\frac{d}{dz} (-2c_m c_e^{(1)} \nu_e^{(1)} - 2c_m c_e^{(2)} \nu_e^{(2)});$$

здесь верхние индексы относятся к растворителю. Значит, искомое условие равновесия имеет вид:

$$-\frac{n}{n_m} E \frac{d\pi}{dz} - RT \frac{d \ln \nu}{dz} + \frac{d}{dz} (2c_m c_e^{(1)} \nu_e^{(1)} + 2c_m c_e^{(2)} \nu_e^{(2)}) = 0.$$

Интегрируя по V и учитывая, что концентрация ν в объемах I и II одинакова и что $\nu_e^{(2)}$ в I и $\nu_e^{(1)}$ в II , по предположению, равны нулю, получаем

$$\pi_2 - \pi_1 = \frac{n_m}{n} \frac{2c_m}{E} (c_e^{(2)} \nu_e^{(2)} - c_e^{(1)} \nu_e^{(1)}),$$

причем верхние индексы относятся к объемам I или II соответственно.

Представим себе теперь, что в объемы I и II помещены электроды из металла, соль которого находится в растворе; построим круговой процесс, при котором через систему пропускается количество электричества $(n/n_m)E$ и снова возвращается перенесенное количество металла назад механическим путем, что не требует работы, если предположить равенство гидростатических давлений в объемах I и II . Применяя первое и второе начало термодинамики, получаем

$$\Pi_2 - \Pi_1 = 0.$$

Вычитая оба результата, находим

$$(\Pi_2 - \pi_2) - (\Pi_1 - \pi_1) = (\Delta\Pi)^{(2)} - (\Delta\Pi)^{(1)} = -\frac{n_m}{n} \frac{2c_m}{E} (c_e^{(2)} \nu_e^{(2)} - c_e^{(1)} \nu_e^{(1)}).$$

Если каждый из двух растворителей представляет собой смесь нескольких непроводящих жидкостей, то получается более общая формула

$$(\Delta\Pi)^{(2)} - (\Delta\Pi)^{(1)} = \frac{n_m}{n} \frac{2c_m}{E} (\sum c_e^{(2)} \nu_e^{(2)} - \sum c_e^{(1)} \nu_e^{(1)}),$$

в которой ν_e означает число грамм-молекул компоненты растворителя в элементе объема смеси растворителей.

Следовательно, разность потенциалов $\Delta\Pi$ зависит от природы растворителя. На этой зависимости можно основать метод исследования молекулярных сил.

§ 6. Метод определения постоянных c для ионов металла и для растворителя

Пусть в цилиндрическом сосуде находятся два полностью диссоциированных раствора солей; эти соли будем обозначать нижними индексами. Пусть растворитель во всем сосуде одинаков, будем обозначать его верхним индексом. Снова разделим сосуд на объемы I, II и соединяющий объем V . В объем I поместим только первую соль, в объем II — только вторую соль; пусть в объеме V происходит диффузия двух солей. Введем в объемы I и II электроды из металлов, соответствующих ионам в растворе, с потенциалами Π_1 и Π_2 ; ко второму электроду припаем кусок металла, из которого состоит первый электрод, причем потенциал этого куска пусть будет Π_2 . Обозначив электрические потенциалы внутри несмешанных растворов, находящихся в объемах I и II , символами π_1 и π_2 , мы получим соотношение:

$$(\Pi_2 - \Pi_1)^{(1)} = (\Pi_2 - \Pi'_2) + (\Pi'_2 - \pi_2)^{(1)} + (\pi_2 - \pi_1)^{(1)} - (\Pi_1 - \pi_1)^{(1)}.$$

Если теперь мы изготовим точно такую же установку, с тем единственным различием, что возьмем другой растворитель, обозначаемый верхним индексом (2), то получим соотношение:

$$(\Pi_2 - \Pi_1)^{(2)} = (\Pi_2 - \Pi'_2) + (\Pi'_2 - \pi_2)^{(2)} - (\pi_2 - \pi_1)^{(2)} - (\Pi_1 - \pi_1)^{(2)}.$$

Вычитая отсюда первое соотношение и учитывая найденный в § 5 результат, находим

$$(\Pi_2 - \Pi_1)^{(2)} - (\Pi_2 - \Pi_1)^{(1)} = [(\pi_2 - \pi_1)^{(2)} - (\pi_2 - \pi_1)^{(1)}] - \frac{2}{E} \left[\left(\frac{c_m n m}{n} \right)_2 - \left(\frac{c_m n m}{n} \right)_1 \right] (c_e^{(2)} \nu_e^{(2)} - c_e^{(1)} \nu_e^{(1)}).$$

Обобщение этого вывода на случай, когда имеются смеси растворителей, легко получается методом, применявшимся в § 5.

Значения левой части этого равенства получаются непосредственно из опыта. Определением первого члена в правой части мы займемся в следующем параграфе; пока же отметим, что этот член можно вычислить по данным концентрациям и молекулярным проводимостям взятых ионов в рассматриваемом растворителе, если построить соответствующую экспериментальную установку. Поэтому наше соотношение позволяет вычислить второй член в правой части.

Воспользуемся этим обстоятельством для того, чтобы определить постоянные c для ионов металла и чтобы проверить наши гипотезы. В серии экспериментов описанного выше типа мы применим те же самые два рас-

творителя. Тогда для всей серии исследований будет оставаться постоянной величина:

$$\frac{2}{E} (c_e^{(2)} \nu_e^{(2)} - c_e^{(1)} \nu_e^{(1)}) = k = \text{const.}$$

Приравнявая $n_1/n_{m1} = E_1$ и т. д. соответственно валентности иона первого и т. д. металла, находим, что последний вычисленный член правой части служит относительной мерой величины

$$\left(\frac{c_{m_2}}{\varepsilon_2} - \frac{c_{m_1}}{\varepsilon_1} \right).$$

Исследуя таким образом все парные комбинации металлов, получаем в относительных единицах величины

$$\left(\frac{c_{m_j}}{\varepsilon_j} - \frac{c_{m_k}}{\varepsilon_k} \right).$$

Сами величины c_m/ε в тех же единицах можно получить, если выполнить аналогичное исследование в условиях, когда в состав солей и электродов в объемах I и II входит один и тот же металл, а ε , т. е. валентность (электрический заряд) иона металла, в этих двух объемах разная. Тогда можно определить и сами значения величин c_m в тех же единицах для отдельных металлов. Ряд таких исследований даст, таким образом, отношения величин c_m , т. е. констант молекулярного притяжения ионов металлов. Этот ряд величин c_m не должен зависеть от природы взятых солей, а отношения полученных таким способом c_m не должны зависеть от природы обоих растворителей, которые мы применяли в исследованиях. Далее необходимо потребовать, чтобы величины c_m были независимыми от электрического заряда (валентности) иона. Если это так, то сделанное выше предположение о том, что молекулярные силы не действуют на электрические заряды ионов, будет правильным.

Найти хотя бы приближенные абсолютные значения величин c_m можно, взяв приближенные значения величин k для обоих растворителей из цитированной выше статьи и применив формулу $c = \Sigma c_\alpha$. Конечно, здесь следует заметить, что как раз для жидкостей, чаще всего применяемых в качестве растворителей, а именно для воды и спирта, нельзя установить справедливость закона притяжения с помощью явлений капиллярности, испарения и сжимаемости.

С таким же успехом наш результат позволяет изучать константы c_e растворителей, если исследованию подвергать ионы двух металлов и варьировать растворители, так что теперь постоянной можно считать величину

$$\frac{2}{E} \left[\left(\frac{c_m^{n_m}}{n} \right)_2 - \left(\frac{c_m^{n_m}}{n} \right)_1 \right].$$

Однако общее рассмотрение проблемы было бы сопряжено с большими трудностями, так как уравнения (β) являются нелинейными относительно неизвестных. Мы ограничимся только определением $\pi_2 - \pi_1$. Умножим уравнения (β) соответственно на ε_{m1} , $-\varepsilon_{s1}$, ε_{m2} , $-\varepsilon_{s2}$ и с учетом (α) получим.

$$\frac{\partial \varphi}{\partial z} = 0,$$

причем

$$\varphi = RT \left(v_{m1} \varepsilon_{m1} \frac{\partial v_{m1}}{\partial z} - v_{s1} \varepsilon_{s1} \frac{\partial v_{s1}}{\partial z} + \dots \right) + \\ + (v_{m1} \varepsilon_{m1}^2 v_{m1} + v_{s1} \varepsilon_{s1}^2 v_{s1} + \dots) \frac{\partial \pi}{\partial z}.$$

Интегрируя это уравнение по z и учитывая, что всюду, где диффузия не происходит, производные

$$\frac{\partial v_{m1}}{\partial z}, \quad \frac{\partial v_{s1}}{\partial z}, \quad \dots, \quad \frac{\partial \pi}{\partial z}$$

обращаются в нуль, мы получаем

$$\varphi = 0.$$

Поскольку время следует считать постоянным, можно написать

$$d\pi = - \frac{RT (v_{m1} \varepsilon_{m1} dv_{m1} - v_{s1} \varepsilon_{s1} dv_{s1} + v_{m2} \varepsilon_{m2} dv_{m2} - v_{s2} \varepsilon_{s2} dv_{s2})}{v_{m1} \varepsilon_{m1}^2 v_{m1} + v_{s1} \varepsilon_{s1}^2 v_{s1} + v_{m2} \varepsilon_{m2}^2 v_{m2} + v_{s2} \varepsilon_{s2}^2 v_{s2}}.$$

Выражение в правой части в общем случае не является полным дифференциалом, а это значит, что $\Delta\pi$ определяется не только концентрациями в областях, где диффузия не происходит, но и характером диффузионного процесса. Тем не менее выполнить интегрирование можно, несколько изменив постановку опыта.

Представим себе, что объем V разбит на три части (1), (2) и (3), причем перед началом опыта эти части разделены одна от другой перегородками. Пусть объем (1) сообщается с объемом I , объем (3) — с объемом II , а в объеме (2) пусть растворены сразу обе соли, с точно такими же концентрациями, как в I или II . Итак, перед началом опыта в объемах I и (1) находится в растворенном виде только первая соль, в объемах II и (3) — только вторая, в объеме (2) — смесь обеих солей. При этом концентрация повсюду постоянна. В начале опыта перегородки убираются и затем сразу измеряется разность потенциалов между электродами. Для этого же времени можно выполнить интегрирование по диффундирующим слоям, так как

в первом диффундирующем слое постоянны v_{m1} и v_{s1} , во втором — постоянны v_{m2} и v_{s2} .

Интегрирование дает

$$\pi_2 - \pi_1 = RT \left\{ \frac{v_{m1} - v_{s1}}{v_{m1}\epsilon_{m1} + v_{s1}\epsilon_{s1}} \ln \left[1 + \frac{v_{m1}\epsilon_{m1}^2 v_{m1} + v_{s1}\epsilon_{s1}^2 v_{s1}}{v_{m2}\epsilon_{m2}^2 v_{m2} + v_{s2}\epsilon_{s2}^2 v_{s2}} \right] - \frac{v_{m2} - v_{s2}}{v_{m2}\epsilon_{m2} + v_{s2}\epsilon_{s2}} \ln \left[1 + \frac{v_{m2}\epsilon_{m2}^2 v_{m2} + v_{s2}\epsilon_{s2}^2 v_{s2}}{v_{m1}\epsilon_{m1}^2 v_{m1} + v_{s1}\epsilon_{s1}^2 v_{s1}} \right] \right\}.$$

Метод упрощается, если в объемы *I* и *II* возможно поместить одни и те же ионы кислотного остатка в одинаковой концентрации. Соединяя в этом случае объем *I* непосредственно с объемом *II*, следует для начала процесса диффузии положить

$$\frac{\partial (v_{s1} + v_{s2})}{\partial z} = 0; \quad v_{s1} + v_{s2} = v_s = \text{const.}$$

По предположению также имеем

$$\epsilon_{s1} = \epsilon_{s2} = \epsilon_s \quad \text{и} \quad v_{s1} = v_{s2} = v_s.$$

Тогда равенство (α) принимает вид:

$$v_{m1}\epsilon_{m1} + v_{m2}\epsilon_{m2} - v_s\epsilon_s = 0. \quad (\alpha')$$

Первое и второе уравнения системы (β) не изменяются, а из третьего и четвертого после сложения их получается:

$$v_s \frac{\partial}{\partial z} \left(RT \frac{\partial v_s}{\partial z} - \epsilon_s v_s E \frac{\partial \pi}{\partial z} \right) = \frac{\partial v_s}{\partial t}.$$

Исключая с помощью равенства (α') из измененной таким образом системы (β) производные по времени, мы получаем, как и прежде, выражение для $d\pi$, являющееся полным дифференциалом.

Интегрируя, находим

$$\pi_2 - \pi_1 = - \frac{RT}{E} \frac{v_{m2} - v_{m1}}{v_{m2}\epsilon_{m2} - v_{m1}\epsilon_{m1}} \ln \frac{\epsilon_{m2}^2 v_{m2} v_{m2} + \epsilon_s^2 v_s v_s}{\epsilon_{m1}^2 v_{m1} v_{m1} + \epsilon_s^2 v_s v_s},$$

причем теперь числовые индексы означают пределы интегрирования. Учитывая соотношения

$$\epsilon_{m1} v_{m1} = \epsilon_s v_s = \epsilon_{m2} v_{m2},$$

мы получаем еще более простую формулу:

$$\pi_2 - \pi_1 = - \frac{RT}{E} \frac{v_{m2} - v_{m1}}{v_{m2}\epsilon_2 - v_{m1}\epsilon_1} \ln \frac{\epsilon_{m2} v_{m2} + \epsilon_s v_s}{\epsilon_{m1} v_{m1} + \epsilon_s v_s}.$$

В заключение я хотел бы извиниться за то, что предлагаю здесь лишь общий план трудоемкого исследования и сам не занимаюсь экспериментом; для этого у меня нет возможностей. Но эта работа все же достигнет своей цели, если после знакомства с ней кто-нибудь займется экспериментальным исследованием проблемы молекулярных сил.

Берн, апрель 1902 г.

Поступила 30 апреля 1902 г.

Исследование поведения молекул в жидкости и растворе, с которого Эйнштейн начал свою деятельность, приводит его к работам по термодинамике (статья 3—5) и по броуновскому движению (статья 6, 8, 9, 14, 15).

КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ТЕПЛООВОГО РАВНОВЕСИЯ И ВТОРОГО НАЧАЛА ТЕРМОДИНАМИКИ*

Как ни велики достижения кинетической теории теплоты в области физики газов, теория эта до сих пор не имеет под собой удовлетворительной механической основы, поскольку законы теплового равновесия и второе начало термодинамики пока еще не удалось получить из одних только уравнений механики и теории вероятности, хотя Максвелл и Больцман в своих теориях почти достигли этой цели. В настоящем исследовании ставится задача восполнить этот пробел. Одновременно с этим получается обобщение второго начала, имеющее большое значение для применений термодинамики. Кроме того, математическое выражение для энтропии выводится с точки зрения механики.

§ 1. Механическое изображение физической системы

Представим себе, что произвольная физическая система может быть описана как механическая система, состояние которой однозначно определяется очень большим числом координат p_1, \dots, p_n и соответственным числом скоростей

$$\frac{dp_1}{dt}, \dots, \frac{dp_n}{dt}.$$

Допустим, что энергия E этой механической системы складывается из двух частей — потенциальной энергии V и кинетической энергии L . Пусть первая будет функцией одних только координат, вторая же — квадра-

* *Kinetische Theorie des Wärmegleichgewichtes und des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik.* Ann. Phys., 1902, 9, 417—433. (Ср. статью 28.— *Ред.*)

тичной функцией их производных

$$\frac{d p_v}{dt} = p'_v,$$

с коэффициентами из произвольных функций от p . Предположим, что на массы системы действуют внешние силы двойного рода. Силы первого рода обладают потенциалом V_a и отражают внешние условия (силу тяжести, тепловое действие твердых стенок и т. д.); потенциал этот может явно зависеть от времени, но производная его по времени должна быть достаточно малой. Силы второго рода не сводятся к потенциалу и быстро изменяются во времени. Их следует рассматривать как силы, обеспечивающие подвод тепла. Если такие силы отсутствуют, а внешний потенциал V_a не зависит явно от времени, мы получаем адиабатический процесс.

Введем еще в качестве переменных, описывающих состояние системы (переменные состояния), линейные комбинации скоростей — импульсы q_1, \dots, q_n , определенные системой n уравнений вида

$$q_v = \frac{\partial L}{\partial p'_v},$$

где L — функция p_1, \dots, p_n и p'_1, \dots, p'_n .

§ 2. О распределении возможных состояний между тождественными адиабатическими стационарными системами при почти одинаковом содержании энергии

Представим себе бесконечно большое число (N) тождественных систем, энергия которых распределяется непрерывно в интервале между двумя мало отличающимися значениями \bar{E} и $\bar{E} + \delta E$. Предположим, что внешние силы непотенциального типа отсутствуют и что потенциал V_a не зависит явно от времени, так что наши системы являются консервативными. Исследуем распределение по состояниям, считая его стационарным.

Сделаем предположение, что помимо энергии $E = L + V_a + V_i$, или функции от этой величины, в изолированной системе не существует другой постоянной во времени функции, зависящей только от переменных состояния p и q ; в дальнейшем мы будем рассматривать только системы, удовлетворяющие этому условию. Сделанное предположение равносильно допущению, что распределение наших систем по состояниям определяется

только величиной E и что распределение устанавливается само собой при любых начальных значениях переменных состояния, если только они удовлетворяют нашему условию для энергии. В самом деле, если бы для системы существовало еще одно условие типа $\varphi(p_1, \dots, q_n) = \text{const}$, неприводимое к виду $\varphi(E) = \text{const}$, то соответствующим выбором начальных условий можно было, очевидно, добиться того, чтобы для каждой из N систем функция φ приняла любое наперед заданное значение. Но так как эти значения не меняются со временем, то отсюда следует, например, что сумме $\Sigma\varphi$, распространенной на все системы, при заданном значении E можно было бы придать любое наперед заданное значение, выбирая соответствующие начальные условия. Но, с другой стороны, $\Sigma\varphi$ однозначно вычисляется из распределения по состояниям, так что разным значениям $\Sigma\varphi$ отвечают разные распределения по состояниям. Таким образом оказывается, что существование второго такого интеграла φ с необходимостью ведет к следствию, что распределение по состояниям не определяется одной лишь энергией E и что оно обязательно должно зависеть от начальных состояний систем.

Обозначая символом g бесконечно малую область изменения всех переменных состояния $p_1, \dots, p_n, q_1, \dots, q_n$, выбираемую так, что значение $E(p_1, \dots, q_n)$ лежит между E и $E + \delta E$, если переменные состояния принадлежат области g , мы можем написать для распределения по состояниям уравнение следующего вида:

$$dN = \psi(p_1, \dots, q_n) \int_g dp_1, \dots, dq_n,$$

где dN — число систем, переменные состояния которых в данное время находятся в области g . Это уравнение выражает условие стационарности распределения.

Выберем теперь бесконечно малую область G . Количество систем, переменные состояния которых в некоторый заданный момент времени $t = 0$ принадлежат области G , будет

$$dN = \psi(P_1, \dots, Q_n) \int_G dP_1 \dots dQ_n,$$

где большие буквы указывают на то, что переменные относятся к $t = 0$.

Допустим теперь, что прошло произвольное время t . Если система при $t = 0$ обладала определенными значениями переменных состояния P_1, \dots, Q_n , то к моменту времени $t = t$ она будет обладать определенными значениями переменных p_1, \dots, q_n . Системы, переменные состояния которых при $t = 0$ принадлежали области G , и притом только такие системы, к моменту

времени $t = t$ будут принадлежать к определенной области g , так что выполняется уравнение

$$dN = \psi(p_1, \dots, q_n) \int_g dp_1 \dots dq_n.$$

Но для каждой такой системы справедлива теорема Лиувилля, которая может быть выражена в виде:

$$\int dP_1 \dots dQ_n = \int dp_1 \dots dq_n.$$

Из трех последних уравнений следует ¹

$$\psi(P_1, \dots, Q_n) = \psi(p_1, \dots, q_n).$$

Следовательно, ψ есть инвариант системы, который в соответствии со сказанным выше должен иметь вид: $\psi(p_1, \dots, q_n) = \psi^*(E)$. Однако для всех рассмотренных систем $\psi^*(E)$ отличается от $\psi^*(\bar{E}) = \text{const}$ лишь на бесконечно малую величину, и наше уравнение состояния гласит просто

$$dN = A \int_g dp_1 \dots dq_n,$$

где через A обозначена величина, независимая от p и q .

§ 3. 0 (стационарной) вероятности состояний системы S , которая механически связана с системой Σ , обладающей относительно бесконечно большой энергией

Снова рассмотрим бесконечно большое число (N) механических систем, энергия которых заключена между двумя бесконечно мало отличающимися пределами \bar{E} и $\bar{E} + \delta\bar{E}$. Пусть каждая из таких механических систем, в свою очередь, представляет собой механическое соединение системы S с переменными состояниями p_1, \dots, q_n и системы Σ с переменными состояниями π_1, \dots, χ_n . Выражение для полной энергии обеих систем пусть будет таким, чтобы теми частями энергии, которые возникают вследствие воздействия масс одной подсистемы на массы другой подсистемы, можно было пренеб-

¹ Ср. L. Boltzmann. Gastheorie. Т. II, § 32 и 37. (См. перевод: Л. Больцман. Лекции по теории газов. М., 1953, стр. 348, 368.— Ред.).

речь по сравнению с энергией E подсистемы S . Допустим далее, что энергия H подсистемы Σ бесконечно велика по сравнению с E . Тогда с точностью до бесконечно малых величин высшего порядка можно положить

$$E = H + E.$$

Выберем теперь бесконечно малую по всем переменным состояниям $p_1, \dots, q_n, \pi_1, \dots, \chi_n$ область g , такую, что E лежит между постоянными значениями \bar{E} и $\bar{E} + \delta\bar{E}$. Тогда число dN систем, переменные состояния которых принадлежат области g , в соответствии с результатом предыдущего параграфа, будет:

$$dN = A \int_g dp_1 \dots d\chi_n.$$

Заметим теперь, что вместо A можно взять какую-нибудь непрерывную функцию энергии, при $E = \bar{E}$ принимающую значение A . Ведь вследствие этого наш результат изменится лишь бесконечно мало. В качестве такой функции мы выберем $A' e^{-2hE}$, где h — пока произвольная постоянная, которую мы скоро определим. Таким образом, напишем

$$dN = A' \int_g e^{-2hE} dp_1 \dots d\chi_n.$$

Спросим теперь: сколько систем находится в состояниях, которым соответствуют значения p_1 , находящиеся между p_1 и $p_1 + dp_1$, значения p_2 — между p_2 и $p_2 + dp_2$, ..., значения q_n — между q_n и $q_n + dq_n$, но π_1, \dots, χ_n имеют произвольные значения, совместимые с условиями наших систем? Обозначая это число через dN' , получаем:

$$dN' = A' e^{-2hE} dp_1 \dots dq_n \int e^{-2hH} d\pi_1 \dots d\chi_n.$$

При этом интегрирование распространяется на такие значения переменных состояний, для которых H лежит между $\bar{E} - E$ и $\bar{E} - E + \delta\bar{E}$. Теперь мы утверждаем, что значение h следует выбирать таким и только таким, чтобы интеграл в нашем уравнении не зависел от E .

Интеграл $\int e^{-2hH} d\pi_1 \dots d\chi_n$, в котором пределы интегрирования определяются значениями \bar{E} и $\bar{E} + \delta\bar{E}$, при определенном $\delta\bar{E}$, очевидно, является функцией только E ; обозначим ее через $\chi(E)$. Интеграл в выражении для dN' тогда можно записать в виде

$$\chi(\bar{E} - E).$$

Так как энергия E бесконечно мала по сравнению с \bar{E} , то с точностью до

бесконечно малых высшего порядка этому выражению можно придать вид

$$\chi(\bar{E} - E) = \chi(\bar{E}) - E\chi'(\bar{E}).$$

Следовательно, условие, необходимое и достаточное для того, чтобы этот интеграл не зависел от E , гласит

$$\chi'(\bar{E}) = 0.$$

Но теперь можно положить

$$\chi(E) = e^{-2hE} \omega(E).$$

где $\omega(E) = \int d\pi_1 \dots d\chi_n$, причем интегрирование распространяется на все значения переменных, для которых энергия лежит между E и $E + \delta E$.

Значит, найденное для h условие принимает вид:

$$e^{-2h\bar{E}} \omega(\bar{E}) \left\{ -2h + \frac{\omega'(\bar{E})}{\omega(\bar{E})} \right\} = 0,$$

или

$$h = \frac{1}{2} \frac{\omega'(\bar{E})}{\omega(\bar{E})}.$$

Таким образом, для h всегда существует одно и только одно значение, удовлетворяющее найденным условиям. Поскольку далее, как будет показано в следующих параграфах, $\omega(E)$ и $\omega'(E)$ всегда положительны, то и h будет всегда положительной величиной.

Если мы выберем h этим способом, то интеграл сведется к величине, независимой от E , так что число систем, переменные которых p_1, \dots, q_n лежат в указанных пределах, будет равно:

$$dN' = A'' e^{-2hE} dp_1 \dots dq_n.$$

Следовательно, и при другом значении A'' мы получили прежнее выражение для вероятности того, что переменные состояния системы, связанной механически с другой системой, обладающей относительно бесконечно большой энергией, находятся между бесконечно близкими пределами для случая, когда состояние стационарное.

§ 4. Доказательство положительности величины h

Пусть $\varphi(x)$ — однородная квадратичная функция переменных x_1, \dots, x_n . Рассмотрим величину $z = \int dx_1 \dots dx_n$, причем пределы интегрирования определяются условием, что $\varphi(x)$ принимает значения между некоторой

величиной y и $y + \Delta$, где Δ — постоянная. Мы утверждаем, что величина z , являющаяся функцией только y , всегда растет с увеличением переменной y , если $n > 2$.

Вводя новые переменные $x_1 = \alpha x'_1, \dots, x_n = \alpha x'_n$, причем $\alpha = \text{const}$, получаем

$$z = \alpha^n \int dx'_1 \dots dx'_n.$$

Далее получаем $\varphi(x) = \alpha^2 \varphi(x')$. Значит, пределы интегрирования для $\varphi(x')$ в полученном интеграле будут

$$\frac{y}{\alpha^2} \quad \text{и} \quad \frac{y + \Delta}{\alpha^2}.$$

Далее, если Δ — величина бесконечно малая, что мы будем предполагать, то получаем

$$z = \alpha^{n-2} \int dx'_1 \dots dx'_n.$$

При этом $\varphi(x')$ всегда находится между пределами

$$\frac{y}{\alpha^2} \quad \text{и} \quad \frac{y + \Delta}{\alpha^2}.$$

Предшествующее уравнение можно записать в виде

$$z(y) = \alpha^{n-2} z \left(\frac{y}{\alpha^2} \right).$$

Выбирая положительный множитель α и $n > 2$, всегда имеем

$$\frac{z(y)}{z(y/\alpha^2)} > 1,$$

что и требовалось доказать.

Этот результат мы используем для доказательства положительности h .

Мы нашли, что

$$h = \frac{1}{2} \frac{\omega'(E)}{\omega(E)},$$

причем

$$\omega(E) = \int dp_1 \dots dq_n$$

и E принимает значения между \bar{E} и $\bar{E} + \delta\bar{E}$. По определению величина $\omega(E)$ заведомо положительна, и нам остается лишь показать, что производная $\omega'(E)$ также всегда положительна.

Выберем E_1 и E_2 так, чтобы было $E_2 > E_1$, и докажем, что $\omega(E_2) > \omega(E_1)$, разлагая $\omega(E_1)$ на бесконечно большое число слагаемых вида

$$d[\omega(E_1)] = dp_1 \dots dp_n \int dq_1 \dots dq_n.$$

В написанном интеграле переменные p принимают определенные значения, а именно такие, что $V \leq E_1$. Пределы интегрирования определяются так, что L находится между $E_1 - V$ и $E_1 + \delta\bar{E} - V$.

Каждому такому бесконечно малому слагаемому соответствует в $\omega(E_2)$ вклад

$$d[\omega(E_2)] = dp_1 \dots dp_n \int dq_1 \dots dq_n,$$

где p и q принимают те же значения, что и в $d[\omega(E_1)]$, но L принимает значения между $E_2 - V$ и $E_2 - V + \delta\bar{E}$.

Таким образом, в соответствии с только что доказанной теоремой

$$d[\omega(E_2)] > d[\omega(E_1)].$$

Следовательно,

$$\sum d[\omega(E_2)] > \sum d[\omega(E_1)],$$

причем суммирование распространяется на все соответствующие области переменных p .

Однако, если суммирование распространить на все значения p , то

$$\sum d[\omega(E_1)] = \omega(E_1),$$

так что

$$V \leq E_1.$$

Далее имеем

$$\sum d[\omega(E_2)] < \omega(E_2),$$

так как область изменения переменных p , определяемая уравнением

$$V \leq E_2,$$

полностью включает в себя область, определяемую уравнением

$$V \leq E_1.$$

§ 5. 0 тепловом равновесии

Возьмем теперь некоторую систему S вполне определенного устройства и назовем ее термометром. Приведем ее в механическое взаимодействие с системой Σ , обладающей относительно бесконечно большой энергией. Если состояние в целом будет стационарным, то состояние термометра определится уравнением

$$dW = Ae^{-2hE} dp_1 \dots dq_n,$$

причем dW означает вероятность того, что значения переменных, описывающих состояние термометра, находятся в указанных здесь пределах. При этом постоянные A и h связаны соотношением

$$1 = A \int e^{-2hE} dp_1 \dots dq_n;$$

здесь интегрирование распространяется на все возможные значения переменных состояния. Значит, величина h полностью определяет состояние термометра. Назовем h температурной функцией, заметив, что, в соответствии со сказанным выше, каждая наблюдаемая в системе S величина H должна быть функцией только h , пока потенциал V_a остается постоянным, как мы предполагали. Но величина h зависит только от состояния системы Σ (§ 3) и, следовательно, не зависит от того, каким образом осуществляется тепловая связь систем Σ и S . Отсюда сразу следует теорема: если система Σ связана с двумя бесконечно малыми системами-термометрами S и S' , то этим обоим термометрам соответствует одна и та же величина h . Если системы S и S' тождественны, то им соответствует еще и одно единственное значение наблюдаемой величины H .

Введем теперь только тождественные термометры S и назовем H наблюдаемой мерой температуры. Мы получаем, следовательно, теорему: наблюдаемая в S мера температуры H не зависит от способа механической связи систем Σ и S . По нашему предположению, величина H определяет h ; в свою очередь, h определяет энергию E системы Σ , а энергия определяет состояние системы.

Из доказанного немедленно следует, что две системы Σ_1 и Σ_2 в случае механической связи не могут образовать систему, находящуюся в стационарном состоянии, если два соединенных с ними термометра S не показывают одинаковой меры температуры, или, что то же самое, если они не обладают одинаковой температурной функцией. Поскольку состояние систем Σ_1 и Σ_2 полностью определяется величинами h_1 и h_2 , или H_1 и H_2 , то отсюда следует, что температурное равновесие может существовать только при условии $h_1 = h_2$ или $H_1 = H_2$.

Теперь остается еще показать, что две системы с одинаковой температурной функцией h (или одинаковой мерой температуры H) можно соединить механически в одну единую систему с той же температурной функцией.

Объединим теперь две механические системы Σ_1 и Σ_2 механически в одну систему, но так, чтобы слагаемые энергии, содержащие переменные состояния обеих систем, были бесконечно малыми. Как Σ_1 , так и Σ_2 соединим с бесконечно малым термометром S . Его показания H_1 и H_2 с точностью до бесконечно малых величин будут совпадать, потому что они относятся только к разным местам единой системы, находящейся в стационарном состоянии. Разумеется, будут совпадать также h_1 и h_2 . Представим себе теперь, что общие для обеих систем слагаемые энергии бесконечно медленно убывают до нуля. При этом как величины H и h , так и распределения по состояниям обеих систем изменяются бесконечно мало, поскольку они определяются только значением энергии. Если теперь провести полное механическое разделение систем Σ_1 и Σ_2 , то соотношения

$$H_1 = H_2, \quad h_1 = h_2$$

все же сохранятся, и распределение по состояниям изменится бесконечно мало. Но H_1 и h_1 будут относиться уже только к Σ_1 , а H_2 и h_2 — только к Σ_2 . Наш процесс строго обратимый, так как он складывается из последовательности стационарных состояний. Мы приходим, таким образом, к теореме:

Две системы с одинаковой температурной функцией h можно объединить в одну единую систему с той же функцией h так, что их распределение по состояниям изменится бесконечно мало.

Итак, равенство величин h есть необходимое и достаточное условие для стационарности связи (теплового равновесия) двух систем. Отсюда сразу следует: если две пары систем Σ_1 и Σ_2 , Σ_1 и Σ_3 можно стационарно объединить механически (в тепловом равновесии), то так же можно объединить Σ_2 и Σ_3 .

Я хочу здесь заметить, что мы использовали пока предположение о том, что системы — механические, лишь в той мере, в какой мы применяли теорему Лиувилля и закон сохранения энергии. Однако основы термодинамики, вероятно, можно построить для более широкого класса систем. Но здесь мы не будем этого делать, а будем опираться только на уравнения механики. Важный вопрос о том, в какой степени можно освободить ход рассуждений от использованных механических представлений и обобщить его, здесь затрагиваться не будет².

² Ср. статью 4. — Ред.

§ 6. О механическом смысле величины h^3

Кинетическая энергия L системы является однородной квадратичной функцией величин q . Линейной подстановкой всегда можно ввести переменные r такие, что кинетическая энергия примет вид:

$$L = \frac{1}{2}(\alpha_1 r_1^2 + \alpha_2 r_2^2 + \dots + \alpha_n r_n^2)$$

и что

$$\int dq_1 \dots dq_n = \int dr_1 \dots dr_n,$$

если интегралы распространить на соответствующие бесконечно малые области. Величины r Больцман называет моментоидами. Средняя кинетическая энергия, соответствующая моментоиду, если система объединяется в одно целое с другой системой, обладающей много большей энергией, принимает вид:

$$\frac{\int A'' e^{-2h[V + \alpha_1 r_1^2 + \alpha_2 r_2^2 + \dots + \alpha_n r_n^2]} \frac{\alpha_n r_n^2}{2} dp_1 \dots dp_n \cdot dr_1 \dots dr_n}{\int A'' e^{-2h[V + \alpha_1 r_1^2 + \alpha_2 r_2^2 + \dots + \alpha_n r_n^2]} dp_1 \dots dp_n \cdot dr_1 \dots dr_n} = \frac{1}{4h}.$$

Таким образом, средняя кинетическая энергия всех моментоидов системы одна и та же и равна

$$\frac{1}{4h} = \frac{L}{n},$$

где L — кинетическая энергия системы.

§ 7. Идеальные газы. Абсолютная температура

Развитая теория содержит как частный случай максвелловское распределение по состояниям для идеальных газов. Именно, если в § 3 мы будем понимать под системой S молекулу газа, под Σ — совокупность всех остальных молекул, то для вероятности того, что значения переменных p_1, \dots, q_n системы S лежат в бесконечно малой (по отношению ко всем этим переменным) области g , получится выражение

$$dW = A e^{-2hE} \int_g dp_1 \dots dq_n.$$

³ Ср. Л. Б о л т з м а н. Gastheorie. Т. II, §§ 33, 34, 42 (См. перевод; Л. Б о л з м а н. Лекции по теории газов. 4. II. М., 1953. — Ред.).

Наше выражение для величины h , найденное в § 3, показывает также, что величина h с точностью до бесконечно малых оставалась бы той же и для молекулы другого газа, находящегося в системе, если только системы Σ , определяющие h для обеих молекул, совпадают с точностью до бесконечно малых величин. Тем самым доказано обобщенное распределение Максвелла для идеальных газов.

Далее получается сразу, что средняя кинетическая энергия движения центра тяжести молекулы газа, находящейся в системе S , равна $(3/4)h$, так как она соответствует трем импульсам. Но кинетическая теория газов учит, что эта величина пропорциональна давлению газа в постоянном объеме. Полагая давление, по определению, пропорциональным абсолютной температуре, получаем соотношение вида:

$$\frac{1}{4h} = \kappa T = \frac{1}{2} \frac{\omega(\bar{E})}{\omega'(\bar{E})},$$

где κ — универсальная постоянная, ω — функция, введенная в § 3.

§ 8. Второе начало термодинамики как следствие механической теории

Рассмотрим заданную физическую систему S как механическую систему с координатами p_1, \dots, p_n . В качестве переменных состояния в ней введем величины

$$\frac{dp_1}{dt} = p'_1, \dots, \frac{dp_n}{dt} = p'_n.$$

Пусть P_1, \dots, P_n — внешние силы, стремящиеся увеличивать значения координат системы. Пусть V_i — потенциальная энергия системы, L — кинетическая энергия, представляющая собой однородную квадратичную функцию p'_v . Для такой системы уравнения движения Лагранжа принимают вид:

$$\frac{\partial (V_i - L)}{\partial p_v} + \frac{d}{dt} \left[\frac{\partial L}{\partial p'_v} \right] - P_v = 0, \quad (v = 1, \dots, v = n).$$

Внешние силы складываются из двух частей разной природы. Первые из них, $P_v^{(1)}$, — это те силы, которые представляют условия, налагаемые на систему, и выводятся из потенциала, зависящего только от координат p_1, \dots, p_n (например, адиабатические стенки, сила тяжести и т. д.):

$$P_v^{(1)} = \frac{\partial V_a}{\partial p_v}.$$

Так как мы будем рассматривать процессы, которые с хорошим приближением изображаются последовательностями стационарных состояний, то необходимо предполагать, что частные производные по времени величин $\partial V_a / \partial p_v$ можно считать бесконечно малыми, хотя V_a и содержит явно время.

Другие силы, $P_v^{(2)} = \Pi_v$, нельзя свести к потенциалу, зависящему только от p_v . Силы Π_v — это те силы, которые способствуют подводу тепла.

Полагая $V_a + V_i = V$, перепишем уравнения движения в виде:

$$\Pi_v = \frac{\partial (V - L)}{\partial p_v} + \frac{d}{dt} \left\{ \frac{\partial L}{\partial p'_v} \right\}.$$

Тогда работа, сообщаемая системе силами Π_v за время dt , изображает отнятое за время dt у системы S количество тепла dQ , которое мы будем измерять в механических единицах.

$$dQ = \sum \Pi_v dp_v = \sum \frac{\partial V}{\partial p_v} dp_v - \sum \frac{\partial L}{\partial p_v} dp_v + \sum \frac{dp_v}{dt} \frac{d}{dt} \left\{ \frac{\partial L}{\partial p'_v} \right\} dt.$$

Но так как

$$\sum p'_v \frac{d}{dt} \left\{ \frac{\partial L}{\partial p'_v} \right\} dt = d \sum p'_v \frac{\partial L}{\partial p'_v} - \sum \frac{\partial L}{\partial p'_v} dp'_v,$$

и далее

$$\sum \frac{\partial L}{\partial p'_v} p'_v = 2L, \quad \sum \frac{\partial L}{\partial p'_v} dp'_v + \sum \frac{\partial L}{\partial p'_v} dp'_v = dL,$$

то

$$dQ = \sum \frac{\partial V}{\partial p_v} dp_v + dL.$$

Так как

$$T = \frac{1}{4\pi h} = \frac{L}{n\kappa},$$

то

$$\frac{dQ}{T} = n\kappa \frac{dL}{L} + 4\pi h \sum \frac{\partial V}{\partial p_v} dp_v. \quad (1)$$

Займемся теперь выражением

$$\sum \frac{\partial V}{\partial p_v} dp_v.$$

Оно представляет собой приращение потенциальной энергии системы, которое произошло бы за время dt , если бы потенциал V зависел от времени неявно. Элемент времени dt следует выбирать настолько большим, чтобы вместо суммы можно было подставить ее среднее значение для бесконечно большого числа систем S с одинаковой температурой, но все же настолько

малым, чтобы явные изменения h и V во времени оставались бесконечно малыми.

Допустим, что бесконечно большое число систем S в стационарных состояниях, которые обладают одинаковыми значениями h и V_a , перейдут в новые стационарные состояния, характеризуемые общими для всех систем значениями $h + \delta h$, $V + \delta V$. Символом « δ » будем обозначать вообще изменение некоторой величины при переходе системы в новое состояние, а символом « d » — уже не изменение во времени, а полный дифференциал.

Количество систем, переменные состояния которых до изменения находятся внутри бесконечно малой области g , дается формулой

$$dN = A e^{-2h(V+L)} \int dp_1 \dots dp_n;$$

при этом мы можем по своему желанию для каждого заданных значений h и V_a выбрать произвольную постоянную V так, что постоянная A будет равна единице. Мы сделаем это для того, чтобы упростить вычисления, и будем обозначать определенную таким образом функцию через V^* .

Теперь легко видеть, что искомая величина принимает значение

$$\sum \frac{\partial V^*}{\partial p_n} dp_n = \frac{1}{N} \int \delta \{e^{-2h(V+L)}\} V^* dp_1 \dots dq_n, \quad (2)$$

причем интегрирование распространяется на все значения переменных. Этим выражением определяется увеличение средней потенциальной энергии системы, которое произошло бы в случае, если распределение по состояниям изменилось бы в соответствии с δV^* и δh , а значение V осталось бы неизменным.

Далее получаем

$$4\kappa h^3 \sum \frac{\partial V}{\partial p_n} dp_n = \frac{4\kappa}{N} \int \delta \{e^{-2h(V^*+L)}\} hV \cdot dp_1 \dots dq_n = 4\kappa \delta [h\bar{V}] - \\ - \frac{4\kappa}{N} \int e^{-2h(V^*+L)} \delta [hV] dp_1 \dots dq_n. \quad (3)$$

Интегрирование здесь и в дальнейшем проводится по всем возможным значениям переменных. Далее следует учесть, что количество рассматриваемых систем сохраняется. Это приводит к уравнению:

$$\int \delta [e^{-2h(V^*+L)}] dp_1 \dots dq_n = 0,$$

или

$$\int e^{-2h(V^*+L)} \delta (hV) dp_1 \dots dq_n + \delta \bar{h} \int e^{-2h(V^*+L)} \delta (L) dp_1 \dots dq_n = 0,$$

или

$$\frac{4\kappa}{N} \int e^{-2h(V^*+L)} \delta(hV) dp_1 \dots dq_n + 4\kappa \bar{L} \delta h = 0. \quad (4)$$

В (3) и (4) \bar{V} и \bar{L} означают средние значения потенциальной и кинетической энергии N систем. Складывая (3) и (4), получаем

$$4\kappa h \sum \frac{\partial V^*}{\partial p_v} dp_v = 4\kappa \delta [h\bar{V}] + 4\kappa \bar{L} \delta h,$$

или, поскольку

$$h = \frac{n}{4\bar{L}}, \quad \delta h = -\frac{n}{4\bar{L}^2} \cdot \delta L,$$

$$4\kappa h \sum \frac{\partial V}{\partial p_v} dp_v = 4\kappa \delta [h\bar{V}] - n\kappa \frac{\delta L}{\bar{L}}.$$

Подставляя эту формулу в (1), находим

$$-\frac{dQ}{T} = \delta [4\kappa h \bar{V}^*] = \delta \left(\frac{\bar{V}^*}{T} \right).$$

Таким образом, dQ/T есть полный дифференциал. Так как

$$\frac{\bar{L}}{T} = n\kappa \text{ и, значит, } \delta \left(\frac{\bar{L}}{T} \right) = 0,$$

то можно также положить

$$\frac{dQ}{T} = \delta \left(\frac{E^*}{T} \right).$$

Следовательно, E^*/T с точностью до произвольной аддитивной постоянной выражает энтропию системы, причем сделана подстановка $E^* = V^* + L$. Таким образом, второе начало появляется как необходимое следствие механической картины мира.

§ 9. Вычисление энтропии

Найденное для энтропии ε выражение $\varepsilon = E^*/T$ лишь кажется простым; в действительности величина E^* должна вычисляться из механических свойств системы. Именно

$$E^* = E + E_0,$$

причем E задается непосредственно, а E_0 как функция E и h определяется условием:

$$\int e^{-2h(E \pm E_0)} dp_1 \dots dq_n = N.$$

Итак, получаем

$$\varepsilon = \frac{E^*}{T} = \frac{E}{T} + 2\kappa \ln \left\{ \int e^{-2hE} dp_1 \dots dq_n \right\} + \text{const}.$$

В полученном выражении произвольная постоянная, прибавляемая к величине E , не влияет на результат, и третий член, обозначенный «const», не зависит от V и T .

Выражение для энтропии ε примечательно тем, что оно зависит только от E и T , причем конкретное представление E в виде суммы потенциальной и кинетической энергии уже не появляется. Это обстоятельство позволяет предполагать, что наши результаты имеют более общее значение, чем использованные механические представления, тем более, что выражение для h , найденное в § 3, обладает таким же свойством.

§ 10. Обобщение второго начала

О природе сил, соответствующих потенциалу V_a , не требуется делать никаких предположений. Не требуется даже предполагать, что такие силы существуют в природе. Это значит, что из механической теории теплоты следует, что мы придем к правильным результатам, если будем применять принцип Карно к идеальным процессам, которые получаются из наблюдаемых только путем введения произвольных потенциалов V_a . Конечно, результаты, получаемые из теоретического рассмотрения этих процессов, приобретают реальный смысл только тогда, когда идеальные вспомогательные потенциалы V_a в них уже не входят.

Берн, июнь 1902 г.

Поступила 26 июля 1902 г.

Результаты, описанные в статьях 3—5, получены Эйнштейном независимо от Дж. Гиббса, о работах которого он в то время не знал. (Ср. статью 28).

ТЕОРИЯ ОСНОВ ТЕРМОДИНАМИКИ *

В опубликованной недавно работе ¹ я показал, что законы температурного равновесия и понятие энтропии можно вывести в рамках кинетической теории теплоты. Теперь, естественно, возникает вопрос, действительно ли необходима кинетическая теория для вывода этого фундаментального положения термодинамики или же для этого, быть может, достаточно предположений более общего характера. То, что последнее действительно справедливо, и то, каким способом можно прийти к цели, будет показано в настоящей статье.

§ 1. Об общем математическом представлении процессов в изолированных физических системах

Предположим, что состояние некоторой рассматриваемой нами физической системы однозначно определяется очень большим числом (n) скалярных величин p_1, p_2, \dots, p_n , которые мы называем переменными состояния. Тогда изменение системы за элемент времени dt будет определяться изменениями dp_1, dp_2, \dots, dp_n переменных состояния за этот элемент времени.

Пусть система изолирована, т. е. взаимодействие рассматриваемой системы с другими системами отсутствует. Тогда ясно, что состояние системы в определенный момент времени однозначно определяет изменение системы в следующий элемент времени dt , т. е. величины dp_1, dp_2, \dots, dp_n . Это

* *Eine Theorie der Grundlagen der Thermodynamik.* Ann. Phys., 1903, 11, 170—187. (Ср. статью 28 и примеч. на стр. 49.— *Ред.*)

¹ Статья 3. — *Прим. ред.*

утверждение равносильно системе уравнений вида

$$\frac{dp_i}{dt} = \Phi_i(p_1, \dots, p_n) \quad (i = 1, \dots, n), \quad (1)$$

где Φ_i — однозначные функции своих аргументов.

Для такой системы линейных дифференциальных уравнений в общем случае не существует не содержащего явно время интегрального уравнения вида:

$$\Psi(p_1, \dots, p_n) = \text{const.}$$

Но для системы уравнений, описывающей изменения некоторой замкнутой физической системы, мы должны предполагать, что существует по крайней мере одно такое уравнение, а именно уравнение сохранения энергии,

$$E(p_1, \dots, p_n) = \text{const.}$$

Мы сразу предположим, что никаких других независимых интегральных уравнений не существует.

§ 2. О стационарном распределении по состояниям бесконечно большого числа изолированных физических систем, обладающих почти равной энергией

Опыт показывает, что изолированная физическая система через некоторое время приходит в состояние, в котором ни одна наблюдаемая величина системы уже не изменяется со временем; мы будем называть это состояние стационарным. Для того, чтобы уравнения (1) могли описывать такую физическую систему, необходимо, очевидно, подчинить функции Φ_i некоторому условию.

Предположим теперь, что наблюдаемая величина всегда определяется средним по времени значением некоторой функции переменных состояния p_1, \dots, p_n и что эти переменные состояния p_1, \dots, p_n всегда проходят через одни и те же системы значений с постоянной частотой. Из этого условия, которое мы будем принимать за исходное предположение, с необходимостью следует постоянство средних значений всех функций величин p_1, \dots, p_n , а, значит, в соответствии со сказанным выше, и постоянство всякой наблюдаемой величины.

Уточним это предположение. Рассмотрим некоторую физическую систему, описываемую уравнениями (1) и обладающую энергией E , от произвольного момента времени до момента времени T . Представим себе, что

мы выбрали некоторую произвольную область Γ изменения переменных p_1, \dots, p_n ; тогда в некоторый момент времени T значения переменных p_1, \dots, p_n будут находиться либо в этой области Γ , либо вне ее. Таким образом, они будут находиться в выбранной нами области Γ в течение некоторой доли времени T , которую мы обозначим через τ . Тогда наше условие гласит: если величины p_1, \dots, p_n суть переменные состояния некоторой физической системы, а, значит, системы, приходящей в стационарное состояние, то отношение τ/T при $T = \infty$ для каждой области Γ стремится к определенному пределу. Предел этот бесконечно мал для всякой бесконечно малой области.

На этой предпосылке основывается следующее рассуждение. Представим себе очень большое число (N) независимых систем, которые все описываются одной системой уравнений (1). Возьмем теперь произвольный момент времени t и поставим вопрос о распределении этих N систем по возможным состояниям, предполагая, что энергии E всех систем лежат между двумя бесконечно близкими значениями E^* и $E^* + \delta E^*$. Из введенного выше предположения немедленно следует, что вероятность того, что переменные состояния одной случайно выбранной из N систем в момент времени t находятся внутри области Γ , принимает значение

$$\lim_{T=\infty} \frac{\tau}{T} = \text{const.}$$

Таким образом, число систем, переменные состояния которых в момент времени t лежат в области Γ , равно

$$N \lim_{T=\infty} \frac{\tau}{T},$$

т. е. не зависит от времени. Если g — бесконечно малая по всем переменным область координат изменения p_1, \dots, p_n , то число систем, переменные состояния которых в произвольный момент времени заполняют произвольную выбранную бесконечно малую область g , будет равно

$$dN = \varepsilon(p_1, \dots, p_n) \int_g dp_1 \dots dp_n. \quad (2)$$

Функцию ε мы получим, записывая требование, чтобы распределение состояний, определяемое уравнением (2), было стационарным. Если, в частности, мы выберем область g так, что p_1 находится между определенными значениями p_1 и $p_1 + dp_1$, p_2 — между p_2 и $p_2 + dp_2, \dots, p_n$ — между p_n и $p_n + dp_n$, то для момента времени t имеем:

$$dN_t = \varepsilon(p_1, \dots, p_n) dp_1 dp_2 \dots dp_n,$$

причем индекс при dN означает время. Учитывая уравнение (1), получаем далее для времени $t + dt$ и той же области изменения переменных состояния

$$dN_{t+dt} = dN_t - \sum_{\nu=1}^{\nu=n} \frac{\partial (\varepsilon \varphi_\nu)}{\partial p_\nu} dp_1 \dots dp_n \cdot dt.$$

Но так как $dN_t = dN_{t+dt}$, поскольку распределение стационарное, то

$$\sum \frac{\partial (\varepsilon \varphi_\nu)}{\partial p_\nu} = 0.$$

Отсюда получается

$$-\sum \frac{\partial \varphi_\nu}{\partial p_\nu} = \sum \frac{\partial (\ln \varepsilon)}{\partial p_\nu} \varphi_\nu = \sum \frac{\partial (\ln \varepsilon)}{\partial p_\nu} \frac{dp_\nu}{dt} = \frac{d(\ln \varepsilon)}{dt},$$

причем $d(\ln \varepsilon)/dt$ означает производную по времени функции $\ln \varepsilon$ для отдельной системы с учетом временного изменения величин p_ν .

Далее получаем

$$\varepsilon = e^{-\int dt \sum_{\nu=1}^{\nu=n} \frac{\partial \varphi_\nu}{\partial p_\nu} + \psi(E)} = e^{-m + \psi(E)}.$$

Неизвестная функция ψ есть независимая от времени постоянная интегрирования, которая хотя и может зависеть от переменных p_1, \dots, p_n , но, в соответствии со сделанным в § 1 предположением, они должны входить в ψ в такой же комбинации, в какой эти переменные входят в энергию.

Но так как $\psi(E) = \psi(E^*) = \text{const}$ для всех N рассматриваемых систем, то в нашем случае выражение для ε сводится к следующему:

$$\varepsilon = \text{const } e^{-\int dt \sum_{\nu=1}^{\nu=n} \frac{\partial \varphi_\nu}{\partial p_\nu}} = \text{const } e^{-m}.$$

Теперь, в соответствии со сказанным выше, имеем

$$dN = \text{const } e^{-m} \int_g dp_1 \dots dp_n.$$

Для простоты введем для рассматриваемых систем новые переменные состояния π_ν . Тогда:

$$dN = \frac{e^{-m}}{D(\pi_1 \dots \pi_n)} \int d\pi_1 \dots d\pi_n,$$

где символом D означен функциональный определитель.

Выберем теперь новые координаты так, чтобы выполнялось равенство

$$e^{-m} = \frac{D(\pi_1 \dots \pi_n)}{D(p_1 \dots p_n)}.$$

Этому равенству можно удовлетворить бесконечно большим числом способов; например, полагая

$$\begin{aligned} \pi_2 &= p_2, \\ \pi_3 &= p_3, \\ &\dots \\ \pi_n &= p_n. \end{aligned} \quad \pi_1 = \int e^{-m} dp_1.$$

Итак, используя новые переменные, мы получаем

$$dN = \text{const} \int d\pi_1 \dots d\pi_n.$$

В дальнейшем мы всегда будем пользоваться такими переменными.

§ 3. О распределении состояний системы, соприкасающейся с системой, обладающей практически бесконечно большой энергией

Предположим теперь, что каждая из N изолированных систем состоит из двух взаимодействующих подсистем Σ и σ . Состояние подсистемы Σ определяется значениями переменных $\Pi_1, \dots, \Pi_\lambda$, состояние подсистемы σ — переменными π_1, \dots, π_l . Кроме того, энергия E , которая для каждой системы может принимать значения от E^* до $E^* + \delta E^*$, т. е. с точностью до бесконечно малых величин должна равняться E^* , с той же точностью складывается из двух членов, первый из которых (H) определяется только значениями переменных состояния системы Σ , второй (η) — только переменными состояния системы σ , так что с точностью до бесконечно малых величин выполняется равенство:

$$E = H + \eta.$$

Две взаимодействующие системы, удовлетворяющие этому условию, мы будем называть соприкасающимися системами. Мы будем еще предполагать, что η бесконечно мала по сравнению с H .

Для числа dN_1 систем, переменные состояния которых $\Pi_1, \dots, \Pi_\lambda$ и π_1, \dots, π_l лежат соответственно в пределах между Π_1 и $\Pi_1 + d\Pi_1$, Π_2 и $\Pi_2 + d\Pi_2 \dots \Pi_\lambda$ и $\Pi_\lambda + d\Pi_\lambda$, а также между π_1 и $\pi_1 + d\pi_1$, π_2 и

$\pi_2 + d\pi_2, \dots, \pi_l$ и $\pi_l + d\pi_l$, получается выражение

$$dN_1 = C d\Pi_1 \dots d\Pi_\lambda d\pi_1 \dots d\pi_l,$$

причем C может быть функцией $E = H + \eta$.

Но так как, в соответствии с нашим предположением, энергия каждой рассматриваемой системы с точностью до бесконечно малых величин равна E^* , то, не изменяя результата, мы можем заменить C на $\text{const} \cdot e^{-2hE^*} = \text{const} \cdot e^{-2h(H+\eta)}$, где h — постоянная, подлежащая определению. Таким образом, выражение для dN_1 переходит в следующее:

$$dN_1 = \text{const} \cdot e^{-2h(H+\eta)} \cdot d\Pi_1 \dots d\Pi_\lambda \cdot d\pi_1 \dots d\pi_l.$$

Следовательно, число систем, переменные состояния π которых лежат в указанных пределах, в то время как значения переменных Π ничем не ограничиваются, можно представить в виде:

$$dN_2 = \text{const} \cdot e^{-2h\eta} \cdot d\pi_1 \dots d\pi_l \int e^{-2hH} d\Pi_1 \dots d\Pi_\lambda,$$

причем интеграл распространяется на все значения Π , соответствующие энергии H , принимающей значения от $E^* - \eta$ до $E^* + \delta E^* - \eta$. Выполнив интегрирование, мы нашли бы распределение состояний системы σ . Это действительно возможно сделать.

Полагаем

$$\int e^{-2hH} d\Pi_1 \dots d\Pi_\lambda = \chi(E);$$

здесь интегрирование в левой части проводится по всем значениям переменных, для которых H лежит между определенными значениями E и $E + \delta E^*$. Тогда интеграл в выражении для dN_2 принимает вид:

$$\chi(E^* - \eta),$$

или, поскольку η бесконечно мала по сравнению с E^* ,

$$\chi(E^*) - \chi'(E^*)\eta.$$

Следовательно, если выбрать h так, чтобы $\chi'(E^*) = 0$, то интеграл сведется к величине, независимой от состояния σ .

С точностью до бесконечно малых величин можно положить

$$\chi(E) = e^{-2hE} \int d\Pi_1 \dots d\Pi_\lambda = e^{-2hE\omega}(E),$$

где пределы интегрирования такие же, как и выше, а ω — новая функция E .

Условие для h принимает теперь вид:

$$\chi'(E^*) = e^{-2hE^*} \{\omega'(E^*) - 2h\omega(E^*)\} = 0;$$

следовательно,

$$h = \frac{1}{2} \frac{\omega'(E^*)}{\omega(E^*)}.$$

Если h выбирается этим способом, то выражение для dN_2 принимает вид:

$$dN_2 = \text{const} \cdot e^{-2h\epsilon} d\pi_1 \dots d\pi_l. \quad (2)$$

При соответствующем выборе постоянных это выражение представляет вероятность того, что переменные состояния системы, соприкасающейся с другой системой, обладающих по сравнению с первой бесконечно большой энергией, находятся в указанных пределах.

При этом величина h зависит только от состояния этой системы Σ , обладающей практически бесконечно большой энергией.

§ 4. Об абсолютной температуре и тепловом равновесии

Итак, состояние системы σ зависит только от величины h , а последняя — только от состояния системы Σ . Назовем величину $(1/4)h\kappa = T$ абсолютной температурой системы Σ , причем κ — универсальная постоянная.

Называя систему σ «термометром», мы можем высказать следующие утверждения.

1. Состояние термометра зависит только от абсолютной температуры системы Σ , но не от способа соприкосновения систем Σ и σ .

2. Если две системы Σ_1 и Σ_2 при соприкосновении переводят термометр σ в одно и то же состояние, то они имеют одинаковую абсолютную температуру и, следовательно, переведут другой термометр σ' при соприкосновении также в одно и то же состояние.

Пусть теперь две системы Σ_1 и Σ_2 соприкасаются друг с другом, а Σ_1 , кроме того, — с термометром σ . Тогда распределение состояний σ зависит только от энергии системы $(\Sigma_1 + \Sigma_2)$ или же от величины $h_{1,2}$. Представим себе, что взаимодействие Σ_1 и Σ_2 убывает бесконечно медленно; тогда выражение для энергии $H_{1,2}$ системы $(\Sigma_1 + \Sigma_2)$ не изменится, как нетрудно увидеть из нашего определения соприкосновения и из выражения для величины h , полученного в предыдущем параграфе. Наконец, если взаимодействие прекращается полностью, то распределение состояний σ , не изменяющееся во время отделения Σ_1 от Σ_2 , будет зависеть уже только от

Σ_1 , а значит — от величины h_1 ; при этом индекс указывает на принадлежность к одной только системе Σ_1 . Итак, имеем:

$$h_1 = h_{1,2}.$$

Аналогичным рассуждением получаем

$$h_2 = h_{1,2};$$

следовательно,

$$h_1 = h_2.$$

Иными словами, если мы разделим две соприкасающиеся системы Σ_1 и Σ_2 , которые составляли изолированную систему ($\Sigma_1 + \Sigma_2$) с абсолютной температурой T , то после разделения эти изолированные системы Σ_1 и Σ_2 будут обладать той же температурой. Представим себе, что некоторая система соприкасается с идеальным газом. Пусть этот газ полностью описывается кинетической теорией газов. В качестве системы σ мы возьмем одну молекулу одноатомного газа с массой μ , состояние которой полностью определяется ее прямоугольными координатами x, y, z и скоростями ξ, η, ζ . Тогда, в соответствии с § 3, для вероятности того, что переменные состояния этой молекулы лежат в пределах между x и $x + dx, \dots, \xi$ и $\xi + d\xi$, получим известное распределение Максвелла:

$$dW = \text{const } e^{-h\mu (\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)} dx \dots d\xi.$$

Отсюда интегрированием получаем для средней кинетической энергии этой молекулы значение:

$$\overline{\frac{\mu}{2} (\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)} = \frac{1}{4h}.$$

Но кинетическая теория газов учит, что при постоянном объеме эта величина пропорциональна давлению газа. Давление же, по определению, пропорционально величине, называемой в физике абсолютной температурой. Следовательно, величина, названная нами абсолютной температурой, есть не что иное, как температура системы, измеренная газовым термометром.

§ 5. 0 бесконечно медленных процессах

Пока мы рассматривали только системы, находившиеся в стационарных состояниях. Теперь мы будем исследовать также изменения стационарных состояний, однако только такие, которые происходят настолько медленно

но, что в каждый момент времени существующее распределение состояний лишь бесконечно мало отличается от стационарного; или, точнее говоря, в каждое мгновение вероятность того, что переменные состояния лежат в некоторой области G , с точностью до бесконечно малых можно выразить найденной формулой. Такое изменение мы будем называть бесконечно медленным процессом.

Если функции φ , [уравнение (1)] и энергия E некоторой системы определены, то, по предыдущему, определено также ее стационарное распределение состояний. Бесконечно медленный процесс, следовательно, определяется тем, что либо изменяется E , либо функции φ , содержат явно время, либо же имеет место и то, и другое, но так, что соответствующие производные по времени крайне малы.

Мы предположили, что переменные состояния изолированной системы изменяются в соответствии с уравнениями (1). Однако обратное заключение, что если существуют уравнения (1), согласно которым изменяются переменные состояния некоторой системы, то эта система должна быть изолированной, не всегда верно. В самом деле, может существовать случай, когда рассматриваемая система находится под таким воздействием других систем, что это воздействие зависит только от координат действующих систем, которые при постоянном распределении состояний нашей системы не изменяются. В этом случае изменение координат p , рассматриваемой системы также можно представить в виде уравнений (1). Однако тогда функции φ , будут зависеть не только от физической природы рассматриваемой системы, но и от некоторых постоянных, определяемых действующими системами и их распределениями по состояниям. Мы будем называть это воздействие на рассматриваемую систему адиабатическим. Легко видеть, что и в этом случае уравнения (1) обладают интегралом энергии, пока распределения состояний адиабатически действующих систем не изменяются. Если же состояния адиабатически действующих систем изменяются, то функции φ , рассматриваемой системы изменяются явно во времени, причем в каждый момент уравнения (1) сохраняют силу. Такое изменение распределения состояний рассматриваемой системы мы будем называть адиабатическим.

Рассмотрим теперь другой вид распределений по состояниям системы Σ . Возьмем систему Σ , на которую можно воздействовать адиабатически. Предположим, что в момент времени $t = 0$ система Σ вступает с системой P , обладающей другой температурой, в такое взаимодействие, которое мы назвали «соприкасанием», и затем после истечения времени, необходимого для выравнивания температур Σ и P , система P удаляется. Тогда энергия системы Σ изменится. Во время этого процесса уравнения (1) для Σ не выполняются, но до и после него они справедливы, причем функции φ , до и после процесса одни и те же. Такой процесс мы будем называть

«изопикническим», а энергию, сообщенную системе Σ , — «подведенной теплотой».

Очевидно, каждый бесконечно медленный процесс в системе с точностью до бесконечно малых можно построить как последовательность бесконечно малых адиабатических и изопикнических процессов, так что для общего обозрения нам достаточно изучать только последние.

§ 6. 0 понятия энтропии

Возьмем физическую систему, мгновенное состояние которой полностью определяется значениями переменных состояния p_1, \dots, p_n . Предположим, что эта система совершает малый, бесконечно медленный процесс, в котором действующие на нее адиабатически другие системы испытывают бесконечно малое изменение состояния, а рассматриваемая система, кроме того, получает энергию от соприкасающихся систем. Мы вводим адиабатически воздействующие системы так, чтобы энергия E рассматриваемой системы, помимо p_1, \dots, p_n , зависела еще от некоторых параметров $\lambda_1, \lambda_2, \dots$, значения которых определяются распределением состояний адиабатически воздействующих систем. При чисто адиабатических процессах в каждый момент времени выполняется система уравнений (1), функции φ , которой зависят, кроме координат p_v , еще от медленно изменяющихся величин λ ; тогда и в случае адиабатических процессов в каждый момент времени выполняется уравнение сохранения энергии, имеющее вид:

$$\sum \frac{\partial E}{\partial p_v} \varphi_v = 0.$$

Исследуем теперь приращение энергии системы в течение произвольного бесконечно малого, бесконечно медленного процесса.

Для всякого элемента времени справедливо соотношение:

$$dE = \sum \frac{\partial E}{\partial \lambda} d\lambda + \sum \frac{\partial E}{\partial p_v} dp_v. \quad (4)$$

Для бесконечно малого изопикнического процесса в каждый элемент времени обращаются в нуль все величины $d\lambda$, а с ними и первый член в правой части этого уравнения. Но так как, согласно предыдущему параграфу, dE следует рассматривать для изопикнического процесса как подведенную теплоту, то для такого процесса подведенная теплота dQ дается выражением:

$$dQ = \sum \frac{\partial E}{\partial p_v} dp_v.$$

Однако для адиабатического процесса, для которого всегда справедливы уравнения (1), в соответствии с уравнением энергии имеем

$$\sum \frac{\partial E}{\partial p_j} dp_j = \sum \frac{\partial E}{\partial p_j} \varphi_j dt = 0.$$

С другой стороны, согласно предыдущим параграфам, для адиабатического процесса $dQ = 0$, так что в этом случае также можно положить

$$dQ = \sum \frac{\partial E}{\partial p_j} dp_j.$$

Таким образом, это уравнение следует считать справедливым для произвольного процесса в течение любого элемента времени. Следовательно, соотношение (4) переходит в соотношение

$$dE = \sum \frac{\partial E}{\partial \lambda} d\lambda + dQ. \quad (4')$$

Эта формула при соответствующих значениях $d\lambda$ и dQ дает изменение энергии системы за время всего бесконечно малого процесса.

В начале и в конце процесса распределение состояний рассматриваемой системы является стационарным, если до и после процесса система соприкасается с другой системой, обладающей относительно бесконечно большой энергией, — предположение, имеющее лишь формальное значение, — это распределение определяется уравнением вида:

$$dW = \text{const } e^{-2hE} dp_1 \dots dp_n = e^{c-2hE} dp_1 \dots dp_n.$$

Здесь dW означает вероятность того, что значения переменных состояний системы в любой наперед заданный момент времени лежат в указанных пределах. Постоянная c определяется соотношением

$$\int e^{c-2hE} dp_1 \dots dp_n = 1, \quad (5)$$

где интегрирование проводится по всем значениям переменных.

Если, в частности, соотношение (5) выполняется перед рассматриваемым процессом, то, в соответствии с (5), имеем

$$\int e^{(c+dc)-2(h+dh)(E+\sum \frac{\partial E}{\partial \lambda} d\lambda)} dp_1 \dots dp_n = 1. \quad (5')$$

Из этих двух соотношений находим:

$$\int (dc - 2Edh - 2h \sum \frac{\partial E}{\partial \lambda} d\lambda) e^{c-2hE} dp_1 \dots dp_n = 0$$

или, так как выражение в скобках при интегрировании можно считать постоянным, поскольку энергия E системы до и после процесса заметно не отличается от некоторого среднего значения, мы получаем, учитывая соотношение (5):

$$dc - 2Edh - 2h \sum \frac{\partial E}{\partial \lambda} d\lambda = 0. \quad (5'')$$

Но, согласно соотношению (4'), имеем

$$-2hdE + 2h \sum \frac{\partial E}{\partial \lambda} d\lambda + 2hdQ = 0$$

и, складывая эти два уравнения, получаем

$$2h \cdot dQ = d(2hE - c)$$

или, поскольку $\frac{1}{4}h = \kappa T$,

$$\frac{dQ}{T} = d\left(\frac{E}{T} - 2\kappa c\right) = dS.$$

Это соотношение утверждает, что dQ/T есть полный дифференциал некоторой величины, которую мы будем называть энтропией S системы. Учитывая соотношение (5), получаем

$$S = 2\kappa(2hE - c) = \frac{E}{T} + 2\kappa \ln \left(\int e^{-2hE} dp_1 \dots dp_n \right),$$

где интегрирование проводится по всем значениям переменных.

§ 7. О вероятности распределений по состояниям

Чтобы вывести второе начало в его наиболее общем виде, мы должны исследовать вероятность распределений по состояниям.

Рассмотрим очень большое число (N) изолированных систем, причем все они описываются одной системой уравнений (1) и имеют равную энергию с точностью до бесконечно малых величин. Тогда распределение состояний этих N систем во всяком случае можно выразить уравнением

$$dN = \varepsilon(p_1, \dots, p_n, t) dp_1 \dots dp_n, \quad (2')$$

где ε в общем случае зависит от переменных состояния p_1, \dots, p_n и, кроме того, явно — от времени. При этом функция ε полностью характеризует распределение по состояниям.

Из § 2 следует, что $\varepsilon = \text{const}$ в случае, если распределение состояний постоянно, что в соответствии с нашими предпосылками всегда имеет место при очень больших значениях t ; так что для стационарного распределения по состояниям мы получаем

$$dN = \text{const } dp_1 \dots dp_n.$$

Отсюда немедленно следует, что вероятность dW того, что значения переменных состояния системы, случайно выбранной из N систем, принадлежат бесконечно малой области g переменных состояния, ограниченной взятыми пределами по энергии, выражается формулой

$$dW = \text{const} \int_g dp_1 \dots dp_n.$$

Это утверждение можно выразить также следующим образом. Если всю рассматриваемую область изменения переменных состояния, определенную принятыми пределами по энергии, разделим на l частей g_1, g_2, \dots, g_l так, что

$$\int_{g_1} = \int_{g_2} = \dots = \int_{g_l},$$

и обозначим символами W_1, W_2 и т. д. вероятности того, что значения переменных состояния случайно выбранной системы в некоторый момент времени лежат внутри g_1, g_2, \dots , то

$$W_1 = W_2 = \dots = W_l = \frac{1}{l}.$$

Следовательно, вероятность того, что переменные, описывающие состояние рассматриваемой системы, в данный момент принадлежат к некоторой одной из этих областей g_1, \dots, g_l , точно равна вероятности того, что переменные системы принадлежат к какой-либо другой из этих областей.

Вероятность того, что из N рассматриваемых систем в случайно взятый момент времени переменные ε_1 систем принадлежат к области g_1, ε_2 — к области $g_2, \dots, \varepsilon_l$ — к области g_l , таким образом, равна

$$W = \left(\frac{1}{l}\right)^N \frac{N!}{\varepsilon_1! \varepsilon_2! \dots \varepsilon_l!},$$

или, поскольку $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_n$ следует понимать как очень большие числа,

$$\ln W = \text{const} - \sum_{\varepsilon=1}^{\varepsilon=l} \varepsilon \ln \varepsilon.$$

Если l очень велико, то, не делая заметной ошибки, можно положить

$$\ln W = \text{const} - \int \varepsilon \ln \varepsilon dp_1 \dots dp_n.$$

В этом уравнении W означает вероятность того, что в некоторый момент времени существует определенное распределение состояний, характеризуемое числами $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_l$ или некоторой функцией ε от переменных p_1, \dots, p_n в соответствии с уравнением (2').

Если бы в этом уравнении функция ε была константой, т. е. не зависела от p , в рассматриваемой области значений энергии, то наше распределение по состояниям было бы стационарным и, как легко показать, выражение для вероятности W распределения состояний имело бы максимум. Если же ε зависит от значений p , то можно показать, что выражение для $\ln W$ в случае рассматриваемого распределения состояний не имело бы экстремума; иначе говоря, в этом случае существуют бесконечно мало отличающиеся от рассматриваемого распределения состояний, для которых с большим значением W .

Если мы будем следить за рассматриваемыми N системами в течение любого промежутка времени, то распределение состояний, а значит и W , будет постоянно изменяться во времени, и нам придется предположить, что более вероятные распределения состояний всегда будут следовать за менее вероятными, т. е. что W всегда возрастает, пока распределение состояний не станет постоянным и вероятность W — максимальной.

В последующих параграфах будет показано, что из этого утверждения можно вывести второе начало термодинамики.

Прежде всего имеем

$$- \int \varepsilon' \ln \varepsilon' dp_1 \dots dp_n \geq - \int \varepsilon \ln \varepsilon dp_1 \dots dp_n,$$

где функцией ε определяется распределение состояний N систем в некоторый момент времени t , функцией ε' — распределение состояний в некоторый последующий момент времени t' , а интегрирование в обеих частях проводится по всем значениям переменных. Если же, далее, величины $\ln \varepsilon$ и $\ln \varepsilon'$ для некоторых из N систем не отличаются заметно друг от друга, то, поскольку

$$\int \varepsilon dp_1 \dots dp_n = \int \varepsilon' dp_1 \dots dp_n = N,$$

последнее соотношение переходит в следующее:

$$- \ln \varepsilon' \geq - \ln \varepsilon. \quad (6)$$

§ 8. Применение найденных результатов в одном известном случае

Рассмотрим конечное число физических систем $\sigma_1, \sigma_2, \dots$, образующих вместе изолированную систему, которую мы будем называть полной системой. Системы $\sigma_1, \sigma_2, \dots$ не должны подвергаться заметному тепловому взаимодействию, но могут испытывать адиабатическое воздействие. Распределение состояний каждой одной из систем $\sigma_1, \sigma_2, \dots$, которые мы будем называть подсистемами, с точностью до бесконечно малых будет стационарным. Абсолютные температуры систем могут быть произвольными и разными.

Распределение состояний системы σ_1 не будет заметно отличаться от того распределения, которое установилось бы, если бы σ_1 соприкасалась с физической системой, обладающей той же температурой. Поэтому ее распределение состояний можно представить в виде:

$$dw_1 = e^{c_1 - 2^{h_1} E_1} \int_g dp_1^1 \dots dp_n^1,$$

где индексы (1) указывают на принадлежность к подсистеме σ_1 .

Аналогичные уравнения справедливы для остальных подсистем. Так как мгновенные значения переменных состояния отдельных подсистем не зависят друг от друга, то для распределения состояний полной системы мы получаем:

$$dw = dw_1 \cdot dw_2 \dots = e^{\sum (c_v - 2^{h_v} E_v)} \int_g dp_1 \dots dp_n, \quad (7)$$

где суммирование проводится по всем системам, а интегрирование — по любой бесконечно малой относительно всех переменных системы, области g .

Предположим теперь, что через некоторое время подсистемы $\sigma_1, \sigma_2, \dots$ вступают в произвольное взаимодействие, однако полная система при этом всегда остается изолированной. Пусть по истечении некоторого времени полная система находится в таком состоянии, что подсистемы $\sigma_1, \sigma_2, \dots$ термически не влияют одна на другую и, с точностью до бесконечно малых, находятся в стационарном состоянии.

Тогда для распределения состояний полной системы справедливо соотношение, совершенно аналогичное такому же соотношению до процесса

$$dw' = dw'_1 \cdot dw'_2 \dots = e^{\sum (c'_v - 2^{h'_v} E'_v)} \int_g dp_1 \dots dp_n. \quad (7')$$

Рассмотрим теперь N таких полных систем. Для каждой из них в момент времени t с точностью до бесконечно малых выполняется соотношение (7), а в момент t' — соотношение (7'). Тогда в моменты времени t и t' распределение состояний рассматриваемых N полных систем дается уравнениями:

$$dN_t = N \cdot e^{\sum (c_v - 2h_v E_v)} dp_1 \dots dp_n,$$

$$dN_{t'} = N \cdot e^{\sum (c'_v - 2h'_v E'_v)} dp_1 \dots dp_n.$$

Применим теперь к этим двум уравнениям результаты предыдущего параграфа. Здесь как

$$\varepsilon = N \cdot e^{\sum (c_v - 2h_v E_v)}$$

так и

$$\varepsilon' = N \cdot e^{\sum (c'_v - 2h'_v E'_v)}$$

для отдельной из N систем заметно не различаются, так что мы можем применить уравнение (6); в результате получим:

$$\sum (2h'E' - c') \geq \sum (2hE - c),$$

или, учитывая, что в соответствии с § 6 величины $2h_1 E_1 - c_1, 2h_2 E_2 - c_2, \dots$, с точностью до универсальной постоянной совпадают со значениями энтропии S_1, S_2, \dots подсистем, —

$$S'_1 + S'_2 + \dots \geq S_1 + S_2 + \dots, \quad (8)$$

т. е. сумма энтропий подсистем изолированной системы после любого процесса равна или больше суммы энтропий подсистем до процесса.

§ 9. Вывод второго начала

Возьмем теперь изолированную полную систему, состоящую из подсистем W, M и $\Sigma_1, \Sigma_2, \dots$. Предположим, что система W , которую мы будем называть тепловым резервуаром, обладает бесконечно большой энергией по сравнению с системой M (машиной). Допустим, что энергия адиабатически взаимодействующих одна с другой систем $\Sigma_1, \Sigma_2, \dots$ также бесконечно велика по сравнению с энергией машины M . Мы подразумеваем, что все подсистемы $M, W, \Sigma_1, \Sigma_2, \dots$ находятся в стационарном состоянии.

Пусть теперь машина M совершает произвольный круговой процесс, причем она изменяет распределение состояний систем $\Sigma_1, \Sigma_2, \dots$ адиабатически и бесконечно медленно, т. е. совершает работу и берет от системы

W количество тепла Q . Тогда в конце процесса адиабатическое взаимодействие систем $\Sigma_1, \Sigma_2, \dots$ станет иным, чем до процесса. Мы говорим, что машина M превратила в работу количество тепла Q .

Вычислим теперь приращение энтропии отдельных подсистем, происходящее в рассматриваемом процессе. Приращение энтропии теплового резервуара W , в соответствии с результатами § 6, составляет $-Q/T$, если T означает абсолютную температуру. Энтропия системы M до и после процесса одна и та же, так как M проделала круговой процесс. Системы $\Sigma_1, \Sigma_2, \dots$ во время процесса вообще не изменяют своей энтропии, так как они испытывают лишь бесконечно медленное адиабатическое воздействие. Следовательно, увеличение энтропии $S' - S$ полной системы составляет

$$S' - S = -\frac{Q}{T}.$$

Так как, в соответствии с результатом предыдущего параграфа, величина $S' - S$ всегда больше или равна нулю, то

$$Q \leq 0.$$

Это соотношение говорит о невозможности существования вечного двигателя второго рода.

Берн, январь 1903 г.

Поступила 26 января 1903 г.

В конце статьи 5 результаты теории применяются к излучению. Дальнейшее развитие этого направления еще через год (статья 7) приводит Эйнштейна к созданию квантовой теории света.

К ОБЩЕЙ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ТЕОРИИ ТЕПЛОТЫ *

Ниже я привожу некоторые дополнения к моей работе, опубликованной в прошлом году ¹.

Говоря об «общей молекулярной теории теплоты», я подразумеваю под этим теорию, которая в основном покоится на предположениях, перечисленных в § 1 цитированной работы. Чтобы избежать ненужных повторений, я предполагаю, что эта работа известна, и буду пользоваться применявшимися в ней обозначениями.

Сначала будет выведено выражение для энтропии системы, совершенно аналогичное выражению, найденному Больцманом для идеальных газов и введенному Планком в его теории излучения. Затем будет дан простой вывод второго начала. Вслед за этим мы исследуем смысл универсальной постоянной, играющей важную роль в общей молекулярной теории теплоты. В заключение применим теорию к излучению черного тела, причем без привлечения дополнительных гипотез получим в высшей степени интересное соотношение между упомянутой постоянной, определяемой величиной элементарных квантов материи и электричества, и порядком величины длины волны излучения.

§ 1. О выражении для энтропии

Для системы, которая может принимать энергию только в форме теплоты, или, другими словами, для системы, не подверженной адиабатическому воздействию других систем, абсолютная температура T связана с энергией E , в соответствии с §§ 3 и 4 цитированной выше работы, соот-

* *Zur allgemeinen molekularen Theorie der Wärme.* Ann. Phys., 1904, 14, 351—362.

¹ A. Einstein. Ann. Phys., 1903, 11, 170. (Статья 4. См. примеч. на стр. 49.—*Ред.*)

ношением

$$h = \frac{1}{2} \frac{\omega'(E)}{\omega(E)} = \frac{1}{4\kappa T}, \quad (1)$$

где κ означает абсолютную постоянную, а ω (в отличие от цитированной работы) определяется уравнением

$$\omega(E) \delta E = \int_E^{E+\delta E} dp_1 \dots dp_n.$$

При этом интегрирование в правой части проводится по всем значениям переменных состояний, однозначно и полностью определяющих мгновенное состояние системы, соответствующим значениям энергии от E до $E + \delta E$.

Из соотношения (1) следует

$$S = \int \frac{dE}{T} = 2\kappa \ln [\omega(E)].$$

Таким образом, мы получили (опуская произвольную постоянную интегрирования) выражение для энтропии системы. Это выражение справедливо, впрочем, не только для систем, испытывающих лишь чисто термические изменения, но и для таких систем, в которых происходят любые адиабатические и изопикнические изменения состояния.

Доказательство этого можно получить с помощью последнего уравнения § 6 цитированной работы; я не буду этого делать, так как не ставлю здесь себе целью применение теоремы в ее общем смысле.

§ 2. Вывод второго начала

Если система, окруженная средой с некоторой постоянной температурой T_0 , находится в тепловом взаимодействии («касании») с этой средой, то, как показывает опыт, эта система также принимает температуру T_0 и сохраняет ее навсегда.

Однако, согласно молекулярной теории теплоты, этот закон выполняется не строго, а только с некоторым приближением, хотя и очень хорошим для доступных прямому опыту систем. Если же рассматриваемая система к тому же находилась в указанной среде бесконечно долго, то вероятность W того, что в случайно выбранный момент времени значение энергии систе-

мы находится между пределами E и $E + 1$, будет (см. § 3 цитированной работы)

$$W = C e^{-\frac{E}{2\kappa T_0}} \omega(E),$$

где C — постоянная. Это значение отличается от нуля для всякой энергии E , но имеет максимум при определенном значении E и для каждого заметно большего или меньшего значения E принимает очень малое значение (по крайней мере для всех доступных прямому исследованию систем). Мы назовем эту систему «тепловым резервуаром» и сформулируем сказанное короче: написанное выше выражение дает вероятность того, что энергия рассматриваемого теплового резервуара в указанной среде равна E . В соответствии с результатом предыдущего параграфа, можно также написать

$$W = C e^{\frac{1}{2\kappa} \left(S - \frac{E}{T_0} \right)},$$

причем S означает энтропию теплового резервуара.

Возьмем теперь некоторое количество тепловых резервуаров, находящихся в среде с температурой T_0 . Вероятность того, что энергия первого резервуара равна E_1 , второго — E_2 , ..., последнего — E_l , выражается следующей формулой с очевидными обозначениями:

$$\mathfrak{W} = W_1 W_2 \dots W_l = C_1 C_2 \dots C_l e^{\frac{1}{2\kappa} \left\{ \sum_1^l S - \frac{1}{T_0} \sum_1^l E \right\}}. \quad (a)$$

Пусть теперь эти резервуары вступают во взаимодействие с некоторой машиной, которая совершает круговой процесс. Предполагается, что между тепловым резервуаром и средой, а также между машиной и средой теплообмен отсутствует. После рассматриваемого процесса пусть значения энергии и энтропии систем будут

$$E'_1, E'_2, \dots, E'_l,$$

и

$$S'_1, S'_2, \dots, S'_l.$$

Состоянию теплового резервуара, в целом определяемому этими значениями, соответствует вероятность

$$\mathfrak{W}' = C_1 C_2 \dots C_l e^{\frac{1}{2\kappa} \left(\sum_1^l S' - \frac{1}{T_0} \sum_1^l E' \right)}. \quad (б)$$

При этом процессе не изменилось ни состояние среды, ни состояние машины, так как последняя совершила круговой процесс.

Предполагая, что более вероятные состояния всегда следуют за менее вероятными, имеем

$$\mathfrak{W}' \geq \mathfrak{W}.$$

Однако в то же время по закону сохранения энергии

$$\sum_1^l E = \sum_1^l E'.$$

Учитывая это, получаем из уравнений (а) и (б) следствие:

$$\sum S' \geq \sum S.$$

§ 3. О смысле постоянной κ в атомно-кинетической теории

Рассмотрим физическую систему, мгновенное состояние которой полностью определяется значениями переменных состояния

$$p_1, p_2, \dots, p_n.$$

Если рассматриваемая система находится в «соприкосновении» с другой системой, обладающей относительно бесконечно большой энергией и абсолютной температурой T , то распределение состояний первой системы определяется уравнением:

$$dW = C e^{-\frac{E}{2\kappa T_0}} dp_1 \dots dp_n.$$

В этом уравнении κ означает универсальную постоянную, смысл и значение которой мы сейчас выясним.

На основе атомно-кинетической теории в работах Больцмана по теории газов значение этой постоянной получается следующим образом.

Обозначим через p_v прямоугольные координаты $x_1 y_1 z_1, x_2 y_2 z_2, \dots, x_n y_n z_n$ и скорости $\xi_1 \eta_1 \xi_1, \xi_2 \eta_2 \xi_2, \dots, \xi_n \eta_n \xi_n$ отдельных (точечных) атомов системы. Эти переменные состояния можно ввести потому, что они удовлетворяют условию $\sum \partial \phi_v / \partial p_v = 0$ (§ 2 цитированной работы). Тогда имеем

$$E = \Phi(x_1, \dots, z_n) + \sum_1^n \frac{m_v}{2} (\xi_v^2 + \eta_v^2 + \xi_v^2),$$

причем первое слагаемое означает потенциальную, второе — кинетиче-

скую энергию системы. Возьмем теперь бесконечно малую область $dx_1 \dots dz_n$. Найдем для величины

$$\frac{m_v}{2} (\xi_v^2 + \eta_v^2 + \zeta_v^2)$$

среднее значение, соответствующее этой области:

$$\begin{aligned} \bar{L}_v &= \frac{m}{2} \overline{(\xi_v^2 + \eta_v^2 + \zeta_v^2)} = \\ &= \frac{e^{-\frac{\Phi(x_1 \dots z_n)}{4 \times T_0}} dx_1 \dots dz_n \int \frac{m_v}{2} (\xi_v^2 + \eta_v^2 + \zeta_v^2) e^{-\frac{1}{2 \times T_0} \sum_1^n \frac{m_v}{2} (\xi_v^2 + \eta_v^2 + \zeta_v^2)} d\xi_1 \dots d\zeta_n}{e^{-\frac{\Phi(x_1 \dots z_n)}{4 \times T_0}} dx_1 \dots dz_n \int e^{\frac{1}{2 \times T_0} \sum_1^n \frac{m_v}{2} (\xi_v^2 + \eta_v^2 + \zeta_v^2)} d\xi_1 \dots d\zeta_n} = \\ &= 3 \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} m_v \xi_v^2 e^{-\frac{m_v \xi_v^2}{4 \times T_0}} d\xi_v}{\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{m_v \xi_v^2}{4 \times T_0}} d\xi_v} = 3 \kappa T_0. \end{aligned}$$

Следовательно, эта величина не зависит от выбора области и от выбора атома и, значит, она вообще представляет собой среднее значение для атома при абсолютной температуре T_0 . Величина 3κ равна отношению средней кинетической энергии атома к абсолютной температуре².

Постоянная κ , кроме того, самым тесным образом связана с числом N истинных молекул, содержащихся в грамм-молекуле, как его понимают химики (эквивалент, отнесенный к 1 г водорода).

Именно, если взять в качестве единиц грамм и сантиметр, то для такого количества идеального газа, как известно, имеем

$$pv = RT, \text{ где } R = 8,31 \cdot 10^7.$$

Но, согласно кинетической теории,

$$pv = \frac{2}{3} N \bar{L},$$

причем \bar{L} означает среднюю кинетическую энергию движения центра тяжести молекулы. Учитывая еще, что

$$\bar{L} = \bar{L}_v,$$

² Ср. L. Boltzmann. Vorlesungen über Gastheorie. Т. II, § 42, 1898. (См. перевод: Л. Больцман. Лекции по теории газов. Ч. II. М., 1953. § 42.—Ред.).

получаем

$$N \cdot 2\kappa = R.$$

Итак, постоянная 2κ равна отношению постоянной R к числу молекул в одной грамм-молекуле.

Полагая вместе с О. Е. Мейером, что $N = 6,4 \cdot 10^{23}$, получаем: $\kappa = 6,5 \cdot 10^{-17}$.

§ 4. Общий смысл постоянной κ

Пусть данная система соприкасается с системой, обладающей бесконечно большой по сравнению с ней энергией и абсолютной температурой T . Вероятность dW того, что значение энергии данной системы в любой взятый момент времени лежит между E и $E + dE$, равна

$$dW = C e^{-\frac{E}{2\kappa T}} \omega(E) dE.$$

Для среднего значения \bar{E} энергии получаем:

$$\bar{E} = \int_0^{\infty} C E e^{-\frac{E}{2\kappa T}} \omega(E) dE.$$

Так как, кроме того,

$$1 = \int_0^{\infty} C e^{-\frac{E}{2\kappa T}} \omega(E) dE,$$

то

$$\int_0^{\infty} (\bar{E} - E) e^{-\frac{E}{2\kappa T}} \omega(E) dE = 0.$$

Дифференцируя это уравнение по T , получаем

$$\int_0^{\infty} \left(2\kappa T^2 \frac{d\bar{E}}{dT} + \bar{E}E - \bar{E}^2 \right) e^{-\frac{E}{2\kappa T}} \omega(E) dE = 0.$$

Это уравнение означает, что среднее значение выражения в скобках обращается в нуль, и, следовательно,

$$2\kappa T^2 \frac{d\bar{E}}{dT} = \bar{E}^2 - \bar{E}E.$$

В общем случае мгновенное значение энергии E отличается от \bar{E} на некоторую величину, которую мы будем называть «флуктуацией энергии»; положим

$$E = \bar{E} + \varepsilon.$$

Тогда получим

$$\overline{E^2} - \bar{E}E = \overline{\varepsilon^2} = 2\kappa T^2 \frac{d\bar{E}}{dT}.$$

Величина $\overline{\varepsilon^2}$ есть мера тепловой стабильности системы; чем больше $\overline{\varepsilon^2}$, тем менее стабильна система.

Таким образом, абсолютная постоянная κ определяет тепловую стабильность систем. Последнее найденное соотношение представляет интерес потому, что оно уже не содержит ни одной величины, напоминающей о предположениях, положенных в основу теории.

Повторным дифференцированием можно без труда вычислить величины $\overline{\varepsilon^3}$, $\overline{\varepsilon^4}$ и т. д.

§ 5. Применение к излучению

Уравнение, найденное в конце предыдущего параграфа, позволило бы определить точное значение универсальной постоянной κ , если бы было можно найти среднее значение квадрата флуктуации энергии некоторой системы. Однако при современном состоянии наших знаний этого сделать нельзя. Из опыта можно заключить, что флуктуации энергии вообще происходят только в физических системах одного единственного типа; такой системой является пустое пространство, содержащее тепловое излучение.

Именно, если линейные размеры пространства, заполненного тепловым излучением, весьма велики по сравнению с длиной волны, соответствующей максимуму энергии излучения при данной температуре, то величина флуктуации энергии в среднем, очевидно, крайне мала по сравнению со средней энергией излучения в этом пространстве. Если же, напротив, пространство, занятое излучением, имеет размеры порядка этой длины волны, то флуктуация энергии излучения будет того же порядка величины, что и энергия излучения в этом пространстве.

Могут, конечно, возразить, что мы не вправе утверждать, что пространство с излучением можно рассматривать как некую систему введенного нами типа даже в том случае, если мы признаем применимость общей молекулярной теории. Возможно, надо было бы считать, например, что границы пространства изменяются вместе с его электромагнитными состояниями. Но здесь, где речь идет только о порядках величин, мы не будем рассматривать эти обстоятельства.

Таким образом, полагая в найденном ранее уравнении

$$\bar{\varepsilon}^3 = \bar{E}^2$$

и принимая во внимание закон Стефана — Больцмана

$$\bar{E} = cvT^4,$$

где v — объем (в см^3) и c — постоянная этого закона, мы должны получить для $\sqrt[3]{v}$ величину порядка длины волны максимальной энергии излучения, соответствующей данной температуре.

Получаем

$$\sqrt[3]{v} = \frac{2\sqrt[3]{\frac{\kappa}{c}}}{T} = \frac{0,42}{T},$$

причем для κ подставлено значение, найденное из кинетической теории газов, а для c — значение $7,06 \cdot 10^{-15}$.

Для длины волны λ_m максимальной энергии излучения опыт дает

$$\lambda_m = \frac{0,293}{T}.$$

Следовательно, и характер зависимости от температуры, и порядок величины λ_m с помощью общей молекулярной теории теплоты определяется правильно; я думаю, что согласие это при большой общности наших исходных предположений невозможно приписать случайности.

Берн, 27 марта 1904 г.

Поступила 29 марта 1904 г.

НОВОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАЗМЕРОВ МОЛЕКУЛ *1

Самые старые определения истинной величины молекул основывались на кинетической теории газов, тогда как физические явления, наблюдаемые в жидкостях, до сих пор не были использованы для нахождения этих величин. Это, несомненно, объясняется теми доныне непреодолимыми трудностями, которые препятствуют развитию подробной молекулярно-кинетической теории жидкостей. В этой работе должно быть показано, что величина молекул растворенного вещества в слабом недиссоциированном растворе может быть определена по внутреннему трению раствора и чистого растворителя и по диффузии растворенного вещества в растворителе, если объем молекулы растворенного вещества велик по сравнению с объемом молекулы растворителя. Такого рода растворенная молекула по своей подвижности в растворе и по влиянию на внутреннее трение последнего ведет себя подобно твердому телу, взвешенному в растворителе. Поэтому к движению растворителя в непосредственной близости от молекулы можно применить гидродинамические уравнения, в которых жидкость рассматривается как однородная, так что молекулярная структура ее не принимается во внимание. При этом растворенные молекулы мы будем считать твердыми шариками.

* *Eine neue Bestimmung der Moleküldimensionen*. Bern: Buchdruck. K. J. Wyss. (Inaugural dissertation. Zürich Universität), 1905. [Работа с Дополнением напечатана также в «Annalen der Physik» (1906, 19, 289—306). — *Ред.*]

¹ Перевод статьи помещен в сборнике «Броуновское движение». Л., 1936. В статью внесены исправления согласно поправке Эйнштейна (Ann. Phys., 1911, 34, 591, 592). — *Прим. ред.*

§ 1. О влиянии взвешенного в жидкости очень малого шара на ее движение

Будем рассматривать несжимаемую однородную жидкость с коэффициентом трения k , составляющие скорости которой u, v, w заданы как функции координат x, y, z и времени. Разложим функции u, v, w около произвольной точки x_0, y_0, z_0 в ряд Тэйлора по степеням $x - x_0, y - y_0, z - z_0$ и ограничим такую малую область G вокруг этой точки, что в ее пределах можно учитывать только линейные члены этого разложения. Движение находящейся в G жидкости может быть тогда представлено, как известно, в виде суперпозиции трех движений, а именно:

- 1) параллельного переноса всех частиц жидкости без изменения их относительного положения;
- 2) вращения жидкости без изменения относительного положения ее частиц и
- 3) деформации по трем взаимно-перпендикулярным направлениям (главные оси расширения).

Представим себе, что в области G находится твердое сферическое тело с центром в точке x_0, y_0, z_0 , размеры которого малы по сравнению с размерами области. Допустим далее, что рассматриваемое движение происходит так медленно, что можно пренебречь кинетической энергией шара и жидкости. Предположим еще, что составляющие скорости элемента поверхности шара и частиц жидкости, находящихся в непосредственной близости к нему, совпадают, т. е. что в переходном слое (который считается непрерывным) коэффициент внутреннего трения везде конечен.

Совершенно очевидно, что шар участвует непосредственно в движениях 1 и 2, не изменяя движения соседних частиц жидкости, так как жидкость движется здесь как твердое тело, а также благодаря тому, что мы пренебрегаем действием инерции.

Однако движение 3 будет изменено присутствием шара, и наша ближайшая задача заключается в исследовании влияния присутствия шара на это движение жидкости. Будем рассматривать движение 3 в системе координат, оси которой параллельны главным осям деформации, и положим

$$\begin{aligned}x - x_0 &= \xi, \\y - y_0 &= \eta, \\z - z_0 &= \zeta,\end{aligned}$$

так что в отсутствие шара это движение можно было бы представить уравнениями

$$\begin{aligned}u_0 &= A\xi, \\v_0 &= B\eta, \\w_0 &= C\zeta,\end{aligned} \tag{1}$$

где постоянные A , B , C вследствие несжимаемости жидкости удовлетворяют условию:

$$A + B + C = 0. \quad (2)$$

Если теперь в точке x_0 , y_0 , z_0 находится твердый шар радиуса P , то вблизи от него движение жидкости изменяется. В дальнейшем мы для удобства будем считать радиус P «конечным», а значения ξ , η , ζ , для которых движение жидкости значительно не изменяется присутствием шара, — «бесконечно большими».

Прежде всего, очевидно, что, благодаря симметрии рассматриваемого движения, шар не может иметь ни поступательного перемещения, ни вращения, и мы получаем следующие граничные условия:

$$u = v = w = 0 \text{ при } \rho = P,$$

где положено

$$\rho = \sqrt{\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2} > 0.$$

Здесь u , v , w означают уже составляющие скорости рассматриваемого (т. е. измененного шаром) движения. Положив

$$\begin{aligned} u &= A\xi + u_1, \\ v &= B\eta + v_1, \\ w &= C\zeta + w_1, \end{aligned} \quad (3)$$

мы получим, что скорости u_1 , v_1 , w_1 на бесконечности должны исчезать, так как движение, описываемое последними уравнениями, должно переходить на бесконечности в движение, представляемое уравнениями (1).

Функции u , v , w должны удовлетворять уравнениям гидродинамики с учетом внутреннего трения, но при пренебрежении инерцией. Таким образом, имеем уравнения ²:

$$\begin{aligned} \frac{\partial p}{\partial \xi} &= k\Delta u, & \frac{\partial p}{\partial \eta} &= k\Delta v, & \frac{\partial p}{\partial \zeta} &= k\Delta w, \\ \frac{\partial u}{\partial \xi} + \frac{\partial v}{\partial \eta} + \frac{\partial w}{\partial \zeta} &= 0, \end{aligned} \quad (4)$$

где Δ означает оператор

$$\frac{\partial^2}{\partial \xi^2} + \frac{\partial^2}{\partial \eta^2} + \frac{\partial^2}{\partial \zeta^2}$$

и p — гидростатическое давление.

² G. Kirchhoff. Vorlesungen über mathematische Physik. Mechanik. (См.: Г. Кирхгоф. Механика. М., 1962.—Ред.)

Формулы (1) являются решениями уравнений (4), а эти последние линейны; поэтому величины u_1, v_1, w_1 , согласно (3), также должны удовлетворять уравнениям (4). Величины u_1, v_1, w_1 и p я определил по методу Кирхгофа³, изложенному в § 4 его цитированной работы, и нашел:

$$p = -\frac{5}{3} kP^3 \left\{ A \frac{\partial^2 \left(\frac{1}{\rho} \right)}{\partial \xi^2} + B \frac{\partial^2 \left(\frac{1}{\rho} \right)}{\partial \eta^2} + C \frac{\partial^2 \left(\frac{1}{\rho} \right)}{\partial \zeta^2} \right\} + \text{const},$$

$$u = A\xi - \frac{5}{3} P^3 A \frac{\xi}{\rho^3} - \frac{\partial D}{\partial \xi},$$

$$v = B\eta - \frac{5}{3} P^3 B \frac{\eta}{\rho^3} - \frac{\partial D}{\partial \eta},$$

$$w = C\zeta - \frac{5}{3} P^3 C \frac{\zeta}{\rho^3} - \frac{\partial D}{\partial \zeta},$$
(5)

³ «Из уравнений (9) следует, что $\Delta p = 0$. Допустим, что p соответствует этому условию, и определим функцию V так, чтобы она удовлетворяла уравнению

$$\Delta V = \frac{1}{k} p,$$

тогда уравнения (9) будут удовлетворены, если мы положим

$$u = \frac{\partial V}{\partial \xi} + u', \quad v = \frac{\partial V}{\partial \eta} + v', \quad w = \frac{\partial V}{\partial \zeta} + w',$$

и выберем u', v', w' так, чтобы $\Delta u' = 0, \Delta v' = 0, \Delta w' = 0$ и

$$\frac{\partial u'}{\partial \xi} + \frac{\partial v'}{\partial \eta} + \frac{\partial w'}{\partial \zeta} = -\frac{1}{k} p.$$

Если положить теперь

$$\frac{p}{k} = 2c \frac{\partial^2 \frac{1}{\rho}}{\partial \xi^2}$$

и в соответствии с этим

$$V = c \frac{\partial^2 \rho}{\partial \xi^2} + b \frac{\partial^2 \frac{1}{\rho}}{\partial \xi^2} + \frac{a}{2} \left(\xi^2 - \frac{\eta^2}{2} - \frac{\zeta^2}{2} \right)$$

и

$$u' = -2c \frac{\partial \frac{1}{\rho}}{\partial \xi}, \quad v' = 0, \quad w' = 0,$$

то постоянные a, b, c определяются из условия, что при $\rho = P, u = v = w = 0$. Наложением этих трех решений и получается решение, выражаемое соотношениями (5) и (5а).

где

$$D = A \left\{ \frac{5}{6} P^3 \frac{\partial^2 \rho}{\partial \xi^2} + \frac{1}{6} P^5 \frac{\partial^2 \left(\frac{1}{\rho} \right)}{\partial \xi^2} \right\} + B \left\{ \frac{5}{6} P^3 \frac{\partial^2 \rho}{\partial \eta^2} + \frac{1}{6} P^5 \frac{\partial^2 \left(\frac{1}{\rho} \right)}{\partial \eta^2} \right\} + \\ + C \left\{ \frac{5}{6} P^3 \frac{\partial^2 \rho}{\partial \zeta^2} + \frac{1}{6} P^5 \frac{\partial^2 \left(\frac{1}{\rho} \right)}{\partial \zeta^2} \right\}. \quad (5a)$$

Легко показать, что выражения (5) будут решениями уравнений (4). Действительно, имея в виду, что

$$\Delta \xi = 0, \quad \Delta \frac{1}{\rho} = 0, \quad \Delta \rho = \frac{2}{\rho}$$

и

$$\Delta \left(\frac{\xi}{\rho^3} \right) = - \frac{\partial}{\partial \xi} \left\{ \Delta \left(\frac{1}{\rho} \right) \right\} = 0,$$

получаем:

$$k \Delta u = -k \frac{\partial}{\partial \xi} (\Delta D) = \\ = -k \frac{\partial}{\partial \xi} \left\{ \frac{5}{3} P^3 A \frac{\partial^2 \left(\frac{1}{\rho} \right)}{\partial \xi^2} + \frac{5}{3} P^3 B \frac{\partial^2 \left(\frac{1}{\rho} \right)}{\partial \eta^2} + \frac{5}{3} P^3 C \frac{\partial^2 \left(\frac{1}{\rho} \right)}{\partial \zeta^2} \right\}.$$

Но, согласно первому из соотношений (5), последнее полученное выше выражение тождественно с $\frac{d\rho}{d\xi}$. Подобным же образом можно показать, что второе и третье уравнение (4) также удовлетворяются. Далее получаем:

$$\frac{\partial u}{\partial \xi} + \frac{\partial v}{\partial \eta} + \frac{\partial w}{\partial \zeta} = \\ = (A + B + C) + \frac{5}{3} P^3 \left\{ A \frac{\partial^2 \left(\frac{1}{\rho} \right)}{\partial \xi^2} + B \frac{\partial^2 \left(\frac{1}{\rho} \right)}{\partial \eta^2} + C \frac{\partial^2 \left(\frac{1}{\rho} \right)}{\partial \zeta^2} \right\} - \Delta D$$

Но согласно равенству (5a)

$$\Delta D = \frac{5}{3} P^3 \left\{ A \frac{\partial^2 \left(\frac{1}{\rho} \right)}{\partial \xi^2} + B \frac{\partial^2 \left(\frac{1}{\rho} \right)}{\partial \eta^2} + C \frac{\partial^2 \left(\frac{1}{\rho} \right)}{\partial \zeta^2} \right\},$$

откуда следует, что последнее из уравнений (4) также удовлетворяется. Что касается граничных условий, то прежде всего при бесконечно большом ρ наши уравнения для u , v , w переходят в уравнения (1). Подставляя

значения D из (5а) во второе из соотношений (5), получаем:

$$u = A\xi - \frac{5}{2} \frac{P^3}{\rho^5} \xi (A\xi^2 + B\eta^2 + C\zeta^2) + \frac{5}{2} \frac{P^5}{\rho^7} \xi (A\xi^2 + B\eta^2 + C\zeta^2) - \frac{P^5}{\rho^5} A\xi. \quad (6)$$

Отсюда видно, что при $\rho = P$ u обращается в нуль. То же самое следует на основании симметрии для v и w . Таким образом доказано, что выражения (5) удовлетворяют как уравнениям (4), так и граничным условиям задачи.

Можно также показать, что выражения (5) будут единственными решениями уравнений (4) при данных граничных условиях задачи. Здесь мы укажем только ход доказательства. Пусть в ограниченном пространстве составляющие скорости u, v, w жидкости удовлетворяют уравнениям (4). Если существует еще другое решение U, V, W уравнений (4), такое, что на границах рассматриваемого пространства $U = u, V = v, W = w$, то $(U - u, V - v, W - w)$ также будет решением уравнений (4), при котором составляющие скорости на границах пространства обращаются в нуль. Таким образом, жидкость, находящаяся в рассматриваемом объеме, не совершает никакой механической работы. Мы пренебрегаем кинетической энергией жидкости, так что работа, превращающаяся в рассматриваемом пространстве в теплоту, также равна нулю. Отсюда заключаем, что во всем пространстве, если только оно ограничено, хотя бы частично, неподвижными стенками, должно быть: $u = u_1, v = v_1, w = w_1$. Путем перехода к пределу этот результат может быть распространен также и на тот случай, когда рассматриваемое пространство, так же как в нашем случае, бесконечно. Таким образом, можно доказать, что найденное выше решение представляет собой единственное решение задачи.

Построим вокруг точки x_0, y_0, z_0 шар радиуса R , и пусть величина R бесконечно велика по сравнению с P ; вычислим энергию, которая превращается (за единицу времени) в теплоту в жидкости, находящейся внутри этого шара. Эта энергия равна механической работе, совершаемой над жидкостью. Обозначая составляющие давления, действующего на поверхность сферы радиуса R , через X_n, Y_n, Z_n , получаем:

$$W = \int (X_n u + Y_n v + Z_n w) ds,$$

где интеграл распространяется на всю поверхность шара радиуса R . При этом:

$$X_n = - \left(X_\xi \frac{\xi}{\rho} + X_\eta \frac{\eta}{\rho} + X_\zeta \frac{\zeta}{\rho} \right),$$

$$Y_n = - \left(Y_\xi \frac{\xi}{\rho} + Y_\eta \frac{\eta}{\rho} + Y_\zeta \frac{\zeta}{\rho} \right),$$

$$Z_n = - \left(Z_\xi \frac{\xi}{\rho} + Z_\eta \frac{\eta}{\rho} + Z_\zeta \frac{\zeta}{\rho} \right),$$

где

$$X_\xi = p - 2k \frac{\partial u}{\partial \xi}, \quad Y_\zeta = Z_\eta = -k \left(\frac{\partial v}{\partial \zeta} + \frac{\partial w}{\partial \eta} \right),$$

$$Y_\eta = p - 2k \frac{\partial v}{\partial \eta}, \quad Z_\xi = X_\zeta = -k \left(\frac{\partial w}{\partial \xi} + \frac{\partial u}{\partial \zeta} \right),$$

$$Z_\zeta = p - 2k \frac{\partial w}{\partial \zeta}, \quad X_\eta = Y_\xi = -k \left(\frac{\partial u}{\partial \eta} + \frac{\partial v}{\partial \xi} \right).$$

Выражения для u , v , w можно упростить, если принять во внимание, что при $\rho = R$ члены с множителем P^5/ρ^5 исчезают по сравнению с членами, содержащими P^3/ρ^3 . Поэтому мы полагаем:

$$u = A\xi - \frac{5}{2} P^3 \frac{\xi (A\xi^2 + B\eta^2 + C\zeta^2)}{\rho^5},$$

$$v = B\eta - \frac{5}{2} P^3 \frac{\eta (A\xi^2 + B\eta^2 + C\zeta^2)}{\rho^5}, \quad (6a)$$

$$w = C\zeta - \frac{5}{2} P^3 \frac{\zeta (A\xi^2 + B\eta^2 + C\zeta^2)}{\rho^5}.$$

Для p из первого уравнения (5), по той же причине, имеем

$$p = -5kP^3 \frac{A\xi^2 + B\eta^2 + C\zeta^2}{\rho^5} + \text{const.}$$

Прежде всего получаем:

$$X_\xi = -2kA + 10kP^3 \frac{A\xi^2}{\rho^5} - 25kP^3 \frac{\xi^2 (A\xi^2 + B\eta^2 + C\zeta^2)}{\rho^7},$$

$$X_\eta = 5kP^3 \frac{(A+B)\xi\eta}{\rho^5} - 25kP^3 \frac{\xi\eta (A\xi^2 + B\eta^2 + C\zeta^2)}{\rho^7},$$

$$X_\zeta = 5kP^3 \frac{(A+C)\xi\zeta}{\rho^5} - 25kP^3 \frac{\xi\zeta (A\xi^2 + B\eta^2 + C\zeta^2)}{\rho^7},$$

и отсюда:

$$X_n = 2Ak \frac{\xi}{\rho} - 5AkP^3 \frac{\xi}{\rho^4} + 20kP^3 \frac{\xi (A\xi^2 + B\eta^2 + C\zeta^2)}{\rho^6}.$$

Путем циклической перестановки получим и соответствующие выражения для Y_n и Z_n ; пренебрегая всеми членами, содержащими отношение

P/ρ^2 в степени выше третьей, получаем:

$$X_n u + Y_n v + Z_n w = \frac{12k}{\rho} (A^2 \xi^2 + B^2 \eta^2 + C^2 \zeta^2) - \\ - 5k \frac{P^3}{\rho^4} (A^2 \xi^2 + \dots) + 15k \frac{P^3}{\rho^6} (A^2 \xi^2 + \dots)^2.$$

Интегрируя по всей сфере и принимая во внимание, что

$$\int ds = 4\pi R^2, \\ \int \xi^2 ds = \int \eta^2 ds = \int \zeta^2 ds = \frac{4}{3} \pi R^4, \\ \int \xi^4 ds = \int \eta^4 ds = \int \zeta^4 ds = \frac{4}{5} \pi R^6, \\ \int \eta^2 \zeta^2 ds = \int \xi^2 \xi^2 ds = \int \xi^2 \eta^2 ds = \frac{4}{15} \pi R^6, \\ \int (A^2 \xi^2 + B^2 \eta^2 + C^2 \zeta^2)^2 ds = \frac{8}{15} \pi R^6 (A^2 + B^2 + C^2),$$

получаем:

$$W = \frac{8}{3} \pi R^3 k \delta^2 - \frac{4}{3} \pi P^3 k \delta^2 = 2\delta^2 k \left(V + \frac{\Phi}{2} \right), \quad (7)$$

где мы положили:

$$\delta^2 = A^2 + B^2 + C^2,$$

$$V = \frac{4}{3} \pi R^3,$$

$$\Phi = \frac{4}{3} \pi P^3.$$

Если бы взвешенного шара не было вовсе ($\Phi = 0$), то в объеме V поглощалась бы энергия

$$W_0 = 2\delta^2 k V. \quad (7a)$$

Таким образом, благодаря присутствию шара, поглощаемая энергия уменьшается на $\delta^2 k \Phi^4$.

⁴ Здесь в оригинале была фраза:

«К сожалению, непосредственное влияние взвешенных шаров на величину поглощаемой энергии было бы таким, как если бы присутствие шаров совсем не меняло движения окружающей их жидкости».

Эта фраза потеряла смысл после внесения в статью исправлений — *Прим. ред.*

§ 2. Вычисление коэффициента трения жидкости, в которой взвешено очень много беспорядочно распределенных малых шаров

В предыдущем параграфе мы рассматривали случай, когда в некоторой области G указанного выше порядка величины взвешен очень малый по сравнению с размерами области шар, и исследовали его влияние на движение жидкости. Допустим теперь, что в области G беспорядочно распределено бесконечно много одинаковых шаров, но радиус их так мал, что весь занимаемый ими объем мал по сравнению с областью G . Число шаров, приходящихся на единицу объема, пусть будет n , и мы допустим, что это число всюду в жидкости с достаточной точностью постоянно.

Будем исходить опять из движения однородной жидкости без взвешенных в ней шаров и рассмотрим, как и прежде, самый общий случай расширения. Когда шары отсутствуют, можно — путем соответствующего выбора системы координат — представить составляющие скорости u_0 , v_0 , w_0 в произвольной точке x , y , z области G в виде:

$$u_0 = Ax,$$

$$v_0 = By,$$

$$w_0 = Cz,$$

причем

$$A + B + C = 0.$$

Взвешенный в точке x_v , y_v , z_v шар влияет на это движение согласно уравнению (6). Средние расстояния между соседними шарами мы считаем очень большими по сравнению с их радиусами и, следовательно, добавочные составляющие скорости, происходящие от всех шаров, очень малы по сравнению с u_0 , v_0 , w_0 ; поэтому, учитывая влияние взвешенных шаров и пренебрегая членами высших порядков, получаем для составляющих скоростей u , v , w в жидкости следующие выражения:

$$u = Ax - \sum \left\{ \frac{5}{2} \frac{P^3}{\rho_v^2} \frac{\xi_v (A\xi_v^2 + B\eta_v^2 + C\zeta_v^2)}{\rho_v^3} - \frac{5}{2} \frac{P^5}{\rho_v^4} \frac{\xi_v (A\xi_v^2 + B\eta_v^2 + C\zeta_v^2)}{\rho_v^3} + \frac{P^5}{\rho_v^4} \frac{A\xi_v}{\rho_v} \right\},$$

$$v = By - \sum \left\{ \frac{5}{2} \frac{P^3}{\rho_v^2} \frac{\eta_v (A\xi_v^2 + B\eta_v^2 + C\zeta_v^2)}{\rho_v^3} - \frac{5}{2} \frac{P^5}{\rho_v^4} \frac{\eta_v (A\xi_v^2 + B\eta_v^2 + C\zeta_v^2)}{\rho_v^3} + \frac{P^5}{\rho_v^4} \frac{B\eta_v}{\rho_v} \right\}, \quad (8)$$

$$w = Cz - \sum \left\{ \frac{5}{2} \frac{P^3}{\rho_v^2} \frac{\xi_v (A\xi_v^2 + B\eta_v^2 + C\xi_v^2)}{\rho_v^3} - \frac{5}{2} \frac{P^5}{\rho_v^4} \frac{\xi_v (A\xi_v^2 + B\eta_v^2 + C\xi_v^2)}{\rho_v^3} + \frac{P^5}{\rho_v^4} \frac{C\xi_v}{\rho_v} \right\},$$

где суммирование распространяется на все шары в области G , причем:

$$\begin{aligned} \xi_v &= x - x_v, \\ \eta_v &= y - y_v, & \rho_v &= \sqrt{\xi_v^2 + \eta_v^2 + \zeta_v^2}, \\ \zeta_v &= z - z_v, \end{aligned}$$

Здесь x_v, y_v, z_v означают координаты центров шаров. Из равенств (7) и (7а) мы заключаем далее, что присутствие каждого шара — с точностью до бесконечно малой величины высшего порядка — вызывает увеличение количества теплоты в единицу времени на $\delta^2 k \Phi$ и что энергия, превращающаяся в единице объема в теплоту, равна:

$$W = 2\delta^2 k + n\delta^2 k \Phi,$$

или

$$W = 2\delta^2 k \left(1 + \frac{\Phi}{2} \right), \tag{76}$$

где Φ — доля объема, занимаемая шарами.

Чтобы из равенства (76) определить коэффициент трения рассматриваемой нами неоднородной смеси жидкости и взвешенных в ней шаров (в дальнейшем называемой кратко «смесью»), нужно еще учесть, что A, B, C не являются коэффициентами деформации жидкости, которое описывается формулами (8). Обозначим коэффициенты деформации смеси через A^*, B^*, C^* . Из соображений симметрии следует, что направления главных деформаций смеси параллельны направлениям A, B, C , т. е. координатным осям. Переписывая формулы (8) в виде:

$$\begin{aligned} u &= Ax + \Sigma u_v, \\ v &= By + \Sigma v_v, \\ w &= Cz + \Sigma w_v, \end{aligned}$$

получаем:

$$A^* = \left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)_{x=0} = A + \Sigma \left(\frac{\partial u_v}{\partial x} \right)_{x=0} = A - \Sigma \left(\frac{\partial u_v}{\partial x_v} \right)_{x=0}.$$

Исключая из рассмотрения области, непосредственно прилегающие к отдельным шарам, мы можем отбросить вторые и третьи члены в выражениях

для u, v, w и тогда получим при $x = y = z = 0$ значения:

$$\left. \begin{aligned} u_v &= -\frac{5}{2} \frac{P^3}{r_v^2} \frac{x_v (Ax_v^2 + By_v^2 + Cz_v^2)}{r_v^3}, \\ v_v &= -\frac{5}{2} \frac{P^3}{r_v^2} \frac{y_v (Ax_v^2 + By_v^2 + Cz_v^2)}{r_v^3}, \\ w_v &= -\frac{5}{2} \frac{P^3}{r_v^2} \frac{z_v (Ax_v^2 + By_v^2 + Cz_v^2)}{r_v^3}, \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

где мы положили

$$r_v = \sqrt{x_v^2 + y_v^2 + z_v^2} > 0.$$

Суммирование мы распространяем на весь объем шара K весьма большого радиуса R , центр которого лежит в начале координат. Считая далее *беспорядочно* распределенные шары *равномерно* распределенными и беря вместо суммы интеграл, мы получаем:

$$A^* = A - n \int_K \frac{\partial u_v}{\partial x_v} dx_v dy_v dz_v = A - n \int \frac{u_v x_v}{r_v} ds,$$

где последний интеграл распространяется на поверхность шара K . Принимая во внимание формулы (9), находим:

$$A^* = A - \frac{5}{2} \frac{P^3}{R^6} n \int x_0^2 (Ax_0^2 + By_0^2 + Cz_0^2) ds = A - n \left(\frac{4}{3} \pi P^3 \right) A = A (1 - \varphi).$$

Аналогично получаем:

$$\begin{aligned} B^* &= B(1 - \varphi), \\ C^* &= C(1 - \varphi). \end{aligned}$$

Положив теперь

$$\delta^{*2} = A^{*2} + B^{*2} + C^{*2},$$

мы получим с точностью до бесконечно малой высшего порядка:

$$\delta^{*2} = \delta^2 (1 - 2\varphi).$$

Мы нашли, таким образом, выражение для количества теплоты, образующейся в единице объема и за единицу времени:

$$W = 2\delta^2 k \left(1 + \frac{\varphi}{2} \right).$$

Если обозначить коэффициент трения смеси через k^* , то

$$W^* = 2\delta^{*2}k^*.$$

Пренебрегая бесконечно малыми высшего порядка, из трех последних уравнений получаем:

$$k^* = k(1 + 2,5\varphi).$$

Итак, мы пришли к следующему результату.

Если в жидкости взвешены очень малые твердые шары, то коэффициент внутреннего трения возрастает благодаря этому на величину, пропорциональную отношению общего объема, занимаемого всеми шарами, ко всему объему жидкости, в предположении, что этот общий объем, занимаемый шарами, очень мал.

§ 3. Об объеме растворенного вещества, с большим по сравнению с растворителем молекулярным объемом

Пусть имеется разбавленный раствор вещества, которое в растворе не диссоциирует. Пусть молекула растворенного вещества велика по сравнению с молекулой растворителя и имеет вид твердого шара радиуса P . Мы можем тогда применить к этому случаю результат, полученный в § 2. Если через k^* обозначить коэффициент трения раствора и через k коэффициент трения чистого растворителя, то

$$\frac{k^*}{k} = 1 + 2,5\varphi,$$

где φ — общий объем молекул, находящихся в единице объема.

Вычислим φ для однопроцентного раствора сахара в воде. По наблюдениям Буркхарда (таблицы Лавдольца — Бёрнштейна), для однопроцентного водного раствора сахара $k^*/k = 1,0245$ (при 20°C); отсюда $\varphi = 0,0245$ для (почти в точности) $0,01 \text{ г}$ сахара. Таким образом, один грамм растворенного в воде сахара оказывает на коэффициент трения такое же влияние, как взвешенные в воде малые твердые шары с общим объемом в $0,98 \text{ см}^3$. При этом рассмотрении пренебрегается влияние растворенного сахара на внутреннее трение растворителя, соответствующее осмотическому давлению.

Вспомним теперь, что 1 г твердого сахара имеет объем $0,61 \text{ см}^3$. Этой же величине должен быть равен также и удельный объем сахара s , находящегося в растворе, если раствор сахара рассматривать как смесь воды и сахара в растворенном виде. Плотность однопроцентного водного раство-

ра сахара (отнесенная к воде при той же температуре) при $17,5^\circ$ равна 1,00388. Поэтому, пренебрегая разницей в плотности воды при 4° и при $17,5^\circ$, имеем:

$$\frac{1}{1,00388} = 0,99 + 0,01s,$$

откуда

$$s = 0,61.$$

Таким образом, в то время как раствор сахара по своей плотности ведет себя как смесь воды и твердого сахара, влияние на внутреннее трение в полтора раза больше, чем то, которое получилось бы от примешивания равного количества сахара. Мне кажется, что с точки зрения молекулярной теории этот результат нельзя объяснить иначе, как только допустив, что находящаяся в растворе молекула сахара уменьшает подвижность непосредственно окружающей ее воды так, что количество воды в объеме, примерно равном половине объема молекулы сахара, связано с этой молекулой.

Поэтому можно сказать, что растворенная молекула сахара (или, вернее, молекула вместе со связанной с нею водой) ведет себя в гидродинамическом отношении как шар объема $0,98 \cdot 342/N \text{ см}^3$, где 342 — молекулярный вес сахара и N — истинное число молекул в одной грамм-молекуле.

§ 4. О диффузии недиссоциированного вещества в жидком растворе

Пусть имеется такой же раствор, как и рассмотренный в предыдущем параграфе. Если на молекулу, имеющую форму шара с радиусом P , действует сила K , то она движется с некоторой скоростью ω , определяемой значением P и коэффициентом трения растворителя k . Существует соотношение⁵:

$$\omega = \frac{K}{6\pi k P}. \quad (1)$$

Это соотношение мы используем для вычисления коэффициента диффузии недиссоциированного раствора. Если p означает осмотическое давление растворенного вещества, которое рассматривается как единственная сила, которая действует в нашем разбавленном растворе, то на вещество, растворенное в единице объема, действует в направлении оси X

⁵ G. Kirchhoff. Vorlesungen über mathematische Physik. Mechanik Vorlesung 26. Уравнение (22). (См.: Г. Кирхгоф. Механика. М., 1962, стр. 315.—Ред.).

сила, равная $-\frac{\partial p}{\partial x}$. Если в единице объема находится ρ грамм вещества и m означает молекулярный вес этого растворенного вещества, а N — число реальных молекул в одной грамм-молекуле, то $(\rho/m)N$ есть число (реальных) молекул в единице объема, и сила, действующая на молекулу вследствие падения концентрации, равна

$$K = -\frac{m}{\rho N} \cdot \frac{\partial p}{\partial x}. \quad (2)$$

Если раствор достаточно разбавлен, то осмотическое давление выражается формулой:

$$p = \frac{R}{m} \rho T, \quad (3)$$

где T — абсолютная температура и $R = 8,31 \cdot 10^7$. Из формул (1), (2) и (3) мы получаем для скорости передвижения растворенного вещества:

$$\omega = -\frac{RT}{6\pi k} \cdot \frac{1}{NP} \cdot \frac{1}{\rho} \cdot \frac{\partial p}{\partial x}.$$

Следовательно, через единицу поперечного сечения в единицу времени проходит в направлении оси X количество вещества, равное:

$$\omega \rho = -\frac{RT}{6\pi k} \cdot \frac{1}{NP} \cdot \frac{\partial p}{\partial x}. \quad (4)$$

Отсюда для коэффициента диффузии D получаем:

$$D = \frac{RT}{6\pi k} \cdot \frac{1}{NP}.$$

Таким образом, зная коэффициент диффузии D и коэффициент внутреннего трения растворителя, можно вычислить произведение истинного числа N молекул в одной грамм-молекуле на эффективный гидродинамический радиус P молекулы.

В этом выводе осмотическое давление рассматривалось как единственная движущая сила, действующая на отдельные молекулы, что, очевидно, не соответствует представлению молекулярно-кинетической теории, поскольку, согласно последней, осмотическое давление в данном случае следует рассматривать лишь как кажущуюся силу. Эта трудность, однако, исчезает, если учесть, что (кажущиеся) осмотические силы, соответствующие различиям в концентрации раствора, находятся в (динамическом) равновесии с равными им по величине и противоположными по направлению силами, действующими на отдельные молекулы, как это легко понять с термодинамической точки зрения.

Действующая на единицу массы осмотическая сила $-\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial x}$ может быть уравновешена силой $-P_x$ (испытываемой отдельной растворенной молекулой), если

$$-\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial x} - P_x = 0.$$

Таким образом, если считать, что на растворенное вещество (на единицу массы) действуют две взаимно-уравновешивающиеся системы сил P_x и $-P_x$, то $-P_x$ уравновешивает осмотическое давление, и остается только сила P_x , численно равная осмотическому давлению, как единственная причина движения. Тем самым упомянутая трудность устраняется. Это рассуждение подробнее изложено в нашей ранее опубликованной статье⁶.

§ 5. Определение размеров молекул при помощи полученных соотношений

В § 3 нами было найдено:

$$\frac{k^*}{k} = 1 + 2,5\varphi = 1 + 2,5n \cdot \frac{4}{3} \pi P^3,$$

где n — число растворенных молекул в единице объема и P — эффективный гидродинамический радиус молекулы. Принимая во внимание, что

$$\frac{n}{N} = \frac{\rho}{m},$$

где ρ означает массу растворенного вещества в единице объема и m — его молекулярный вес, мы получаем:

$$NP^3 = \frac{3}{10\pi} \frac{m}{\rho} \left(\frac{k^*}{k} - 1 \right).$$

С другой стороны, в § 4 мы нашли:

$$NP = \frac{RT}{6\pi k} \cdot \frac{1}{D}.$$

Эти два уравнения дают нам возможность вычислить отдельно величины P и N , из которых N не должна зависеть ни от природы растворенного вещества и растворителя, ни от температуры, если только наша теория соответствует действительности.

⁶ A. Einstein. Ann. Phys., 1905, 17, 549. (Статья 8).

Произведем вычисление для водного раствора сахара. Согласно приведенным выше данным о внутреннем трении, имеем прежде всего при 20°C :

$$NP^3 = 80.$$

По данным Грэхэма (обработанным Стефаном), коэффициент диффузии сахара в воде при $9,5^{\circ}\text{C}$ равен 0,384, если за единицу времени выбрать день. Вязкость воды при $9,5^{\circ}\text{C}$ равна 0,0135. Подставим эти данные в нашу формулу для коэффициента диффузии, хотя они были получены для 10-процентных растворов, а при такой высокой концентрации наша формула может оказаться не вполне точной. Мы получим:

$$NP = 2,08 \cdot 10^{16}.$$

Из найденных значений для NP^3 и NP следует, если пренебречь разницей в значениях P при $9,5^{\circ}\text{C}$ и 20°C ,

$$P = 6,2 \cdot 10^{-3} \text{ см},$$

$$N = 3,3 \cdot 10^{23}.$$

Найденное значение для N по порядку величины удовлетворительно совпадает со значениями для этой величины, полученными другими методами.

Берн, 30 апреля 1905 г.

Дополнение

В новом издании физико-химических таблиц Ландольта и Бёрнштейна помещены данные, которые можно широко использовать для вычисления величины молекул сахара и числа молекул в одной грамм-молекуле N .

Товерт (см. Таблицы, стр. 372) нашел для коэффициента диффузии сахара в воде при температуре $18,5^{\circ}\text{C}$ и концентрации 0,005 моль/л значение 0,33 см²/день. Пользуясь результатами наблюдений Хоскинга (см. Таблицы, стр. 81), можно далее найти путем интерполяции, что в разбавленном растворе сахара увеличение содержания сахара на 1% при $18,5^{\circ}\text{C}$ соответствует увеличению коэффициента вязкости на 0,00025.

Положив в основу эти данные, найдем

$$P = 0,49 \cdot 10^{-6} \text{ мм}$$

и

$$N = 6,56 \cdot 10^{23}.$$

Берн, январь 1906 г.

Эта работа — первая по теории броуновского движения — является диссертацией Эйнштейна на соискание степени доктора философии. Она была представлена (профессорами А. Клейнером и Г. Букхардтом) на естественно-математическую секцию высшего философского факультета Цюрихского университета. В ней получена связь между подвижностью и коэффициентом диффузии (соотношение Эйнштейна). Заметим, что сам термин «подвижность» появится позже, в статье 9.

Диссертация была потом перепечатана в «Annalen der Physik», где было добавлено Дополнение. Через несколько лет, в связи с опытами Перрена по измерению вязкости суспензий, расчеты были проверены Л. Хопфом (по просьбе Эйнштейна), который обнаружил ошибку. В связи с этим в январе 1911 г. Эйнштейн опубликовал заметку: «Исправления к моей работе „Новое определение размеров молекул“» (*Berichtigung zu meiner Arbeit: «Eine neue Bestimmung der Moleküldimensionen»*, Ann. Phys., 1911, 34, 591, 592), в которой привел исправленные формулы (в настоящем издании эти исправления учтены). Исправления касались формулы (7) § 1 и выражения для k^* в конце § 2 (в первоначальном тексте коэффициент при φ был равен 1), а также нескольких численных значений констант.

Исправления еще раз отмечены в заметке: «Замечания к статье В. Р. Гесса „К теории вязкости гетерогенной системы“» (*Bemerkung zu der Abhandlung von W. R. Gess «Beitrag zur Theorie der Viskosität heterogener Systeme»*, Kolloid. Zs., 1920, 27, 137). Работа была включена в томик серии классиков, посвященный Оствальду и вышедший в 1922 г. (*Untersuchungen über der Theorie der Brownschen Bewegung*, Ostwald klassiken, № 199). Имеется английское и американское издания 1926 г. Последнее издание вышло в 1955 г. (Dover Publ, N. Y.). В сборник вошло пять работ (статьи 6, 8, 9, 14 и 15). Все они вошли также и в сборник «Броуновское движение».

ОБ ОДНОЙ ЭВРИСТИЧЕСКОЙ ТОЧКЕ ЗРЕНИЯ, КАСАЮЩЕЙСЯ ВОЗНИКНОВЕНИЯ И ПРЕВРАЩЕНИЯ СВЕТА *

Между теоретическими представлениями физиков о газах или других весомах телах и максвелловской теорией электромагнитных процессов в так называемом пустом пространстве существует глубокое формальное различие. Состояние любого тела мы считаем полностью определенным, если известны координаты и скорости хотя и очень большого, но все же конечного числа атомов и электронов; напротив, для определения электромагнитного состояния пространства мы используем непрерывные функции в этом пространстве, так что для полного описания электромагнитного состояния пространства недостаточно конечного числа величин. Согласно теории Максвелла, во всех электромагнитных, а значит и световых, явлениях энергию следует считать величиной, непрерывно распределенной в пространстве, тогда как энергия весомого тела, по современным физическим представлениям, складывается из энергий атомов и электронов. Энергия весомого тела не может быть раздроблена на сколь угодно большое число произвольно малых частей, тогда как энергия пучка света, испущенного точечным источником, по максвелловской (или вообще по любой волновой) теории света, непрерывно распределяется по все возрастающему объему.

Волновая теория света, оперирующая с непрерывными функциями точки, прекрасно оправдывается при описании чисто оптических явлений и, вероятно, едва ли будет заменена какой-либо иной теорией. Но все же не следует забывать, что оптические наблюдения относятся не к мгновенным, а к средним по времени величинам. Поэтому, несмотря на полное подтверждение экспериментом теории дифракции, отражения, преломления, дис-

.....
* *Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt.* Ann. Phys., 1905, 17, 132—148.

персии и т. д., может оказаться, что теория света, оперирующая непрерывными пространственными функциями, приведет к противоречию с опытом, когда ее будут применять к явлениям возникновения и превращения света.

Я и в самом деле думаю, что опыты, касающиеся «излучения черного тела», фотолюминесценции, возникновения катодных лучей при освещении ультрафиолетовыми лучами и других групп явлений, связанных с возникновением и превращением света, лучше объясняются предположением, что энергия света распределяется по пространству дискретно. Согласно этому сделанному здесь предположению, энергия пучка света, вышедшего из некоторой точки, не распределяется непрерывно во все возрастающем объеме, а складывается из конечного числа локализованных в пространстве неделимых квантов энергии, поглощаемых или возникающих только целиком.

Ниже я излагаю ход мыслей и факты, натолкнувшие меня на этот путь, в надежде, что предлагаемая здесь точка зрения, возможно, принесет пользу и другим исследователям в их изысканиях.

§ 1. Об одной трудности в теории «излучения черного тела»

Оставаясь сначала на позициях теории Максвелла и теории электронов, рассмотрим следующий случай. Предположим, что в объеме, ограниченном идеально отражающими стенками, находится некоторое количество молекул газа и электронов, движущихся свободно, но взаимодействующих посредством консервативных сил при достаточном сближении, т. е. испытывающих взаимные столкновения подобно молекулам в кинетической теории газов¹. Предположим далее, что некоторое число электронов удерживается в далеко отстоящих друг от друга точках пространства силами, направленными к этим точкам и пропорциональными отклонению от них. Между этими электронами и свободными молекулами и электронами, когда последние будут достаточно сближаться с ними, тоже должны действовать консервативные силы. Назовем эти удерживаемые в некоторых точках пространства электроны «резонаторами»; они излучают электромагнитные волны определенной длины волны и поглощают их.

Согласно современным воззрениям на возникновение света, излучение в рассматриваемом пространстве, найденное при применении теории

¹ Это равнозначно предположению, что средние кинетические энергии молекул газа и электронов в тепловом равновесии равны. Как известно, на основе этого предположения Друде теоретически вывел соотношение между теплопроводностью и электропроводностью металлов.

Максвелла к случаю динамического равновесия, должно быть тождественным «излучению черного тела» — по крайней мере если мы считаем, что существуют резонаторы для всех рассматриваемых частот.

Отвлечемся на время от испускаемого и поглощаемого резонаторами излучения и поставим вопрос об условии, налагаемом на взаимодействия (или столкновения) молекул и электронов в динамическом равновесии. Кинетическая теория газов дает для этого случая условие: средняя кинетическая энергия электрона-резонатора должна равняться средней кинетической энергии поступательного движения молекулы газа. Разлагая движение электрона-резонатора на три взаимно-перпендикулярных колебательных движения, мы получаем для средней энергии \bar{E} каждой одномерной колебательной степени свободы выражение

$$\bar{E} = \frac{R}{N} T,$$

где R — универсальная газовая постоянная, N — число «истинных молекул» в грамм-эквиваленте и T — абсолютная температура. Энергия \bar{E} равна $2/3$ кинетической энергии свободной молекулы одноатомного газа именно вследствие равенства усредненных по времени значений кинетической и потенциальной энергий резонатора. Если же какой-нибудь процесс — в нашем случае излучение — приведет к тому, что усредненная по времени энергия резонатора окажется большей или меньшей \bar{E} , то при столкновениях со свободными молекулами резонатор начнет в среднем отдавать энергию газу или получать ее от газа. Следовательно, в рассмотренном нами случае динамическое равновесие возможно только тогда, когда каждый резонатор обладает средней энергией \bar{E} .

Проведем теперь аналогичное рассуждение для взаимодействия резонаторов с находящимся в пространстве излучением. Для этого случая Планк² вывел условие динамического равновесия, предполагая, что излучение можно рассматривать как наиболее хаотический процесс³.

² M. Planck. Ann. Phys., 1900, 1, 99.

³ Это предположение можно сформулировать следующим образом. Разложим z -компоненту напряженности электрического поля (z) в произвольной точке данного объема в промежутке времени от $t = 0$ до $t = T$ (где T — время, очень большое по сравнению со всеми рассматриваемыми периодами колебаний) в ряд Фурье:

$$z = \sum_{\nu=1}^{\nu=\infty} A_{\nu} \sin \left(2\pi\nu \frac{t}{T} + \alpha_{\nu} \right),$$

причем $A_{\nu} \geq 0$ и $0 \leq \alpha_{\nu} \leq 2\pi$. Если подобное разложение будем производить в той же точке пространства как угодно часто при взятых наугад начальных моментах времени, то для величин A_{ν} и α_{ν} будут получаться разные наборы зна-

Он получил:

$$\bar{E}_\nu = \frac{L^3}{8\pi\nu^2} \rho_\nu.$$

Здесь \bar{E}_ν означает среднюю энергию резонатора с собственной частотой ν (на каждую колебательную степень свободы), L — скорость света, ν — частоту и $\rho_\nu d\nu$ — объемную плотность энергии той части излучения, частоты колебаний которой расположены в интервале от ν до $\nu + d\nu$.

Если энергия излучения с частотой ν в целом не может ни уменьшаться, ни увеличиваться монотонно, то должно выполняться условие

$$\frac{R}{N} T = \bar{E} = \bar{E}_\nu = \frac{L^3}{8\pi\nu^2} \rho_\nu,$$

$$\rho_\nu = \frac{R}{N} \frac{8\pi\nu^2}{L^3} T.$$

Это соотношение, найденное как условие динамического равновесия, не только противоречит опыту, но и утверждает, что в нашей картине не может быть и речи о каком-либо однозначном распределении энергии между эфиром и веществом. В самом деле, чем шире выбирается интервал частот колебаний, тем больше возрастает энергия излучения в пространстве, и в пределе мы получаем

$$\int_0^\infty \rho_\nu d\nu = \frac{R}{N} \frac{8\pi}{L^3} T \int_0^\infty \nu^2 d\nu = \infty.$$

§ 2. 0 планковском определении элементарных квантов

Теперь мы покажем, что определение элементарных квантов, данное Планком, является до известной степени независимым от созданной им теории «излучения черного тела».

.....
 чений. Тогда для частот повторения разных комбинаций значений величин A_ν и α_ν будут существовать (статистические) вероятности dW вида:

$$dW = f(A_1, A_2, \dots, \alpha_1, \alpha_2, \dots) dA_1 dA_2 \dots d\alpha_1 d\alpha_2 \dots$$

Излучение будет наиболее хаотическим из всех возможных в том случае, если

$$f(A_1, A_2, \dots, \alpha_1, \alpha_2, \dots) = F_1(A_1) F_2(A_2) \dots f_1(\alpha_1) f_2(\alpha_2) \dots,$$

т. е. если вероятность заданного значения одной из величин A или α не зависит от значений, которые принимают остальные величины A или α . Чем лучше выполняется условие, что каждая пара величин A_ν и α_ν зависит от процессов излучения и поглощения *некоторой особой* группой резонаторов, с тем большим основанием, следовательно, можно считать излучение в нашем случае «наиболее хаотическим из всех возможных».

Формула Планка ⁴ для ρ_ν , согласующаяся со всеми проведенными до сих пор экспериментами, гласит

$$\rho_\nu = \frac{\alpha \nu^3}{e^{\frac{h\nu}{T}} - 1},$$

где

$$\alpha = 6,10 \cdot 10^{-56},$$

$$\beta = 4,866 \cdot 10^{-11}.$$

Для больших значений T/ν , т. е. для больших длин волн и больших плотностей излучения, эта формула переходит в пределе в следующую:

$$\rho_\nu = \frac{\alpha}{\beta} \nu^2 T.$$

Легко видеть, что эта формула совпадает с формулой, выведенной в § 1 из теории Максвелла и электронной теории. Приравнявая коэффициенты этих двух формул, получим

$$\frac{R}{N} \frac{8\pi}{L^3} = \frac{\alpha}{\beta}$$

или

$$N = \frac{\beta}{\alpha} \frac{8\pi R}{L^3} = 6,17 \cdot 10^{23}.$$

Таким образом, атом водорода весит $1/N$ грамм $= 1,62 \cdot 10^{-24}$ г. Это есть в точности то же значение, которое получил Планк, и оно удовлетворительно совпадает с другими значениями этой величины, найденными иными способами.

Мы приходим поэтому к заключению: чем больше плотность энергии и длина волны излучения, тем лучше оправдываются наши теоретические предположения; однако для малых длин волн и малых плотностей излучения они оказываются совершенно непригодными.

В дальнейшем «излучение черного тела» будет рассматриваться в связи с опытом, а не на основе каких-либо представлений о возникновении и распространении излучения.

§ 3. Об энтропии излучения

Последующее рассмотрение содержится в знаменитой работе В. Вина и приводится здесь только в целях полноты изложения.

Представим себе излучение, занимающее объем v . Предположим, что наблюдаемые свойства этого излучения полностью определены, если

⁴ M. P l a n c k. Ann. Phys., 1901, 4, 561.

задана плотность излучения $\rho(\nu)$ для всех частот⁵. Поскольку разные частоты в излучении можно считать взаимно отделяемыми без совершения работы и без подвода тепла, то энтропию излучения можно выразить формулой:

$$S = \nu \int_0^{\infty} \varphi(\rho, \nu) d\nu,$$

где φ — функция двух переменных ρ и ν . Функцию φ можно свести к функции только одной переменной, формулируя требование, чтобы при адиабатическом сжатии излучения между зеркальными стенками энтропия не изменялась. Однако вместо этого мы посмотрим сразу, каким образом функцию φ можно вывести из закона излучения черного тела.

Для «излучения черного тела» ρ есть такая функция ν , что энтропия при заданной энергии максимальна, т. е. что

$$\delta \int_0^{\infty} \varphi(\rho, \nu) d\nu = 0,$$

если

$$\delta \int_0^{\infty} \rho d\nu = 0.$$

Отсюда следует, что при любом выборе функции от ν для $\delta\rho$ выполняется равенство

$$\int_0^{\infty} \left(\frac{\partial \varphi}{\partial \rho} - \lambda \right) \delta \rho d\nu = 0,$$

причем λ не зависит от ν . Таким образом, для излучения черного тела $\partial\varphi/\partial\rho$ не зависит от ν .

Для прироста на dT температуры излучения черного тела в объеме $v = 1$ выполняется уравнение

$$dS = \int_{\nu=0}^{\nu=\infty} \frac{\partial \varphi}{\partial \rho} d\rho d\nu,$$

⁵ Это предположение произвольное. Естественно, мы будем придерживаться этого простейшего предположения до тех пор, пока опыт не вынудит отказаться от него.

или, поскольку $\partial\varphi/\partial\rho$ не зависит от ν ,

$$dS = \frac{\partial\varphi}{\partial\rho} dE.$$

Так как dE равняется подведенному теплу и процесс является обратимым, то выполняется также равенство

$$dS = \frac{1}{T} dE.$$

Из сравнения получаем

$$\frac{\partial\varphi}{\partial\rho} = \frac{1}{T}.$$

Это и есть закон излучения черного тела. Следовательно, по функции φ можно определить закон излучения черного тела и, наоборот, интегрируя этот закон и учитывая, что $\varphi = 0$ при $\rho = 0$, можно получить функцию φ .

§ 4. Предельный закон для энтропии монохроматического излучения при малой плотности излучения

Из опытов, которые сделаны до настоящего времени, следует, что найденный Вином закон «излучения черного тела»

$$\rho = \alpha\nu^3 e^{-\frac{\nu}{T}}$$

точно не выполняется. Однако для больших значений отношения ν/T этот закон подтверждается экспериментом очень хорошо. Эту формулу мы все же положим в основу наших вычислений, имея, однако, в виду, что наши результаты будут справедливыми только в известных пределах.

Из этой формулы сначала получаем

$$\frac{1}{T} = -\frac{1}{\beta\nu} \ln \frac{\rho}{\alpha\nu^3}$$

и далее, используя соотношение, полученное в предыдущем параграфе,

$$\varphi(\rho, \nu) = -\frac{\rho}{\beta\nu} \left(\ln \frac{\rho}{\alpha\nu^3} - 1 \right).$$

Предположим теперь, что задано излучение с энергией E , частоты которого расположены в интервале от ν до $\nu + d\nu$. Пусть это излучение зани-

мает объем v . Энтропия этого излучения есть

$$S = \nu \varphi(\rho, \nu) d\nu = -\frac{E}{\beta \nu} \left(\ln \frac{E}{\nu \alpha \nu^3 d\nu} - 1 \right).$$

Ограничиваясь исследованием зависимости энтропии от объема, занимаемого излучением, и обозначая через S_0 энтропию излучения, занимающего объем v_0 , мы получаем

$$S - S_0 = \frac{E}{\beta \nu} \ln \left(\frac{v}{v_0} \right).$$

Это равенство показывает, что энтропия монохроматического излучения достаточно малой плотности зависит от объема так же, как энтропия идеального газа или разбавленного раствора. Это уравнение далее будет интерпретироваться на основе введенного в физику Больцманом принципа, согласно которому энтропия некоторой системы есть определенная функция вероятности состояния этой системы.

§ 5. Исследование зависимости энтропии газов и разбавленных растворов от объема в молекулярной теории

При вычислении энтропии методами молекулярной теории слово «вероятность» часто употребляется в смысле, не совпадающем с определением, даваемом ему в теории вероятности. Особенно часто предполагается «случай равной вероятности» там, где с теоретической стороны задача является достаточно определенной, чтобы не вводить гипотез и рассуждать по дедукции. В специальной работе я покажу, что при рассмотрении тепловых процессов вполне достаточно исходить из так называемой «статистической вероятности», и надеюсь тем самым устранить логическую трудность, еще стоящую на пути применения принципа Больцмана⁶. Здесь же будет приведена только общая формулировка этого принципа с применением его к весьма частным случаям.

Если имеет смысл говорить о вероятности некоторого состояния системы и если, кроме того, всякое приращение энтропии можно понимать как переход к более вероятному состоянию, то энтропия S_1 системы будет функцией вероятности W_1 мгновенного состояния этой системы. Следовательно, для двух взаимодействующих друг с другом систем

⁶ Ср. статью 17.— Прим. ред.

можно положить

$$S_1 = \varphi_1(W_1),$$

$$S_2 = \varphi_2(W_2).$$

Рассматривая эти две системы как одну единую систему с энтропией S и вероятностью W , мы должны заключить, что

$$S = S_1 + S_2 = \varphi(W)$$

и

$$W = W_1 \cdot W_2.$$

Последнее условие отражает тот факт, что состояния обеих систем взаимно независимы.

Из этих соотношений следует

$$\varphi(W_1 \cdot W_2) = \varphi_1(W_1) + \varphi_2(W_2)$$

и, наконец,

$$\varphi_1(W_1) = C \ln W_1 + \text{const},$$

$$\varphi_2(W_2) = C \ln W_2 + \text{const},$$

$$\varphi(W) = C \ln W + \text{const}.$$

Таким образом величина C является универсальной постоянной; как следует из кинетической теории газов, ее значение равно R/N , причем постоянные R и N имеют смысл, указанный выше. Обозначая через S_0 энтропию известного начального состояния рассматриваемой системы и через W — относительную вероятность состояния с энтропией S , мы получаем в общем случае

$$S - S_0 = \frac{R}{N} \ln W.$$

Рассмотрим сначала следующий частный случай. Предположим, что в объеме v_0 содержится некоторое число (n) движущихся частиц (например, молекул). Кроме них в пространстве может находиться сколь угодно много каких-либо других движущихся частиц. О законе, по которому движутся в пространстве рассматриваемые частицы, не делается никаких предположений, за исключением того, что по отношению к этому движению все части пространства (и направления) равноправны. Предположим, что число рассматриваемых (упомянутых первыми) движущихся частиц так мало, что взаимодействием этих частиц друг с другом можно пренебречь.

Рассматриваемой системе, которая может представлять собой, например, идеальный газ или разбавленный раствор, соответствует определенное

значение энтропии S_0 . Представим себе, что в некоторую часть v объема v_0 собрались все n движущихся частиц, причем в системе не произошло никаких других изменений. Этому состоянию соответствует, очевидно, другое значение энтропии (S), и мы будем искать разность значений энтропии с помощью принципа Больцмана.

Мы спрашиваем: какова вероятность последнего состояния по отношению к первоначальному? Или: какова вероятность того, что в случайно выбранный момент времени все n точек, движущихся взаимно независимо в заданном объеме v_0 , окажутся (случайно) в объеме v ?

Очевидно, для этой вероятности, являющейся «статистической вероятностью», получается значение .

$$W = \left(\frac{v}{v_0}\right)^n;$$

отсюда, в соответствии с принципом Больцмана, получается

$$S - S_0 = R \frac{n}{N} \ln \frac{v}{v_0}.$$

Примечательно, что для вывода этого соотношения, из которого легко получается термодинамическим путем закон Бойля — Гей-Люссака и аналогичный закон осмотического давления ⁷, не требуется делать никаких предположений о законе движения молекул.

§ 6. Интерпретация выражения для зависимости энтропии монохроматического излучения от объема, полученной на основе принципа Больцмана

В § 4 мы нашли для зависимости энтропии монохроматического излучения от объема следующее выражение:

$$S - S_0 = \frac{E}{\beta v} \ln \frac{v}{v_0}.$$

⁷ Если E — энергия системы, то получаем

$$-d(E - TS) = pdv = TdS = \frac{Rn}{N} \frac{dv}{v};$$

следовательно,

$$pv = R \frac{n}{N} T.$$

Переписывая это выражение в виде

$$S - S_0 = \frac{R}{N} \ln \left[\left(\frac{\nu}{\nu_0} \right)^{\frac{N E}{R \beta \nu}} \right]$$

и сравнивая его с общей формулой, выражающей принцип Больцмана:

$$S - S_0 = \frac{R}{N} \ln W,$$

мы приходим к следующему выводу:

Если монохроматическое излучение с частотой ν и энергией E заключено в объеме ν_0 (ограниченном зеркальными стенками), то вероятность того, что в любой заданный момент времени вся энергия излучения будет находиться в части ν объема ν_0 , дается выражением

$$W = \left(\frac{\nu}{\nu_0} \right)^{\frac{N E}{R \beta \nu}}.$$

Отсюда мы заключаем далее.

Монохроматическое излучение малой плотности (в пределах области применимости закона излучения Вина) в смысле теории теплоты ведет себя так, как будто оно состоит из независимых друг от друга квантов энергии величиной $R\beta\nu/N$.

Сравним еще для одинаковых температур среднюю энергию квантов энергии «излучения черного тела» и среднюю кинетическую энергию движения центра тяжести молекулы. Последняя равна $\frac{3}{2} (R/N)T$, тогда как для средней величины кванта энергии в соответствии с формулой Вина получаем

$$\frac{\int_0^{\infty} \alpha \nu^3 e^{-\frac{\beta \nu}{T}} d\nu}{\int_0^{\infty} \frac{N}{R\beta \nu} \alpha \nu^3 e^{-\frac{\beta \nu}{T}} d\nu} = 3 \frac{R}{N} T.$$

Но если монохроматическое излучение (достаточно малой плотности) в смысле зависимости энтропии от объема ведет себя как дискретная среда, состоящая из квантов энергии величиной $R\beta\nu/N$, то напрашивается вопрос, не являются ли и законы возникновения и превращения света такими, как будто свет состоит из подобных же квантов энергии. Этим вопросом мы займемся далее.

§ 7. О правиле Стокса

Пусть монохроматический свет превращается в процессе фотолуминесценции в свет другой частоты; в согласии с только что полученным результатом предположим, что как поглощаемый, так и возбуждаемый свет состоит из квантов энергии величиной $(R/N)\beta\nu$, где ν — соответствующая частота. Тогда процесс превращения можно истолковать следующим образом. Каждый возникший квант энергии с частотой ν_1 поглощается и — по крайней мере при достаточно малой плотности распределения квантов энергии — в свою очередь, является причиной появления светового кванта частотой ν_2 . Возможно, что при поглощении светового кванта одновременно будут возникать и световые кванты с частотами ν_3, ν_4 и т. д., а также энергия другого вида (например, тепло). При этом безразлично, через какие промежуточные процессы осуществляется этот конечный результат. Если люминесцирующее вещество не является стационарным источником энергии, то энергия возникающего кванта в соответствии с законом сохранения энергии не может быть больше энергии поглощенного светового кванта; таким образом, должно выполняться соотношение

$$\frac{R}{N}\beta\nu_2 \leq \frac{R}{N}\beta\nu_1, \quad \text{или} \quad \nu_2 \leq \nu_1.$$

Это и есть известное правило Стокса.

Особо следует подчеркнуть, что, по нашему мнению, при слабом освещении количество возбуждаемого света при прочих равных условиях должно быть пропорциональным интенсивности возбуждающего света, так как каждый возбуждающий квант энергии будет вызывать один из элементарных процессов, перечисленных выше, независимо от действия других возбуждающих квантов. В частности, для интенсивности возбуждающего света нельзя указать нижней границы, за которой свет не мог бы вызывать люминесценцию.

В соответствии с изложенными здесь представлениями отклонения от правила Стокса возможны в следующих случаях:

1. Когда число квантов в единице объема, одновременно участвующих в процессе, так велико, что один квант возбуждаемого света может получить свою энергию от многих возбуждающих квантов.

2. Когда возбуждающий (или возбуждаемый) свет обладает энергетическими характеристиками, отличными от характеристик «излучения черного тела» в области применимости закона Вина, т. е., например, когда возбуждающий свет испускается телом такой высокой температуры, что для рассматриваемой длины волны закон Вина уже не выполняется.

Последняя возможность заслуживает особого внимания. Согласно развиваемым здесь представлениям, не исключено, что «невиновское» из-

лучение даже при малой интенсивности обладает иными энергетическими свойствами, чем «излучение черного тела» в области применимости закона Вина.

§ 8. О возбуждении катодных лучей при освещении твердых тел

Обычное представление о том, что энергия света распределяется в облучаемом пространстве непрерывно, при попытке объяснить фотоэлектрические явления сталкивается с особенно большими трудностями, изложение которых можно найти в известной работе Ленарда⁸.

Представление о том, что возбуждающий свет состоит из квантов с энергией $(R/N)\beta\nu$, позволяет объяснить возникновение катодных лучей следующим образом. В поверхностный слой тела проникают кванты, и энергия их по крайней мере частично превращается в кинетическую энергию электронов. Простейшим будет случай, когда один световой квант отдает всю свою энергию одному электрону; мы будем предполагать, что это и происходит в действительности. Однако нельзя исключить и того, что электроны воспринимают энергию световых квантов лишь частично. Электрон внутри тела, обладающий кинетической энергией, в случае попадания на поверхность лишается части своей кинетической энергии. Кроме того, мы предполагаем, что каждый электрон, покидая тело, должен совершить некоторую работу P (характерную для данного тела). С наибольшей нормальной составляющей скорости будут покидать тело те электроны, которые возбуждены у самой поверхности и получили только нормальную компоненту скорости. Кинетическая энергия этих электронов равна

$$\frac{R}{N}\beta\nu - P.$$

Если тело заряжено до положительного потенциала Π и окружено проводниками, находящимися при нулевом потенциале, и потенциал Π таков, что он препятствует потере заряда телом, то должно выполняться условие:

$$\Pi\varepsilon = \frac{R}{N}\beta\nu - P,$$

где ε — заряд электрона, или

$$\Pi E = R\beta\nu - P',$$

причем E означает заряд грамм-эквивалента однозарядных ионов и P' — потенциал этого количества отрицательного электричества относительно тела⁹.

⁸ P. L e n a r d. Ann. Phys., 1902, 8, 169 и 170.

⁹ Если предположить, что отдельный электрон должен отрываться светом от нейтральной молекулы с затратой некоторой работы, то выведенное соотношение не изменится; в этом случае необходимо только рассматривать P' как сумму двух слагаемых.

6. *Über einen
die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes
betreffenden heuristischen Gesichtspunkt;
von A. Einstein.*

Zwischen den theoretischen Vorstellungen, welche sich die Physiker über die Gase und andere ponderable Körper gebildet haben, und der Maxwell'schen Theorie der elektromagnetischen Prozesse im sogenannten leeren Raume besteht ein tiefgreifender formaler Unterschied. Während wir uns nämlich den Zustand eines Körpers durch die Lagen und Geschwindigkeiten einer zwar sehr großen, jedoch endlichen Anzahl von Atomen und Elektronen für vollkommen bestimmt ansehen, bedienen wir uns zur Bestimmung des elektromagnetischen Zustandes eines Raumes kontinuierlicher räumlicher Funktionen, so daß also eine endliche Anzahl von Größen nicht als genügend anzusehen ist zur vollständigen Festlegung des elektromagnetischen Zustandes eines Raumes. Nach der Maxwell'schen Theorie ist bei allen rein elektromagnetischen Erscheinungen, also auch beim Licht, die Energie als kontinuierliche Raumbfunktion aufzufassen, während die Energie eines ponderablen Körpers nach der gegenwärtigen Auffassung der Physiker als eine über die Atome und Elektronen erstreckte Summe darzustellen ist. Die Energie eines ponderablen Körpers kann nicht in beliebig viele, beliebig kleine Teile zerfallen, während sich die Energie eines von einer punktförmigen Lichtquelle ausgesandten Lichtstrahles nach der Maxwell'schen Theorie (oder allgemeiner nach jeder Undulationstheorie) des Lichtes auf ein stets wachsendes Volumen sich kontinuierlich verteilt.

Die mit kontinuierlichen Raumbfunktionen operierende Undulationstheorie des Lichtes hat sich zur Darstellung der rein optischen Phänomene vortrefflich bewährt und wird wohl nie durch eine andere Theorie ersetzt werden. Es ist jedoch im Auge zu behalten, daß sich die optischen Beobachtungen auf zeitliche Mittelwerte, nicht aber auf Momentanwerte beziehen, und es ist trotz der vollständigen Bestätigung der Theorie der Beugung, Reflexion, Brechung, Dispersion etc. durch das

Положим $E = 9,6 \cdot 10^3$, тогда $\Pi \cdot 10^{-8}$ будет значением потенциала в вольтах, который тело принимает при облучении в вакууме.

Чтобы увидеть, согласуется ли с опытом по порядку величины выведенное соотношение, мы положим $P' = 0$, $\nu = 1,03 \cdot 10^{15}$ (что соответствует ультрафиолетовой границе солнечного спектра) и $\beta = 4,866 \cdot 10^{-11}$. Тогда получаем $\Pi \cdot 10^{-8} = 4,3$ вольта, что по порядку величины согласуется с результатами Ленарда¹⁰.

Если выведенная формула правильна, то Π как функция частоты возбуждающего света, изображается в декартовых координатах в виде прямой, наклон которой не зависит от природы исследуемого вещества.

Насколько мне известно, наше представление о фотоэлектрических процессах не противоречит наблюдениям Ленарда. Если каждый квант возбуждающего света отдает свою энергию электронам независимо от всех прочих квантов, то распределение электронов по скоростям, т. е. свойство возникших катодных лучей, не должно зависеть от интенсивности возбуждающего света; с другой стороны, количество электронов, покидающих тело, при прочих равных условиях должно быть пропорционально интенсивности возбуждающего света¹¹.

О предполагаемой области применимости упомянутых выше закономерностей можно было бы сделать такие же замечания, какие были высказаны по поводу предполагаемых отклонений от правила Стокса.

Выше мы предполагали, что энергия по крайней мере некоторой части квантов возбуждающего света полностью передается одному единственному для каждого кванта электрону. Отказываясь от этого напрашивающегося предположения, мы получаем вместо выведенного ранее уравнения следующее соотношение:

$$\Pi E + P' \leq R\beta\nu.$$

Для катодной люминесценции, представляющей собой процесс, обратный рассмотренному, аналогичным образом получим

$$\Pi E + P' \geq R\beta\nu.$$

Для веществ, исследованных Ленардом, произведение ΠE всегда было значительно больше $R\beta\nu$, так что пороговое напряжение ускорения катодных лучей, необходимое для получения видимого света, достигало в одних случаях сотен, в других — тысяч вольт¹². Поэтому следует предполагать, что кинетическая энергия одного электрона расходовалась на рождение большого числа световых квантов.

¹⁰ P. L e n a r d. Ann. Phys., 1902, 8, 165 и 184, табл. 1, фиг. 2.

¹¹ P. L e n a r d. Ann. Phys., 1902, 8, 150 и 166—168

¹² P. L e n a r d. Ann. Phys., 1903, 12, 469.

§ 9. Об ионизации газов ультрафиолетовым светом

Мы будем предполагать, что при ионизации газа ультрафиолетовым светом каждый поглощенный квант вызывает ионизацию одной молекулы газа. Отсюда сразу следует, что энергия ионизации (т. е. энергия, теоретически необходимая для ионизации) молекулы не может быть больше, чем энергия поглощенного ионизирующего кванта. Обозначая через J (теоретическую) энергию ионизации на грамм-эквивалент, мы должны, таким образом, иметь

$$R\beta\nu \geq J.$$

По измерениям же Ленарда наибольшая ионизирующая длина волны для воздуха составляет около $1,9 \cdot 10^{-5}$ см; следовательно,

$$R\beta\nu = 6,4 \cdot 10^{12} \text{ эрг} \geq J.$$

Верхнюю границу для энергии ионизации можно определить также из измерений ионизационных потенциалов в разреженных газах. Согласно И. Штарку¹³, наименьший измеренный потенциал ионизации (на платиновых анодах) для воздуха составляет около 10 в^{14} . Таким образом, для J получается верхняя граница $9,6 \cdot 10^{12}$, что почти равно найденному выше значению. Есть и другое следствие, проверка которого на опыте представляется мне чрезвычайно важной. Если ионизируется каждая молекула, поглотившая световой квант, то между количеством поглощенного света L и числом j ионизированных при этом грамм-молекул должно существовать соотношение

$$j = \frac{L}{R\beta\nu}.$$

Если наше представление соответствует действительности, это соотношение должно выполняться для каждого газа, в котором не происходит заметного поглощения (для заданной частоты), не сопровождаемого ионизацией.

Берн, 17 марта 1905 г.

Поступила 18 марта 1905 г.

Эта работа послужила началом квантовой теории излучения. В ней сформулирован закон Эйнштейна для фотоэффекта. Она была перепечатана в *American Journal of Physics* (1965, 33, 367) к 60-летию ее первой публикации.

¹³ J. Stark. Die Elektrizität in Gasen. Leipzig, 1902, S. 57.

¹⁴ Внутри газа потенциал ионизации для отрицательных ионов по меньшей мере в пять раз выше.

О ДВИЖЕНИИ ВЗВЕШЕННЫХ В ПОКОЯЩЕЙСЯ ЖИДКОСТИ ЧАСТИЦ, ТРЕБУЕМОМ МОЛЕКУЛЯРНО-КИНЕТИЧЕСКОЙ ТЕОРИЕЙ ТЕПЛОТЫ *

В этой работе будет показано, что согласно молекулярно-кинетической теории теплоты взвешенные в жидкости тела микроскопических размеров вследствие молекулярного теплового движения должны совершать движения такой величины, что легко могут быть обнаружены под микроскопом. Возможно, что рассматриваемые движения тождественны с так называемым броуновским молекулярным движением; однако доступные мне данные относительно последнего настолько не точны, что я не мог составить об этом определенного мнения.

Если рассматриваемое движение вместе с ожидаемыми закономерностями действительно будет наблюдаться, то классическая термодинамика не может считаться вполне справедливой уже для микроскопически различных областей, и тогда возможно точное определение истинных атомных размеров. Если же, наоборот, предсказание этого движения не оправдывается, то это будет веским аргументом против молекулярно-кинетического представления о теплоте.

§ 1. Об осмотическом давлении, приписываемом взвешенным частицам

Пусть в некоторой части V^* всего объема V жидкости растворено z грамм-молекул какого-нибудь неэлектролитического вещества. Если объем V^* отделен от чистого растворителя перегородкой, проницаемой для растворителя, но непроницаемой для растворенного вещества, то на эту

* *Über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen.* Ann. Phys., 1905, 17, 549—560. (Перевод помещен в сборнике «Броуновское движение». Л., 1936. — *Ред.*)

перегородку будет действовать так называемое осмотическое давление, которое при достаточно большом значении V^*/z удовлетворяет уравнению

$$pV^* = RTz.$$

Если же вместо растворенного вещества в объеме V^* жидкости находятся малые взвешенные тела, которые точно так же не могут проникать через проницаемую для растворителя перегородку, то по классической термодинамике — по крайней мере, пренебрегая неинтересующей нас здесь силой тяжести, — нельзя ожидать, что на перегородку будет действовать сила; ибо, согласно обычным представлениям, «свободная энергия» системы зависит не от положения перегородки и взвешенных тел, а только от общей массы и природы взвешенного вещества, жидкости и перегородки, а также от давления и температуры. При вычислении свободной энергии необходимо, конечно, еще принять во внимание энергию и энтропию разграничивающих поверхностей (капиллярные силы); об этом мы, однако, можем не говорить, так как при рассматриваемых изменениях положения перегородки и взвешенных тел величина и свойства соприкасающихся поверхностей измениться не могут.

Однако с точки зрения молекулярно-кинетической теории теплоты мы придем к другому представлению. Согласно этой теории растворенная молекула отличается от взвешенного тела только по величине, и совершенно не понятно, почему некоторому количеству взвешенных тел не должно соответствовать такое же осмотическое давление, какое вызывает то же число растворенных молекул. Необходимо предположить, что вследствие молекулярного движения жидкости взвешенные в ней тела совершают беспорядочные, хотя и очень медленные, движения; при столкновении с перегородкой, отделяющей объем V^* , они будут производить на нее давление точно так же, как растворенные молекулы. Таким образом, если общее число тел, взвешенных в объеме V^* , будет n , т. е. в единице объема $(n/v^*) = \nu$, и если соседние тела достаточно удалены друг от друга, то соответствующее осмотическое давление p будет:

$$p = \frac{RT}{V^*} \frac{n}{N} = \frac{RT}{N} \nu,$$

где N — число молекул в одной грамм-молекуле. В следующем параграфе будет показано, что молекулярно-кинетическая теория теплоты действительно приводит к такому выражению для осмотического давления.

§ 2. Осмотическое давление с точки зрения молекулярно-кинетической теории теплоты¹

Пусть p_1, p_2, \dots, p_l означают переменные состояния некоторой физической системы, которые вполне определяют собой мгновенное состояние ее (например, координаты и составляющие скоростей всех атомов системы), и пусть полная система уравнений для этих переменных дана в виде:

$$\frac{\partial p_\nu}{\partial t} = \varphi_\nu(p_1, \dots, p_l) \quad (\nu = 1, 2, \dots),$$

причем

$$\sum \frac{\partial \varphi_\nu}{\partial p_\nu} = 0;$$

тогда энтропия системы выражается так:

$$S = \frac{\bar{E}}{T} + 2\kappa \ln \int e^{-\frac{E}{2\kappa T}} dp_1 \dots dp_l.$$

Здесь T — абсолютная температура, \bar{E} — энергия системы, E — энергия, как функция от p_ν . Интеграл распространяется на все комбинации значений p_ν , совместимые с условиями задачи; величина κ связана с упомянутой постоянной N соотношением $2\kappa N = R$. Для свободной энергии F получим:

$$F = -\frac{R}{N} T \ln \int e^{-\frac{EN}{RT}} dp_1 \dots dp_l = -\frac{RT}{N} \ln B.$$

Представим себе теперь, что в объеме V заключена жидкость; в некоторой части его V^* могут находиться растворенные молекулы или же взвешенные тела, которые полупроницаемой перегородкой удерживаются в объеме V^* ; этим меняются пределы интегрирования в выражениях для S и F . Пусть общий объем растворенных молекул или взвешенных тел будет мал по сравнению с V^* . В смысле упомянутой теории эта система вполне определяется переменными p_1, \dots, p_l .

Если бы даже молекулярная картина была установлена теперь во всех деталях, то и тогда вычисление интеграла B представляло бы такие трудности, что о точном расчете E вряд ли можно было бы думать. Однако

¹ В этом параграфе считаются известными работы автора об основах термодинамики (ср. Ann. Phys., 1902, 9, 417; 1903, 11, 170—статьи 3 и 4). Для понимания дальнейших результатов знание указанных работ, а также этого параграфа, необязательно.

здесь нам нужно только знать, как зависит F от величины объема V^* , в котором заключены все растворенные молекулы или взвешенные тела (которые мы в дальнейшем для краткости будем называть «частицами»).

Обозначим через x_1, y_1, z_1 прямоугольные координаты центра тяжести первой частицы, x_2, y_2, z_2 — второй и т. д., x_n, y_n, z_n — последней частицы и заключим центры тяжести каждой частицы соответственно в бесконечно малые области $dx_1 dy_1 dz_1, dx_2 dy_2 dz_2, \dots, dx_n dy_n dz_n$, которые все лежат в объеме V^* . Найдем значение интеграла, входящего в выражение для F , при условии, что центры тяжести всех частиц лежат в указанных областях. Этот интеграл всегда можно привести к виду:

$$dB = dx_1 dy_1 \dots dz_n J,$$

где J не зависит ни от dx_1, dy_1 и т. д., ни от V^* , т. е. от положения полупроницаемой перегородки. Но J не зависит также от *положения* областей, в которых лежат центры тяжести, и от объема V^* , как это сейчас будет показано. Именно, зададим вторую систему бесконечно малых областей для центров тяжести частиц и обозначим их через $dx'_1 dy'_1 dz'_1, dx'_2 dy'_2 dz'_2, \dots, dx'_n dy'_n dz'_n$. Пусть эти области отличаются от первоначально заданных только своим положением, но не величиной, и по-прежнему заключаются в объеме V^* ; тогда аналогично имеем:

$$dB' = dx'_1 dy'_1 \dots dz'_n J',$$

где

$$dx_1 dy_1 \dots dz_n = dx'_1 dy'_1 \dots dz'_n.$$

Таким образом,

$$\frac{dB}{dB'} = \frac{J}{J'}.$$

Но из молекулярной теории теплоты, изложенной в цитированных работах ², следует, что отношение dB/B или соответственно dB'/B' равно вероятности того, что в произвольно выбранный момент времени центры тяжести частиц будут находиться в областях dx_1, \dots, dz_n или соответственно dx'_1, \dots, dz'_n . Если жидкость однородна и движения отдельных частиц в ней независимы друг от друга (с достаточным приближением) и, кроме того, на частицы не действуют никакие силы, то, при одинаковой величине областей, вероятности, соответствующие обеим системам областей, должны быть равны, так что

$$\frac{dB}{B} = \frac{dB'}{B'};$$

² A Einstein. Ann. Phys., 1903, 11, 170. (Статья 4).

отсюда, а также из полученного только что уравнения следует:

$$J = J'.$$

Таким образом, доказано, что J не зависит ни от V^* , ни от x_1, y_1, \dots, z_n . Интегрируя, получаем:

$$B = \int J dx_1 \dots dz_n = J V^{*n},$$

откуда

$$F = -\frac{RT}{N} (\ln J + n \ln V^*)$$

и

$$p = -\frac{\partial F}{\partial V^*} = \frac{RT}{V^*} \frac{n}{N} = \frac{RT}{N} \nu.$$

Этим рассуждением показано, что существование осмотического давления является следствием молекулярно-кинетической теории теплоты и что согласно этой теории растворенные молекулы и взвешенные в равном количестве тела в сильно разбавленном виде совершенно равноценны для осмотического давления.

§ 3. Теория диффузии малых взвешенных шаров

Пусть взвешенные частицы беспорядочным образом распределены в жидкости. Исследуем состояние динамического равновесия их, предполагая, что на каждую частицу действует сила K , зависящая от координат, но не зависящая от времени. Ради простоты допустим, что эта сила всюду направлена по оси X .

Пусть ν — число взвешенных частиц на единицу объема; тогда в случае термодинамического равновесия ν должно быть такой функцией x , что вариация свободной энергии для произвольного виртуального перемещения δx взвешенного вещества будет равна нулю. Следовательно,

$$\delta F = \delta E - T \delta S = 0.$$

Допустим далее, что жидкость ограничена плоскостями $x = 0$ и $x = l$ и что сечение ее, перпендикулярное к оси X , равно 1. Тогда имеем:

$$\delta E = - \int_0^l K \nu \delta x dx$$

и

$$\delta S = \int_0^l R \frac{v}{N} \frac{\partial \delta x}{\partial x} dx = - \frac{R}{N} \int_0^l \frac{\partial v}{\partial x} \delta x dx.$$

Таким образом, искомое условие равновесия будет:

$$-Kv + \frac{RT}{N} \frac{\partial v}{\partial x} = 0, \quad (1)$$

или

$$Kv - \frac{\partial p}{\partial x} = 0.$$

Последнее уравнение показывает, что сила K уравновешивается силами осмотического давления.

Воспользуемся уравнением (1) для нахождения коэффициента диффузии взвешенного вещества. Мы можем представить рассмотренное состояние динамического равновесия как наложение двух процессов, протекающих в противоположных направлениях, а именно:

1) движения взвешенного вещества под влиянием действующей на каждую отдельную частицу силы K и

2) процесса диффузии, являющегося следствием беспорядочного движения частиц в результате молекулярного теплового движения.

Если взвешенные частицы имеют сферическую форму (с радиусом P) и коэффициент трения жидкости будет k , то скорость, сообщаемая силой K отдельной частице, равна³

$$\frac{K}{6\pi k P},$$

и через единицу поперечного сечения в единицу времени пройдет

$$\frac{vK}{6\pi k P}$$

частиц.

Обозначим далее через D коэффициент диффузии взвешенного вещества и через μ — массу частицы; тогда вследствие диффузии за единицу времени пройдет

$$-D \frac{\partial (\mu v)}{\partial x} \text{ грамм,}$$

или

$$-D \frac{\partial v}{\partial x}$$

³ См., например, G. Kirchoff, Vorlesungen über theoretische Physik. Mechanik, 26. Vorl., § 4. (Г. Кирхгоф. Механика. М., 1962.—Ред.)

частиц через единицу поперечного сечения. Должно наступить динамическое равновесие; следовательно

$$\frac{vK}{6\pi\eta R} - D \frac{\partial v}{\partial x} = 0. \quad (2)$$

Из двух найденных условий (1) и (2) для динамического равновесия можно вычислить коэффициент диффузии. Получаем:

$$D = \frac{RT}{N} \frac{1}{6\pi\eta R}.$$

Таким образом, коэффициент диффузии зависит, кроме универсальной постоянной и абсолютной температуры, еще только от коэффициента трения жидкости и величины взвешенных частиц.

§ 4. О беспорядочном движении взвешенных в жидкости частиц и отношении его к диффузии

Перейдем теперь к более точному исследованию беспорядочного движения, вызываемого молекулярным тепловым движением и являющегося причиной рассмотренного в предыдущем параграфе явления диффузии.

Очевидно, необходимо допустить, что каждая отдельная частица движется независимо от остальных частиц; кроме того, движения одной и той же частицы в разные промежутки времени должны рассматриваться как независимые друг от друга, пока эти промежутки остаются не слишком малыми.

Введем в рассмотрение промежутки времени τ , очень малый по сравнению с наблюдаемыми промежутками времени, но все же настолько большой, что движения частицы в двух следующих друг за другом промежутках могут рассматриваться как независимые друг от друга события.

Пусть теперь в жидкости находится всего n взвешенных частиц. Через промежуток времени τ координаты X отдельных частиц увеличатся на Δ , причем Δ для каждой частицы имеет разное (положительное или отрицательное) значение. Для частоты повторения Δ существует определенный закон; число dn частиц, которые за время τ перемещаются на величину, лежащую между Δ и $\Delta + d\Delta$, может быть выражено следующим уравнением:

$$dn = n\varphi(\Delta) d\Delta,$$

причем

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \varphi(\Delta) d\Delta = 1,$$

φ отлично от нуля только при очень малых значениях Δ и удовлетворяет условию φ(Δ) = φ(−Δ).

Исследуем теперь, как зависит коэффициент диффузии от φ, причем мы опять ограничимся случаем, когда число частиц ν в единице объема зависит только от x и l.

Пусть ν = f(x, t) число частиц в единице объема. Вычислим распределение частиц в момент времени t + τ, исходя из распределения в момент t. Определив функцию φ(Δ), легко получим число частиц, которые в момент времени t + τ находятся между двумя перпендикулярными к оси x плоскостями с абсциссами x и x + dx. Получим:

$$f(x, t + \tau) dx = dx \cdot \int_{\Delta=-\infty}^{\Delta=+\infty} f(x + \Delta) \varphi(\Delta) d\Delta.$$

Так как τ очень мало, мы можем написать

$$f(x, t + \tau) = f(x, t) + \tau \frac{\partial f}{\partial t}.$$

Разложим далее f(x + Δ, t) в ряд по степеням Δ:

$$f(x + \Delta, t) = f(x, t) + \Delta \frac{\partial f(x, t)}{\partial x} + \frac{\Delta^2}{2!} \frac{\partial^2 f(x, t)}{\partial x^2} + \dots \text{ до бесконечности.}$$

Это разложение мы можем внести под интеграл, так как для него существенны только очень малые значения Δ. Получаем:

$$f + \frac{\partial f}{\partial t} \tau = f \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi(\Delta) d\Delta + \frac{\partial f}{\partial x} \int_{-\infty}^{+\infty} \Delta \varphi(\Delta) d\Delta + \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\Delta^2}{2} \varphi(\Delta) d\Delta + \dots$$

В правой части благодаря равенству φ(Δ) = φ(−Δ) второй, четвертый и т. д. члены обращаются в нуль, в то время как из первого, третьего, пятого и т. д. членов каждый следующий очень мал по сравнению с предыдущим. Принимая во внимание, что

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \varphi(\Delta) d\Delta = 1,$$

и полагая

$$\frac{1}{\tau} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\Delta^2}{2} \varphi(\Delta) d\Delta = D,$$

получим из этого уравнения, ограничиваясь только первым и третьим слагаемым в правой части,

$$\frac{\partial f}{\partial t} = D \frac{\partial^2 f}{\partial x^2}. \quad (1)$$

Это — известное дифференциальное уравнение диффузии, и D здесь коэффициент диффузии.

С этим разложением связано еще одно важное соображение. До сих пор все частицы мы рассматривали в одной и той же координатной системе. Это, однако, не является необходимым, так как движения отдельных частиц независимы друг от друга. Будем теперь рассматривать движение каждой частицы в ее собственной координатной системе, начало которой совпадает с положением центра тяжести данной частицы в момент $t = 0$, с той только разницей, что теперь $f(x, t) dx$ обозначает число частиц, координаты X которых за время от $t = 0$ до $t = t$ возросли на величину, лежащую в пределах от x до $x + dx$. В этом случае функция f изменяется также согласно уравнению (1). Далее, очевидно, для $x \geq 0$ и $t = 0$ должно быть:

$$f(x, t) = 0$$

и

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f(x, t) dx = n.$$

Теперь задача, совпадающая с задачей о диффузии из одной точки (в предположении взаимодействием диффундирующих частиц), математически вполне определена; ее решение имеет вид:

$$f(x, t) = \frac{n}{\sqrt{4\pi D}} \frac{e^{-\frac{x^2}{4Dt}}}{\sqrt{x}}.$$

Функция распределения положения за произвольный промежуток времени t такая же, как и функция распределения случайных ошибок, что и можно было ожидать. Важно, однако, как постоянная в показателе связана с коэффициентом диффузии. Пользуясь этим уравнением, мы вычислим перемещение λ_x вдоль оси X , которое в среднем совершает частица, или, выражаясь точнее, корень квадратный из среднего арифметического квадратов перемещений вдоль оси X ; получаем:

$$\lambda_x = \sqrt{\bar{x}^2} = \sqrt{2Dt}.$$

Таким образом, среднее смещение пропорционально корню квадратному из времени. Легко показать, что корень квадратный из среднего значения квадратов *полных смещений* частиц равен $\lambda_x \sqrt{3}$.

§ 5. Формула для среднего смещения взвешенных частиц. Новый метод определения истинной величины атомов

В § 3 мы нашли следующее значение для коэффициента диффузии взвешенного в жидкости вещества, имеющего вид малых шаров радиуса P :

$$D = \frac{RT}{N} \frac{1}{6\pi k P}.$$

Далее, в § 4 нами было получено среднее значение отклонения частиц в направлении оси X за время t :

$$\lambda_x = \sqrt{2Dt}.$$

Исключая D , получим

$$\lambda_x = \sqrt{t} \cdot \sqrt{\frac{RT}{N} \frac{1}{3\pi k P}}.$$

Это уравнение показывает, как λ_x должно зависеть от T , k и P .

Вычислим величину перемещения λ_x за 1 сек, приняв N , согласно результатам кинетической теории газов, равным $6 \cdot 10^{23}$; в качестве жидкости возьмем воду при 17°C ($k = 1,35 \cdot 10^{-2}$); и пусть радиус частицы равен $0,001$ мм. В результате получим

$$\lambda_x = 8 \cdot 10^{-5} \text{ см} = 0,8 \text{ мк}.$$

Среднее смещение за 1 мин равно, следовательно, примерно 6 мк.

Наоборот, найденное соотношение может быть применено для определения N . Получим

$$N = \frac{t}{\lambda_x^2} \cdot \frac{RT}{3\pi k P}.$$

Если бы какому-либо исследователю удалось вскоре ответить на поднятые здесь важные для теории теплоты вопросы!

Берн, май 1905 г.

Поступила 11 мая 1905 г.

В этой работе была построена теория броуновского движения. Следующая работа (четвертая в 1905 г.) содержала специальную теорию относительности (см. том I, статья 1).

К ТЕОРИИ БРОУНОВСКОГО ДВИЖЕНИЯ ***Введение**

Вскоре после появления моей работы о движении взвешенных в жидкости частиц, требуемом молекулярной теорией теплоты¹, Зидентопф (Йена) сообщил мне, что он, а также другие физики — и прежде всего профессор Гуи (Лион) — в результате непосредственных наблюдений пришли к убеждению, что так называемое броуновское движение вызывается беспорядочным тепловым движением молекул жидкости². Не только качественная сторона явления, но и порядок величины пути, который проходит частица в единицу времени, полностью соответствуют результатам теории. Я не буду здесь сопоставлять имеющийся в моем распоряжении довольно скудный опытный материал с результатами теории; представлю это сравнение тем, кто занимается экспериментальным исследованием этой проблемы.

Настоящая работа должна дополнить в некоторых пунктах мое предыдущее исследование. Мы займемся здесь не только поступательным, но и вращательным движением взвешенных частиц для простейшего частного случая, когда частицы обладают шаровой формой. Мы покажем далее, в каких пределах времени наблюдения результаты, полученные в предыдущей статье, оправдываются.

Для вывода мы воспользуемся более общим методом отчасти для того, чтобы показать, каким образом броуновское движение связано с основами молекулярной теории теплоты, а отчасти — чтобы единым путем полу-

* *Zur Theorie der Brownschen Bewegung*. Ann. Phys., 1906, 19, 371—381. (Перевод помещен в сборнике «Броуновское движение». Л., 1936.— *Ред.*)

¹ A. Einstein. Ann. Phys., 1905, 17, 549. (Статья 8).

² M. G o u y. J. Phys., 1888, 7, 561.

чить формулы как для поступательного, так и для вращательного движения. Пусть α — наблюдаемый параметр физической системы, находящейся в тепловом равновесии; мы предположим, что при каждом (возможном) значении α система находится в так называемом безразличном равновесии. Согласно классической термодинамике, в которой теплота принципиально отличается от других видов энергии, α не может спонтанно изменяться. Однако такие изменения происходят в молекулярной теории теплоты. В дальнейшем мы найдем, по каким законам должны происходить эти изменения согласно последней теории. Затем мы применим эти законы к следующим частным случаям:

- 1) α является координатой x центра тяжести сферической частицы, взвешенной в однородной жидкости (не подверженной силе тяжести);
- 2) α есть угол поворота, определяющий положение сферической частицы, взвешенной в жидкости и способной вращаться вокруг оси.

§ 1. О случае термодинамического равновесия

Пусть в среду с абсолютной температурой T помещена физическая система, состоящая с этой средой в тепловом взаимодействии и находящаяся в состоянии теплового равновесия. Эта система, обладающая, стало быть, той же абсолютной температурой T , в смысле молекулярной теории тепла полностью определена³, если заданы переменные состояния p_1, \dots, p_n . В качестве этих переменных p_1, \dots, p_n для исследуемого частного случая можно выбрать координаты и составляющие скоростей всех атомов рассматриваемой системы.

Вероятность того, что значения переменных p_1, \dots, p_n в некоторый произвольно выбранный момент времени будут лежать в бесконечно малой области (dp_1, \dots, dp_n) , определяется⁴ соотношением:

$$dw = Ce^{-\frac{N}{RT}E} dp_1 \dots dp_n, \quad (1)$$

где C — некоторая постоянная, R — универсальная газовая постоянная, N — число молекул в одной грамм-молекуле и E — энергия.

Пусть α — наблюдаемый параметр системы, и пусть каждой системе значений p_1, \dots, p_n соответствует определенное значение α . Обозначим через Ada вероятность того, что в некоторый случайно выбранный момент

³ См. А. Einstein. Ann. Phys., 1903, 11, 170. (Статья 4); 1905, 17, 549. (Статья 8).

⁴ Там же, § 3 и 4.

времени значение параметра α будет лежать между α и $\alpha + d\alpha$. Тогда имеем

$$Ad\alpha = \int_{d\alpha} C e^{-\frac{N}{RT} E} dp_1 \dots dp_n, \quad (2)$$

где интеграл распространяется на все комбинации переменных состояния, для которых значение α лежит между α и $\alpha + d\alpha$.

Мы ограничимся тем совершенно очевидным по самой сути задачи случаем, когда всем возможным значениям α отвечает одна и та же вероятность (частота), т. е. когда величина A не зависит от α .

Пусть теперь имеется другая физическая система, отличающаяся от предыдущей лишь тем, что на нее действует сила с потенциалом $\Phi(\alpha)$, зависящая только от параметра α . Если E есть энергия первой системы, то $E + \Phi$ будет энергия второй. Тогда мы получаем следующее соотношение, аналогичное соотношению (1):

$$dw' = C' e^{-\frac{N}{RT} (E+\Phi)} dp_1 \dots dp_n.$$

Отсюда для вероятности dW — того, чтобы в произвольный момент времени значение α лежало в интервале между α и $\alpha + d\alpha$, получаем соотношение, аналогичное выражению (2):

$$dW = \int C' e^{-\frac{N}{RT} (E+\Phi)} dp_1 \dots dp_n = \frac{C'}{C} e^{-\frac{N}{RT} \Phi} Ad\alpha = A' e^{-\frac{N}{RT} \Phi} d\alpha, \quad (1)$$

где A' не зависит от α .

Это соотношение, в точности соответствующее показательному закону, которым Больцман неоднократно пользовался в своих исследованиях по теории газов, характерно для молекулярной теории теплоты. Оно указывает, насколько параметр системы, подверженной действию постоянной внешней силы, отклоняется от значения, соответствующего устойчивому равновесию, вследствие беспорядочного молекулярного движения.

§ 2. Примеры применения соотношения, полученного в § 1

Рассмотрим тело, центр тяжести которого может двигаться вдоль некоторой прямой (оси X системы координат). Пусть тело окружено газом, находящимся в тепловом и механическом равновесии. Вследствие различия молекулярных ударов тело согласно молекулярной теории будет

беспорядочно двигаться взад и вперед вдоль прямой таким образом, что при этом движении никакой точке прямой не будет оказано предпочтения; при этом предполагается, что на тело не действуют никакие иные силы вдоль прямой, кроме ударов молекул. Абсцисса x центра тяжести играет, таким образом, роль параметра системы, обладающего всеми свойствами, которые предполагались выше для параметра α .

Введем теперь силу $K = -Mx$, действующую на тело в направлении прямой. Тогда центр тяжести тела согласно молекулярной теории будет также совершать неправильные движения, не удаляясь, однако, далеко от точки $x = 0$, тогда как по классической термодинамике он должен покоиться в точке $x = 0$. По молекулярной теории выражение [формула (I)]

$$dW = A'e^{-\frac{N}{RT} \frac{Mx^2}{2}} dx$$

представляет вероятность того, что в некоторый произвольно заданный момент времени значение абсциссы x лежит между x и $x + dx$. Отсюда находим среднее расстояние центра тяжести от точки $x = 0$:

$$\sqrt{\bar{x}^2} = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} x^2 A'e^{-\frac{N}{RT} \frac{Mx^2}{2}} dx}{\int_{-\infty}^{+\infty} A'e^{-\frac{N}{RT} \frac{Mx^2}{2}} dx} = \sqrt{\frac{RT}{NM}}.$$

Для того чтобы наблюдение было возможным, $\sqrt{\bar{x}^2}$ должно быть достаточно большим и сила, определяющая положение равновесия, должна быть очень мала. Полагая в качестве нижнего предела наблюдения $\sqrt{\bar{x}^2} = 10^{-4}$ см, мы получаем при $T = 300^\circ$ для M приближенное значение $5 \cdot 10^{-6}$. Таким образом, чтобы тело совершало видимые под микроскопом колебания, действующая на него сила при отклонении на 1 см должна составлять не больше $5 \cdot 10^{-6}$ дина.

Сделаем еще одно замечание по поводу полученного уравнения. Пусть рассматриваемое тело несет распределенный в очень малом объеме электрический заряд, и пусть окружающий газ до такой степени разрежен, что тело совершает почти неизменяемые присутствием газа синусоидальные колебания. Тогда тело излучает в пространство электрические волны и получает энергию из излучения окружающего пространства; таким образом оно способствует обмену энергией между излучением и газом.

Мы приходим к предельному закону теплового излучения, справедливому для больших длин волн и для высоких температур, если потребуем, чтобы рассматриваемое тело в среднем излучало столько же, сколько оно

поглощает. Таким образом, получаем следующую формулу⁵ для плотности излучения ρ_ν , соответствующей частоте ν ,

$$\rho_\nu = \frac{R}{N} \frac{8\pi\nu^2}{L^3} T,$$

где L — скорость света.

Формула излучения, полученная Планком⁶, при малых частотах и высоких температурах переходит в эту формулу. Из коэффициента предельного закона определяется величина N , и таким образом получается планковское определение элементарного кванта. Как мне кажется, причина того, что указанным путем мы приходим не к истинному, а только к предельному закону, кроется в несовершенстве наших физических представлений.

Воспользуемся формулой (I) для решения вопроса о том, насколько малы должны быть взвешенные частицы, чтобы, несмотря на действие силы тяжести, они оставались взвешенными. Мы можем при этом ограничиться случаем, когда удельный вес частицы больше удельного веса жидкости, так как противоположный случай совершенно аналогичен.

Если v есть объем частицы, ρ — ее плотность, ρ_0 — плотность жидкости, g — ускорение силы тяжести и x — вертикальное расстояние точки от дна сосуда, то соотношение (I) дает:

$$dW = \text{const } e^{-\frac{N}{RT} v (\rho - \rho_0) gx} dx.$$

Отсюда видим, что частицы могут находиться в жидкости во взвешенном состоянии в том случае, если для малых, но все же доступных наблюдению значений x величина

$$\frac{N}{RT} v (\rho - \rho_0) gx$$

не принимает слишком больших значений. При этом предполагается, что частицы, упавшие на дно, ничем там не удерживаются.

§ 3. О вызываемых тепловым движением изменениях параметра α

Вернемся к общему случаю, рассмотренному в § 1, для которого было получено соотношение (I). Для простоты примем, что имеется очень большое число (n) тождественных систем, подобных ранее рассмотренным;

⁵ Ср. А. Einstein. Ann. Phys., 1905, 17, 132, § 1 и 2. (Статья 7).

⁶ М. Planck. Ann. Phys., 1900, 1, 99.

таким образом, мы будем иметь здесь дело не с вероятностями, а с числами. Тогда соотношение (I) выражает следующее.

Из общего числа N систем мы имеем

$$dn = \varphi e^{-\frac{N}{RT} \Phi} d\alpha = F(\alpha) d\alpha \quad (\text{Ia})$$

систем, значение параметра α у которых в произвольно выбранный момент времени лежит между α и $\alpha + d\alpha$.

Это соотношение мы используем для определения величины неправильных изменений параметра α , вызываемых беспорядочным тепловым движением. Для этой цели выразим математически, что функция $F(\alpha)$ в течение короткого времени t не изменяется под совместным действием силы с потенциалом Φ и беспорядочного теплового процесса; время t при этом настолько мало, что соответствующие изменения величин α отдельных систем могут рассматриваться как бесконечно малые изменения аргумента функции $F(\alpha)$.

Если наносить на прямую, начиная от некоторой определенной точки, отрезки, численно равные величинам α , то каждой системе будет соответствовать одна точка (α) на этой прямой. Функция $F(\alpha)$ есть плотность распределения точек (α) на прямой. Через любую точку (α_0) прямой в течение времени t должно теперь проходить в одном направлении столько же систем, сколько и в обратном направлении.

Сила, соответствующая потенциалу Φ , вызывает изменение α на величину

$$\Delta_1 = -B \frac{\partial \Phi}{\partial \alpha} t.$$

Пусть B при этом не зависит от α , т. е. пусть скорость изменения α пропорциональна силе и не зависит от значения параметра. Множитель B мы назовем «подвижностью системы по отношению к α ».

Если бы, таким образом, действовала только внешняя сила, без изменения величин α от неправильного теплового процесса, то через точку (α_0) за время t проходили бы

$$n_1 = B \left(\frac{\partial \Phi}{\partial \alpha} \right)_{\alpha=\alpha_0} t F(\alpha_0)$$

систем в отрицательном направлении.

Пусть далее $\psi(\Delta)$ представляет собой вероятность того, что вследствие беспорядочного теплового процесса параметр α системы за время t претерпит изменение, величина которого лежит между Δ и $\Delta + d\Delta$, причем $\psi(\Delta) = \psi(-\Delta)$ и ψ не зависит от α . Тогда число систем, про-

ходящих под влиянием теплового процесса за время t через точку (α_0) в положительном направлении, будет равно

$$n_2 = \int_{\Delta=0}^{\Delta=\infty} F(\alpha_0 - \Delta) \chi(\Delta) d\Delta,$$

если положить

$$\int_{\Delta}^{\infty} \psi(\Delta) d\Delta = \chi(\Delta).$$

Число систем, проходящих вследствие беспорядочного теплового процесса в отрицательном направлении, будет

$$n_3 = \int_{\Delta}^{\infty} F(\alpha_0 + \Delta) \chi(\Delta) d\Delta.$$

Следовательно, условие постоянства функции F имеет вид:

$$-n_1 + n_2 - n_3 = 0.$$

Подставляя сюда вместо n_1, n_2, n_3 найденные выше выражения и принимая во внимание, что Δ бесконечно мало и соответственно $\psi(\Delta)$ отлично от нуля только для бесконечно малых значений Δ , получаем в результате простого вычисления:

$$B \left(\frac{\partial \Phi}{\partial \alpha} \right)_{\alpha=\alpha_0} F(\alpha_0) t + \frac{1}{2} F'(\alpha_0) \overline{\Delta^2} = 0.$$

Здесь

$$\overline{\Delta^2} = \int_{-\infty}^{+\infty} \Delta^2 \psi(\Delta) d\Delta$$

есть среднее значение квадрата изменения параметра α за время t , вызванного беспорядочным тепловым процессом. Отсюда на основании соотношения (Ia) находим

$$\sqrt{\overline{\Delta^2}} = \sqrt{\frac{2R}{N}} \cdot \sqrt{B T t}. \quad (\text{II})$$

Здесь R — газовая постоянная ($8,31 \cdot 10^7$), N — число молекул в одной грамм-молекуле (приблизительно $6 \cdot 10^{23}$), B — «подвижность системы по отношению к параметру α », T — абсолютная температура и t — время, в течение которого происходят вызываемые беспорядочным тепловым процессом изменения α .

§ 4. Применение выведенного соотношения к броуновскому движению

Пользуясь соотношением (II), вычислим прежде всего среднее отклонение, которое испытывает сферическое тело, взвешенное в жидкости, за время t в определенном направлении (в направлении X системы координат). Для этой цели подставим в это соотношение соответствующее значение для B .

Если на шар радиуса P , взвешенный в жидкости с коэффициентом трения k , действует сила K , то он движется со скоростью $K/6\pi kP$. Поэтому, полагая

$$B = \frac{1}{6\pi kP},$$

получаем таким образом — в согласии с цитированной выше работой — для среднего отклонения взвешенного шара в направлении оси X значение

$$\sqrt{\overline{\Delta_x^2}} = \sqrt{t} \sqrt{\frac{RT}{N} \frac{1}{3\pi kP}}.$$

Исследуем далее случай, когда рассматриваемый шар в жидкости может свободно вращаться вокруг своей оси (без трения), и вычислим средний поворот шара $\sqrt{\overline{\Delta_r^2}}$ за время t , вызываемый беспорядочным тепловым процессом.

Если на шар радиуса P , свободно вращающийся в жидкости с коэффициентом трения k , действует вращательный момент D , то он вращается с угловой скоростью ⁷

$$\psi = \frac{D}{8\pi kP^3}.$$

Поэтому нужно положить:

$$B = \frac{1}{8\pi kP^3}.$$

Таким образом, получаем

$$\sqrt{\overline{\Delta_r^2}} = \sqrt{t} \sqrt{\frac{RT}{N} \frac{1}{4\pi kP^3}}.$$

Следовательно, вращательное движение, вызываемое молекулярным движением, уменьшается с возрастанием P гораздо быстрее, чем поступательное.

⁷ Ср. G. Kirchhoff. Vorlesungen über theoretische Physik. Mechanik, 26. Vorl. (Г. Кирхгоф. Механика. М., 1962.—Ред.).

Для $P = 0,5$ мм и воды при 17° формула дает такие значения: в течение 1 сек угол возрастает примерно на $11''$, в течение 1 часа — на $11'$. Для $P = 0,5$ мк и воды при 17° для $t = 1$ сек получается угол приблизительно в 100° .

В случае частиц, находящихся во взвешенном состоянии, будут существовать три аналогичных независимых одно от другого вращения.

Полученная формула для $\sqrt{\Delta^2}$ допускает применение и к другим случаям. Беря, например, в качестве B величину, обратную электрическому сопротивлению замкнутого кругового тока, получаем среднее количество электричества, проходящее за время t через какое-нибудь поперечное сечение; это соотношение в свою очередь связано с предельным законом излучения черного тела для больших длин волн и высоких температур. Я не мог больше найти никаких следствий, доступных опытной проверке; поэтому исследование дальнейших возможностей мне кажется бесполезным.

§ 5. О границах применимости формулы для $\sqrt{\Delta^2}$

Очевидно, что формула (II) не может выполняться для произвольно малых промежутков времени. Именно, средняя скорость изменения величины α вследствие теплового процесса

$$\frac{\sqrt{\Delta^2}}{t} = \sqrt{\frac{2RTB}{N}} \cdot \frac{1}{\sqrt{t}}$$

для бесконечно малого t делается бесконечно большой, что очевидно невозможно, так как взвешенное тело не может двигаться с бесконечно большой мгновенной скоростью. Такой результат связан с тем, что в нашем рассуждении мы предполагали, что процесс в течение времени t может рассматриваться как полностью не зависящий от процесса за непосредственно предшествующее время. Такое предположение тем хуже оправдывается, чем меньше выбран промежуток времени t . В самом деле, если в момент $t=0$

$$\frac{d\alpha}{dt} = \beta,$$

есть мгновенное значение скорости изменения и если скорость изменения β в течение следующего промежутка времени не зависит от беспорядочного теплового процесса, а определяется только пассивным сопротивлением $(1/B)$, то для $d\beta/dt$ выполняется соотношение

$$-\mu \frac{d\beta}{dt} = \frac{\beta}{B}.$$

Здесь μ определяется тем, что $\mu (\beta^2/2)$ должно быть энергией, соответствующей скорости изменения β . Например, в случае поступательного движения взвешенного шара $\mu (\beta^2/2)$ есть общая кинетическая энергия шара и движущейся с ним жидкости. Проинтегрировав, получаем:

$$\beta = \beta_0 e^{-\frac{t}{\mu B}}.$$

Из этого результата вытекает, что формула (II) справедлива только для промежутков времени, больших по сравнению с μB .

Для частиц диаметром в 1 мк и плотности $\rho = 1$ в воде при комнатной температуре нижний предел применимости формулы (II) лежит на уровне 10^{-7} сек ; этот предел растет пропорционально квадрату радиуса частицы. Это справедливо в одинаковой степени как для поступательного, так и для вращательного движений частицы.

Берн, декабрь 1905 г.

Поступила 19 декабря 1905 г.

К ТЕОРИИ ВОЗНИКНОВЕНИЯ И ПОГЛОЩЕНИЯ СВЕТА*

В работе, опубликованной год назад¹, я показал, что электромагнитная теория Максвелла вместе с теорией электронов приводит к противоречащим опыту результатам в области излучения абсолютно черного тела. В этой работе я пришел к выводу, что свет с частотой ν может поглощаться и испускаться только квантами энергии $(R/N) \beta \nu$, где R — универсальная газовая постоянная в уравнении состояния газов, N — число молекул в грамм-молекуле, β — коэффициент в показателе формулы излучения Вина (или Планка), ν — частота рассматриваемого света. Это соотношение было получено для той области, где справедлива формула излучения Вина.

Тогда мне показалось, что теория излучения Планка² в известном смысле противостоит моей работе. Однако новые рассуждения, которые приводятся в § 1 настоящей работы, убеждают, что теоретическая основа теории Планка отличается от той, которую можно было бы получить из теории Максвелла и теории электронов. Теория Планка в действительности неявно использует упомянутую выше гипотезу световых квантов.

В § 2 настоящей работы с помощью гипотезы световых квантов выводится соотношение между рядом напряжений Вольта и пороговой частотой фотоэффекта³.

* *Zur Theorie der Lichterzeugung und Lichtabsorption*. Ann. Phys., 1906, 20, 199—206

¹ A. Einstein. Ann. Phys., 1905, 17, 132. (Статья 7).

² M. Planck. Ann. Phys., 1901, 4, 561.

³ Старый термин «lichtelektrische Zerstreuung» переводится как «фотоэффект». — Прим. ред.

§ 1. Теория излучения Планка и световые кванты

В § 1 указанной выше работы я показал, что молекулярная теория тепла вместе с максвелловской теорией электричества и теорией электронов приводит к противоречащей опыту формуле для излучения черного тела

$$\rho_\nu = \frac{R}{N} \frac{8\pi\nu^2}{L^3} T. \quad (1)$$

Здесь ρ_ν — плотность излучения при температуре T в интервале частот между ν и $\nu + 1$.

Почему же Планк получил не эту формулу, а следующую

$$\rho_\nu = \frac{\alpha\nu^3}{\frac{\beta\nu}{e^T} - 1} ? \quad (2)$$

Планк показал ⁴, что средняя энергия E резонатора с собственной частотой ν , находящегося в пространстве, заполненном неупорядоченным излучением, выражается формулой

$$\bar{E}_\nu = \frac{L^3}{8\pi\nu^2} \rho_\nu. \quad (3)$$

Тем самым проблема излучения черного тела сводится к задаче определения \bar{E}_ν как функции температуры. Но эта задача будет решена, если удастся вычислить энтропию системы большого числа одинаковых взаимодействующих друг с другом резонаторов с собственной частотой ν , находящихся в динамическом равновесии.

Резонаторы мы будем представлять себе как ионы, способные совершать прямолинейные синусоидальные колебания около положения равновесия. При вычислении энтропии тот факт, что ионы обладают электрическим зарядом, не играет никакой роли; достаточно рассматривать их просто как материальные точки (атомы), мгновенное состояние которых полностью определяется мгновенным расстоянием x от их положения равновесия и мгновенной скоростью $dx/dt = \xi$.

Чтобы распределение этих резонаторов по состояниям в термодинамическом равновесии было однозначно определенным, следует предполагать, что кроме резонаторов имеется также пренебрежимо малое число свободно движущихся молекул, способных переносить энергию от одного резонатора к другому в результате столкновений с ионами; при вычислении энтропии эти молекулы учитываться не будут.

Мы могли бы определить \bar{E}_ν как функцию температуры из распределения Максвелла — Больцмана; тогда мы получили бы для спектральной

⁴ М. П л а н к. Ann. Phys., 1900, 1, 99.

плотности излучения неверную формулу (1). К пути, предложенному Планком, можно прийти следующим образом.

Предположим, что p_1, \dots, p_n — соответствующим образом выбранные переменные⁵, полностью определяющие состояние физической системы (например, в нашем случае значения x и ξ всех резонаторов). Энтропия S этой системы при абсолютной температуре T выражается формулой⁶

$$S = \frac{\bar{H}}{T} + \frac{R}{N} \ln \int e^{-\frac{N}{RT} H} dp_1 \dots dp_n, \quad (4)$$

где \bar{H} — энергия системы при температуре T , H — энергия как функция p_1, \dots, p_n , а интеграл берется по всем возможным комбинациям значений p_1, \dots, p_n .

Если система состоит из очень большого числа молекулярных частиц — а только в этом случае формула и имеет смысл, — то заметный вклад в интеграл дают лишь такие комбинации значений p_1, \dots, p_n , для которых H отклоняется от \bar{H} очень слабо⁷. Учитывая это, легко заметить, что можно положить

$$S = \frac{R}{N} \ln \int_{\bar{H}}^{\bar{H} + \Delta H} dp_1 \dots dp_n,$$

причем значение ΔH следует выбирать хотя и очень малым, но все же настолько большим, чтобы величиной $R \ln (\Delta H)/N$ можно было пренебречь. Тогда S не будет зависеть от величины ΔH .

Подставляя теперь вместо dp_1, \dots, dp_n в записанную выше формулу переменные x_α и ξ_α резонаторов и учитывая, что для α -го резонатора выполняется соотношение

$$\int_{E_\alpha}^{E_\alpha + dE_\alpha} dx_\alpha d\xi_\alpha = \text{const } dE_\alpha$$

(поскольку E_α — квадратичная однородная функция x_α и ξ_α), мы получим для S следующее выражение:

$$S = \frac{R}{N} \ln W, \quad (5)$$

где сделана подстановка

$$W = \int_{\bar{H}}^{\bar{H} + \Delta H} dE_1 \dots dE_n. \quad (5a)$$

⁵ A. Einstein. Ann. Phys., 1903, 11, 170. (Статья 4).

⁶ Там же, § 6.

⁷ Это следует из § 3 и 4 цитированной работы.

Вычислив S по этой формуле, мы снова пришли бы к неверной формуле для спектральной плотности излучения (1). К формуле же Планка мы приходим, предполагая, что энергия резонатора E_α может принимать не произвольные значения, а только целочисленные кратные величине ε , причем

$$\varepsilon = \frac{R}{N} \beta \nu.$$

В самом деле, полагая $\Delta H = \varepsilon$, из соотношения (5а) можно сразу увидеть, что W , с точностью до несущественного множителя, переходит как раз в те величины, которые Планк назвал «количеством комплексных».

Поэтому мы можем считать, что в основе теории Планка лежит следующее утверждение.

Энергия элементарного резонатора может принимать только целочисленные значения, кратные величине $(R/N) \beta \nu$; энергия резонатора при поглощении и испускании меняется скачком, а именно на целочисленное значение, кратное величине $(R/N) \beta \nu$.

Но эта предпосылка влечет за собой и второе предположение, поскольку она противоречит теоретической основе, из которой выводится формула (3). Если энергия резонатора может меняться только скачкообразно, то для определения средней энергии резонатора, находящегося в поле излучения, нельзя применять обычную теорию электричества, ибо эта теория не знает никаких *выделенных* значений энергии. Следовательно, такое предположение заложено в основе теории Планка.

Хотя теория Максвелла неприменима к элементарным резонаторам, но *средняя* энергия элементарного резонатора, находящегося в поле излучения, равна энергии, вычисленной по максвелловской теории электричества.

Это последнее предположение было бы вполне приемлемым, если бы во всех областях спектра, доступных опыту, величина $\varepsilon = (R/N) \beta \nu$ была мала по сравнению со средней энергией резонатора \bar{E}_ν ; но это вовсе не так. На самом деле в области применимости формулы излучения Вина значение $e^{\beta \nu/T}$ велико по сравнению с 1. Теперь легко доказать, что по теории излучения Планка отношение \bar{E}_ν/ε в области применимости формулы излучения Вина имеет значение $e^{-\beta \nu/T}$; следовательно, \bar{E}_ν здесь намного меньше ε . Итак, энергию, отличную от нуля, здесь, вообще говоря, имеет лишь очень малое число резонаторов.

Изложенные выше рассуждения, по моему мнению, отнюдь не опровергают теорию излучения Планка; напротив, они, по-видимому, показывают, что Планк в своей теории излучения ввел в физику новый гипотетический элемент — гипотезу световых квантов.

§ 2. Ожидаемое количественное соотношение между порогом фотоэффекта и рядом напряжений Вольта

Располагая металлы в ряд по их фотоэлектрической чувствительности, мы получаем, как известно, ряд напряжений Вольта, причем металлы имеют тем большую фотоэлектрическую чувствительность, чем ближе они располагаются к электроположительному концу ряда напряжений.

Этот факт до известной степени можно понять, сделав единственное предположение, что не исследуемые здесь силы, создающие эффективные двойные слои, локализуются не на поверхности соприкосновения двух металлов, а на граничной поверхности металла и газа.

Предположим, что эти силы создают на граничной поверхности металла M и газа электрический двойной слой, которому соответствует разность потенциалов между металлом и газом — положительная, если металл имеет более высокий потенциал.

Пусть V_1 и V_2 — разности потенциалов двух металлов M_1 и M_2 в электростатическом равновесии при условии, что металлы взаимно изолированы. При соприкосновении этих металлов электростатическое равновесие нарушается, и происходит полное выравнивание напряжений между металлами⁸. При этом на упомянутые двойные слои на граничных поверхностях металл — газ налагаются простые слои; в пространстве, занятом газом, им соответствует электрическое поле, интеграл которого равен контактной разности потенциалов.

Обозначая через V_{l_1} и V_{l_2} электрические потенциалы в точках занятого газом пространства, непосредственно прилегающих к соприкасающимся металлам, и через V' — потенциал внутри металлов, имеем равенства

$$V' - V_{l_1} = V_1, \quad V' - V_{l_2} = V_2$$

и, следовательно,

$$V_{l_2} - V_{l_1} = V_1 - V_2.$$

Таким образом, контактная разность потенциалов, измеряемая электростатически, численно равна разности таких потенциалов, которые имели бы в газе изолированные друг от друга металлы.

Если ионизировать газ, то в нем под действием существующих там же электрических сил будет происходить диффузия ионов, и этой диффузии в металлах, в местах их соприкосновения, будет соответствовать ток, направленный от металла с большим значением V (менее электроположительного) к металлу с меньшим V (более электроположительному).

Предположим теперь, что в газе находится изолированный металл M . Пусть разность потенциалов металла и газа, соответствующая двойному

⁸ Мы отвлекаемся от влияния термоэлектрических сил.

слою, будет равна V . Чтобы переместить из металла в газ единичный отрицательный заряд, необходимо совершить работу, численно равную потенциалу V . Чем больше V , т. е. чем менее электроположителен металл, тем большая энергия требуется для фотоэффекта, тем меньшую фотоэлектрическую чувствительность будет иметь данный металл.

До сих пор мы рассматривали факты, не делая предположений о природе фотоэлектрического эффекта. Однако гипотеза световых квантов дает сверх того количественное соотношение между рядом напряжений Вольта и порогом фотоэлектрического эффекта. Именно, отрицательному элементарному кванту (заряд e) необходимо приобрести энергию, не меньшую V_e , чтобы переместиться из металла в газ. Таким образом, свет сможет удалить отрицательное электричество из металла только тогда, когда «световой квант» имеет величину, не меньшую V_e . Итак, мы получаем

$$V_e \leq \frac{R}{N} \beta v, \quad \text{или} \quad V \leq \frac{R}{A} \beta v,$$

где A — заряд граммы-молекулы однозарядного иона.

Предполагая теперь, что часть поглощающих свет электронов может покидать металл, как только энергия световых квантов превышает V_e — а это предположение вполне приемлемо, — мы получаем⁹

$$V = \frac{R}{A} \beta v,$$

причем v означает наименьшую частоту света, вызывающего фотоэффект.

Итак, если ν_1 и ν_2 означают наименьшие частоты света, вызывающие фотоэффект в металлах M_1 и M_2 , то для разности напряжений Вольта V_{12} этих металлов должно выполняться равенство

$$-V_{12} = V_1 - V_2 = \frac{R}{A} \beta (\nu_1 - \nu_2),$$

или, если V_{12} измеряется в вольтах,

$$V_{12} = 4,2 \cdot 10^{-15} (\nu_2 - \nu_1).$$

В этой формуле содержится следующее, по крайней мере, в общем и целом справедливое утверждение: чем более электроположительным является металл, тем меньше низшая частота света, вызывающая фотоэффект в этом металле. Было бы очень интересно узнать, соответствует ли фактам эта формула также и в количественном отношении.

Берн, март 1906 г.

Поступила 13 марта 1906 г.

⁹ При этом мы пренебрегаем тепловой энергией электронов.

ТЕОРИЯ ИЗЛУЧЕНИЯ ПЛАНКА И ТЕОРИЯ УДЕЛЬНОЙ ТЕПЛОЕМКОСТИ *

В двух предшествующих работах ¹ я показал, что, интерпретируя закон распределения энергии излучения черного тела в духе Больцмановской теории второго начала, мы приходим к новой точке зрения на явления испускания и поглощения света. Хотя она и не образует вполне законченной теории, но все же заслуживает серьезного внимания, поскольку облегчает понимание ряда закономерностей. В настоящей работе будет доказано, что теория излучения — в особенности теория Планка — ведет к видоизменению молекулярно-кинетической теории, позволяющему устранить некоторые трудности, до сих пор стоявшие на пути этой теории. Будет получена также определенная взаимосвязь между тепловыми и оптическими свойствами тел.

Сначала мы дадим вывод формулы для средней энергии резонатора Планка, отчетливо выявляющий связь с молекулярной механикой.

Для этого мы воспользуемся некоторыми результатами общей молекулярной теории теплоты ². Допустим, что состояние системы в смысле молекулярной теории полностью определяется некоторым (очень большим) числом переменных P_1, P_2, \dots, P_n . Предположим, что ход молекулярных процессов во времени описывается уравнениями

$$\frac{dP_\nu}{dt} = \Phi_\nu(P_1, P_2, \dots, P_n), \quad (\nu = 1, 2, \dots, n),$$

и что для всех значений P_ν выполняется соотношение

$$\sum \frac{\partial \Phi_\nu}{\partial P_\nu} = 0. \quad (1)$$

* *Die Plancksche Theorie der Strahlung und die Theorie der spezifischen Wärme.* Ann. Phys., 1907, 22, 180—190.

¹ A. Einstein. Ann. Phys., 1905, 17, 132. (Статья 7); 1905, 20, 199. (Статья 10).

² A. Einstein. Ann. Phys., 1903, 11, 170. (Статья 4).

Допустим далее, что некоторая подсистема переменных P , описывается переменными p_1, \dots, p_m (входящими в P), и предположим, что энергии всей системы с хорошим приближением можно считать суммой двух слагаемых, из которых одно (E) зависит только от p_1, \dots, p_m , а второе не зависит от p_1, \dots, p_m . Предположим далее, что энергия E бесконечно мала по сравнению с энергией всей системы.

Вероятность dW того, что переменные p , в случайно выбранный момент времени находятся в бесконечно малой области (dp_1, dp_2, \dots, dp_m), дается тогда соотношением ³

$$dW = C e^{-\frac{N}{RT} E} dp_1 \dots dp_m. \quad (2)$$

При этом C — функция абсолютной температуры (T), N — число молекул в грамм-эквиваленте, R — универсальная газовая постоянная.

Полагая

$$\int_{dE} dp_1 \dots dp_m = \omega(E) dE,$$

причем интеграл распространяется на все комбинации p , соответствующие значениям энергии в интервале от E до $E + dE$, получаем

$$dW = C e^{-\frac{N}{RT} E} \omega(E) dE. \quad (3)$$

Взяв в качестве переменных P , координаты центра тяжести и компоненты скоростей материальных точек (атомов, электронов) и предположив, что ускорения зависят только от координат, но не от скоростей, мы придем к молекулярно-кинетической теории теплоты. Соотношение (1) здесь выполняется, так что удовлетворяется и равенство (2).

Если мы представим себе, что в качестве системы p , выбрана материальная частица, способная совершать синусоидальные колебания вдоль некоторой прямой, и если мы обозначим через x и ξ соответственно мгновенное расстояние этой частицы от положения равновесия и мгновенную скорость, то получим

$$dW = C e^{-\frac{N}{RT} E} dx d\xi. \quad (2a)$$

Поскольку $\int dx d\xi = \text{const} \cdot dE$ и, следовательно, $\omega = \text{const}^4$, мы находим

$$dW = \text{const} e^{-\frac{N}{RT} E} dE. \quad (3a)$$

³ А. Е i n s t e i n. Ann. Phys., 1903, 11, 170. (Статья 4).

⁴ Так как следует положить $E = ax^2 + b\xi^2$.

Таким образом, среднее значение энергии материальной частицы будет

$$\bar{E} = \frac{\int E e^{-\frac{N}{RT} E} dE}{\int e^{-\frac{N}{RT} E} dE} = \frac{RT}{N}. \tag{4}$$

Формулу (4) можно, очевидно, применять и к колеблющемуся вдоль прямой линии иону. Делая это и учитывая, что между средней энергией иона \bar{E} и плотностью излучения черного тела ρ_ν для данной частоты согласно исследованию Планка⁵ должно существовать соотношение

$$\bar{E}_\nu = \frac{L^2}{8\pi\nu^2} \rho_\nu, \tag{5}$$

после исключения E из формул (4) и (5) мы приходим к формуле Рэлея

$$\rho_\nu = \frac{R}{N} \frac{8\pi\nu^2}{L^3} T, \tag{6}$$

справедливой, как известно, лишь в предельном случае больших значений T/ν .

Чтобы прийти к планковской теории излучения абсолютно черного тела, можно поступить следующим образом⁶. Сохраним соотношение (5), т. е. предположим, что максвелловская теория электричества правильно воспроизводит связь между плотностью излучения и E . От формулы же (4) мы откажемся, т. е. предположим, что применение молекулярно-кинетической теории приведет к противоречию с опытом. Вместо этого мы будем придерживаться формул (2) и (3) общей молекулярной теории теплоты. Вместо того, чтобы в соответствии с молекулярно-кинетической теорией считать

$$\omega = \text{const},$$

мы положим $\omega = 0$ для всех значений E , не очень близких к значениям $0, \varepsilon, 2\varepsilon, 3\varepsilon$ и т. д. Предположим, что только для интервалов от 0 до $0 + \alpha$, от ε до $\varepsilon + \alpha$, от 2ε до $2\varepsilon + \alpha$ и т. д. (где α — величина бесконечно малая по сравнению с ε) ω отличается от нуля, т. е., что

$$\int_0^\alpha \omega dE = \int_\varepsilon^{\varepsilon+\alpha} \omega dE = \int_{2\varepsilon}^{2\varepsilon+\alpha} \omega dE = \dots = A.$$

⁵ M. P l a n c k. Ann. Phys., 1900, 1, 99.

⁶ Ср. M. P l a n c k. Vorlesungen über die Theorie der Wärmestrahlung. J. Ambr. Barth., 1906, § 149, 150, 154, 160, 166. (См. M а к с П л а н к. Теория теплового излучения. Перев. с 5-го переработанного немецкого издания. Л.—М., ОНТИ, 1935.—Ред.).

Это утверждение, как видно из формулы (3), включает в себя предположение, что энергия рассматриваемого элементарного образования принимает только значения, бесконечно близкие к величинам 0, ε , 2ε и т. д.

Используя приведенное равенство для ω , с помощью формулы (3) получаем

$$\bar{E} = \frac{\int E e^{-\frac{N}{RT} E} \omega(E) dE}{\int e^{-\frac{N}{RT} E} \omega(E) dE} = \frac{0 + A \varepsilon e^{-\frac{N}{RT} \varepsilon} + A \cdot 2\varepsilon e^{-\frac{N}{RT} 2\varepsilon} + \dots}{A + A e^{-\frac{N}{RT} \varepsilon} + A e^{-\frac{N}{RT} 2\varepsilon} + \dots} = \frac{\varepsilon}{e^{\frac{N}{RT} \varepsilon} - 1}.$$

Полагая еще $\varepsilon = (R/N) \beta \nu$ (согласно гипотезе квантов), получаем

$$\bar{E} = \frac{R}{\beta \nu} \frac{\beta \nu}{e^{\frac{\beta \nu}{T}} - 1}, \quad (7)$$

а также — с помощью соотношения (5) — формулу Планка для плотности излучения

$$\rho_\nu = \frac{8\pi}{L^3} \cdot \frac{R\beta}{N} \frac{\nu^3}{e^{\frac{\beta \nu}{T}} - 1}.$$

Формула (7) дает зависимость средней энергии резонатора Планка от температуры.

Из всего сказанного выше ясно, в каком смысле надо видоизменить молекулярно-кинетическую теорию теплоты, чтобы привести ее в согласие с законом спектрального распределения излучения черного тела. А именно, до сих пор считали, что движение молекул подчиняется таким же точно законам, каким подчиняется движение тел нашего повседневного опыта (с добавлением одного только постулата полной обратимости), теперь же приходится делать предположение, что для колеблющихся с определенной частотой ионов, участвующих в обмене энергией между веществом и излучением, множество состояний, которые могут принимать эти ионы, меньше, чем для тел нашего повседневного опыта. Мы должны при этом предполагать механизм передачи энергии таким, что энергия элементарного образования может принимать только значения 0, $(R/N) \beta \nu$, $2 (R/N) \beta \nu$ и т. д.⁷

⁷ Впрочем, ясно, что это предположение следует распространить и на колеблющиеся тела, состоящие из сколь угодно большого числа элементарных образований.

Однако я думаю, что мы не можем довольствоваться этим результатом. В самом деле, напрашивается вопрос: если элементарные образования, существование которых предполагалось в теории обмена энергией между излучением и веществом, мы не можем понимать в смысле современной молекулярно-кинетической теории теплоты, то не следует ли нам тогда видоизменить теорию и для других периодически колеблющихся образований, рассматриваемых молекулярной теорией теплоты? Ответ, по моему, сомнений не вызывает. Если теория излучения Планка содержит в себе зерно истины, то мы должны ожидать, что и в других областях теории теплоты найдутся противоречия между современной молекулярно-кинетической теорией теплоты и опытом, устраняемые предложенным здесь путем. По моему мнению, это действительно имеет место, как я постараюсь показать ниже.

Простейшую картину теплового движения в твердых телах можно представить в виде синусоидальных колебаний их атомов около положений равновесия. Применяя к этой картине молекулярно-кинетическую теорию [формула (4)] и учитывая, что каждому атому необходимо приписывать три степени свободы, мы получаем для удельной теплоемкости грамм-эквивалента вещества значение

$$c = 3Rn,$$

или в грамм-калориях

$$c = 5,94n,$$

где n — число атомов в молекуле. Известно, что для большинства элементов и многих их соединений в твердом агрегатном состоянии это соотношение выполняется с замечательной точностью (закон Дюлонга и Пти, правило Ф. Неймана — Коппа).

Однако, рассматривая факты несколько глубже, мы встречаем две трудности, по-видимому, серьезно ограничивающие пределы применимости молекулярной теории.

1. Существуют элементы (углерод, бор и кремний), имеющие в твердом состоянии при обычной температуре удельную атомную теплоемкость, заметно меньшую 5,94. Далее, все твердые соединения, в которые входят кислород, водород, и хотя бы один из названных выше элементов, имеют удельную теплоемкость на грамм-молекулу, меньшую $n \cdot 5,94$.

2. Друде⁸ показал, что оптические явления (дисперсия) приводят к необходимости приписывать каждому атому соединения несколько независимых друг от друга движущихся элементарных масс; он с успехом сводил инфракрасные собственные частоты к колебаниям атомов (атомар-

⁸ P. D r u d e. Ann. Phys., 1904, 14, 677.

ных ионов), ультрафиолетовые собственные частоты — к колебаниям электронов. При этом для молекулярно-кинетической теории возникает вторая серьезная трудность: поскольку число подвижных материальных точек в молекуле больше числа атомов в ней, удельная теплоемкость должна значительно превышать значение 5,94 п.

К тому же следует сделать следующие замечания. Если считать носителями теплоты в твердых телах периодически колеблющиеся образования, частота которых не зависит от их колебательной энергии, то согласно теории излучения Планка нельзя ожидать, что удельная теплоемкость всегда будет иметь значение 5,94 п. Напротив, необходимо положить [см. формулу (7)]

$$\bar{E} = \frac{3R}{N} \frac{\beta\nu}{e^{\frac{\beta\nu}{T}} - 1}.$$

Поэтому энергия N таких элементарных образований (в грамм-калориях) принимает значение

$$5,94 \frac{\beta\nu}{e^{\frac{\beta\nu}{T}} - 1},$$

так что каждый вид таких колеблющихся элементарных образований вносит в удельную теплоемкость грамм-эквивалента вклад

$$5,94 \frac{e^{\frac{\beta\nu}{T}} \left(\frac{\beta\nu}{T}\right)^2}{\left(e^{\frac{\beta\nu}{T}} - 1\right)^2}. \quad (8)$$

Таким образом, суммируя по всем видам колеблющихся элементарных образований, существующим в данном твердом теле, мы получаем для удельной теплоемкости грамм-эквивалента следующее выражение ⁹:

$$c = 5,94 \sum \frac{e^{\frac{\beta\nu}{T}} \left(\frac{\beta\nu}{T}\right)^2}{\left(e^{\frac{\beta\nu}{T}} - 1\right)^2}. \quad (8a)$$

На представленном здесь рисунке ¹⁰ показаны значения выражения (8) как функции $x = (T/\beta\nu)$. Если $(T/\beta\nu) > 0,9$, то добавление в молеку-

⁹ Это рассмотрение без труда обобщается на анизотропные тела.

¹⁰ См. штриховую кривую

лярную удельную теплоемкость существенно не отличается от значения 5,94, которое получается также из описанной выше молекулярно-кинетической теории; чем меньше ν , тем при более низких температурах это будет происходить. Наоборот, если $(T/\beta\nu) < 0,1$, то соответствующее элементарное образование не дает заметного добавления в удельную теплоемкость. В промежуточной области происходит сначала быстрое, а затем

более медленное возрастание значения выражения (8).

Из сказанного прежде всего следует, что необходимые для объяснения ультрафиолетовых собственных частот колебания электронов при комнатной температуре ($T = 300^\circ \text{K}$) не могут давать заметного вклада в удельную теплоемкость; ибо неравенство $(T/\beta\nu) < 0,1$ при $T = 300^\circ$ эквивалентно неравенству $\lambda < 4,8 \text{ мк}$. Напротив, если элементарное образование удовлетворяет условию

$\lambda > 48 \text{ мк}$, то в соответствии со сказанным выше оно при комнатной температуре должно вносить в удельную теплоемкость добавление, почти равное 5,94.

Так как для инфракрасных собственных частот в общем выполняется условие $\lambda > 4,8 \text{ мк}$, то, по нашему убеждению, эти собственные колебания должны давать вклад в удельную теплоемкость, причем тем более заметный, чем больше соответствующая длина волны λ . Согласно исследованиям Друде, эти собственные частоты следует приписать самым тяжелым атомам (атомарным ионам). Таким образом, носителями тепла в твердых телах (изоляторах) скорее всего являются только положительные атомные ионы ¹¹.

Если бы инфракрасные собственные частоты ν твердого тела были известны, то в соответствии со сказанным удельная теплоемкость его, а также зависимость ее от температуры, полностью определялись бы соотношением (8а). Заметных отклонений от соотношения $c = 5,94 n$ при комнатной температуре следует ожидать в том случае, если рассматриваемое вещество

.....

¹¹ Это утверждение было потом отброшено (ср. статью 12).— *Прим. ред.*

во имеет оптическую инфракрасную собственную частоту, для которой $\lambda < 48 \text{ мк}$; при достаточно низких температурах удельные теплоемкости всех твердых тел должны заметно уменьшаться при понижении температуры. Далее, закон Дюлонга и Пти, а также более общий закон $c = 5,94 n$ должны выполняться для всех тел при достаточно высоких температурах, если при этом не становится заметным вклад новых (электронных) степеней свободы.

Такая точка зрения устраняет обе названные выше трудности, и я считаю, что в принципе она, вероятно, оправдается. Не следует, конечно, думать, что она может точно соответствовать фактам. Нагревание твердых тел сопровождается изменением в расположении их молекул (например, изменения объема), связанные с изменениями их энергии; все твердые тела, проводящие электричество, содержат свободно движущиеся элементарные массы, вносящие добавление в удельную теплоемкость; неупорядоченные тепловые колебания происходят, возможно, с несколько иной частотой, чем собственные колебания того же элементарного образования при оптических процессах. И, наконец, предположение о том, что рассматриваемые элементарные образования обладают независимой от энергии (температуры) частотой колебаний, несомненно является недопустимым.

Сравнение полученных здесь результатов с опытом все же представляется интерес. Поскольку речь идет только о грубом приближении, мы в соответствии с правилом Ф. Неймана — Коппа предположим, что каждый элемент, даже с аномально малой удельной теплоемкостью, во всех своих твердых соединениях вносит один и тот же вклад в молекулярную удельную теплоемкость. Значения удельных атомных теплоемкостей, приведенные ниже в табл. 1, взяты из учебника химии Роско. Заметим, что все

Таблица 1

Элемент	Удельная атомная теплоемкость	λ выч. мк
S и P	5,4	42
F	5	33
O	4	21
Si	3,8	20
B	2,7	15
H	2,3	13
C	1,8	12

элементы с аномально малой атомной теплоемкостью имеют также малый атомный вес; с нашей точки зрения этого и следовало ожидать, так как, при прочих равных условиях, малым атомным весам соответствуют большие частоты колебаний. В последнем столбце таблицы приведены значения λ в микронах, полученные из этих эмпирических значений теплоемкости с помощью указанного выше соотношения между x и c в предположении, что оно выполняется при $T = 300^\circ$.

Приведем еще некоторые данные из таблиц Ландольта и Бёрнштейна (табл. 2) по инфракрасным собственным колебаниям (металлическое отражение, остаточные лучи) некоторых прозрачных твердых тел. Во втором столбце табл. 2 приведены наблюдаемые значения λ ; в третьем столбце ($\lambda_{\text{выч}}$) помещены значения λ , взятые из табл. 1 для атомов с аномально малой удельной теплоемкостью; для остальных атомов должно выполняться неравенство $\lambda > 48$ мк.

В табл. 2 NaCl и KCl содержат только атомы с нормальной удельной теплоемкостью; действительно, длина волн их инфракрасных колебаний больше 48 мк. Остальные вещества содержат только атомы с аномально малой теплоемкостью (исключая Ca); собственные частоты этих веществ на самом деле лежат между 4,8 мк и 48 мк. Длины волн λ , определяемые теоретически из удельных теплоемкостей, в общем заметно больше, чем наблюдаемые. Эти отклонения, вероятно, можно объяснить сильной зависимостью частоты собственных колебаний элементарного образования от энергии. Как бы то ни было, согласие между наблюдаемыми и вычисленными значениями λ как по порядку следования, так и по величине заслуживает серьезного внимания.

Таблица 2

Элемент	$\lambda_{\text{набл. мк}}$	$\lambda_{\text{выч. мк}}$
CaF ₂	24; 31,6	33; >48
NaCl	51,2	>48
KCl	61,2	>48
CaCO ₃	6,7; 11,4; 29,4	12; 21; >48
SiO ₂	8,5; 9,0; 20,7	20; 21

Применим теперь эту теорию к алмазу. Его инфракрасная частота неизвестна, но, пользуясь изложенной здесь теорией, ее можно вычислить, зная молекулярную удельную теплоемкость c для одного значения T ;

соответствующее значение x можно непосредственно определить по кривой, и отсюда по соотношению $(TL/\beta\lambda) = x$ — значение λ .

Я воспользуюсь экспериментальными данными Г. Ф. Вебера, приведенными в таблицах Ландольта и Бёрнштейна (см. табл. 3).

Таблица 3

$T, ^\circ\text{K}$	c	x	$T, ^\circ\text{K}$	c	x
222,4	0,762	0,1679	413,0	2,661	0,3117
262,4	1,146	0,1980	479,0	3,280	0,3615
283,7	1,354	0,2141	520,0	3,361	0,3924
306,4	1,582	0,2312	879,7	5,290	0,6638
331,3	1,838	0,2500	1079,7	5,387	0,8147
358,5	2,118	0,2705	1258,0	5,507	0,9493

Для $T = 331,3^\circ$ имеем $c = 1,838$; отсюда указанным методом получается $\lambda = 11,0 \text{ мк}$. Принимая это значение, из значений x , приведенных в третьем столбце таблицы, по формуле $x = (TL/\beta\lambda)$ находим $\beta = 4,68 \cdot 10^{-11}$.

Точки, абсциссы которых равны этим значениям x , а указанные в табл. 3 ординаты равны экспериментально найденным Вебером значениям c , должны лежать на изображенной выше (см. рисунок) кривой (x, c) . Мы нанесли эти точки на график (в виде кружков); они действительно лежат почти на кривой. Таким образом, мы должны предполагать, что элементарными носителями теплоты в алмазе являются почти монохроматические образования.

Итак, согласно данной теории следует ожидать, что при $\lambda = 11 \text{ мк}$ алмаз имеет максимум поглощения.

Берн, ноябрь 1906 г.

Поступила 9 ноября 1906 г.

Этой работой положено начало современной теории теплоемкости. Так как простая модель колебаний с одной частотой не согласуется с опытом, Эйнштейн в более поздней работе (статья 29) вводит в теорию непрерывный спектр частот.

ПОПРАВКА К МОЕЙ РАБОТЕ «ТЕОРИЯ ИЗЛУЧЕНИЯ ПЛАНКА И Т. Д.» *

В названной выше работе¹, опубликованной в этом году в январском номере, я писал: «Согласно исследованиям Друде, эти собственные частоты следует приписать самим тяжелым атомам (атомарным ионам). Таким образом, носителями тепла в твердых телах (изоляторах) скорее всего являются только положительные атомные ионы».

Это положение нельзя поддерживать по двум причинам. Во-первых, следует предположить существование не только положительных, но и отрицательных атомарных ионов. Во-вторых же — и это самое главное, — из исследований Друде не вытекает, что всякое колеблющееся элементарное образование, выступающее в роли носителя тепла, непременно обладает электрическим зарядом. Таким образом, из существования области поглощения, вероятно, можно (при указанных ограничениях) сделать вывод о существовании некоторого вида элементарных образований, вносящих в удельную теплоемкость добавление с характерной зависимостью от температуры; однако обратное заключение будет незаконным, так как весьма вероятно, что могут существовать незаряженные носители тепла, не участвующие в оптических явлениях. Этого следует ожидать в особенности в случае химически не связанных атомов.

Поэтому содержащийся в последнем утверждении работы вывод, полученный из рассмотрения удельной теплоемкости алмаза, также является неправильным. Это утверждение должно гласить:

«Итак, согласно теории следует ожидать, что либо алмаз имеет максимум поглощения при $\lambda = 11 \text{ мк}$, либо в алмазе вообще нет обнаруживаемой оптически инфракрасной собственной частоты».

Поступила 3 марта 1907 г.

* *Berichtigung zu meiner Arbeit «Die Plancksche Theorie der Strahlung etc.»*. Ann. Phys., 1907, 22, 800.

¹ Статья 11.

О ГРАНИЦЕ ПРИМЕНИМОСТИ ТЕОРЕМЫ О ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОМ РАВНОВЕСИИ И О ВОЗМОЖНОСТИ НОВОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ КВАНТОВ*

Предположим, что состояние физической системы в смысле термодинамики определено параметрами λ , μ и т. д. (например, показаниями термометра, длиной или объемом тела, количеством вещества известного рода в одной фазе). Если эта система не взаимодействует с другими системами — что мы будем предполагать, — то согласно термодинамике равновесие наступает при таких значениях параметров λ_0 , μ_0 и т. д., при которых значение энтропии S системы будет максимальным. Но с точки зрения молекулярной теории теплоты это утверждение является не точным, а лишь приближенным; согласно этой теории даже при температурном равновесии параметр λ не имеет постоянного значения, но нерегулярно колеблется около значения λ_0 , причем заметные отклонения от λ_0 встречаются, конечно, крайне редко.

Теоретическое исследование статистического закона, которому подчиняются эти флуктуации, на первый взгляд требуют определенных предположений о картине молекулярного движения. Однако это не так. Напротив, в основном достаточно применить известное соотношение Больцмана, связывающее энтропию S и статистическую вероятность состояния. Как известно, это соотношение предполагает

$$S = \frac{R}{N} \ln W,$$

где R — универсальная газовая постоянная и N — число молекул в грамм-эквиваленте.

Рассмотрим состояние системы, в котором параметр λ имеет значение $\lambda_0 + \varepsilon$, почти не отличающееся от λ_0 . Чтобы привести параметр λ обратимым образом от значения λ_0 к значению λ при постоянной энергии E , необ-

* *Über die Gültigkeitsgrenze des Satzes vom thermodynamischen Gleichgewicht und über die Möglichkeit einer neuen Bestimmung der Elementarquanten.* Ann. Phys., 1907, 22, 569—572.

ходимо совершить над системой работу A и отнять соответствующее количество тепла. В соответствии с термодинамикой имеем

$$A = \int dE - \int T dS,$$

или, поскольку рассматриваемое изменение бесконечно мало и $\int dE = 0$,

$$A = -T(S - S_0).$$

Но, с другой стороны, в силу связи между энтропией и вероятностью состояния находим

$$S - S_0 = \frac{R}{N} \ln \frac{W}{W_0}.$$

Из двух последних соотношений следует:

$$A = -\frac{RT}{N} \ln \frac{W}{W_0},$$

или

$$W = W_0 e^{-\frac{N}{RT} A}.$$

Этот результат является не вполне точным, так как говорить можно, собственно, не о вероятности некоего состояния, а только о вероятности некоторой области состояний. Заменяя найденное соотношение равенством

$$dW = \text{const } e^{-\frac{N}{RT} A} d\lambda,$$

мы получаем точный закон. Произвол, состоящий в том, что мы ввели в это равенство дифференциал параметра λ , а не какой-либо функции λ , на наш результат не влияет.

Положим теперь $\lambda = \lambda_0 + \varepsilon$ и ограничимся случаем, когда A допускает разложение в ряд по положительным степеням ε и когда только первый не исчезающий член этого ряда дает заметный вклад в показатель при таких значениях ε , для которых показательная функция еще заметно отличается от нуля. Итак, полагая $A = a\varepsilon^2$, мы получаем

$$dW = \text{const } e^{-\frac{N}{RT} a\varepsilon^2} d\varepsilon.$$

Таким образом, в этом случае отклонения ε подчиняются закону случайных ошибок. Для среднего значения работы A получается

$$\bar{A} = \frac{1}{2} \frac{R}{N} T.$$

Следовательно, квадрат флуктуации ϵ параметра λ в среднем имеет такую величину, что внешняя работа A , которую в случае строгой применимости термодинамики следовало бы приложить, чтобы изменить параметр λ при постоянной энергии системы от значения λ_0 до $\lambda_0 + \sqrt{\overline{\epsilon^2}}$, равна $1/2 (R/N) T$ (т. е. равна одной трети средней кинетической энергии атома).

Заменяя R и N их численными значениями, получаем приближенно

$$\bar{A} = 10^{-16} T.$$

Применим теперь найденный результат к коротко замкнутому конденсатору с емкостью c (измеренной электростатически). Если $\sqrt{\overline{p^2}}$ означает напряжение (электростатическое), возникающее в среднем на конденсаторе вследствие хаотического молекулярного движения, то имеем

$$\bar{A} = \frac{1}{2} c \overline{p^2} = 10^{-16} T.$$

Предположим, что конденсатор воздушный и что он состоит из двух вдвинутых друг в друга систем пластин по 30 штук в каждой. Расстояние каждой пластины от ближайшей пластины другой системы пусть будет в среднем 1 мм. Площадь пластин пусть будет 100 см². Тогда емкость c составит около 5000. При комнатной температуре мы получим

$$\sqrt{\overline{p_{\text{стат}}^2}} = 3,4 \cdot 10^{-9}.$$

В вольтах это напряжение составит

$$\sqrt{\overline{p_{\text{вольт}}^2}} = 10^{-6}.$$

Предположим, что обе системы пластин подвижны и могут быть полностью выдвинуты одна из другой; тогда величину емкости в выдвинутом состоянии можно сделать равной 10. Обозначая через π разность потенциалов после выдвигания, имеем

$$\sqrt{\overline{\pi^2}} = 10^{-6} \frac{5000}{10} = 0,0005 \text{ (вольт)}.$$

Таким образом, замкнув накоротко конденсатор при выдвинутом положении пластин и выдвинув затем пластины после размыкания, мы получим между системами пластин разности потенциалов около половины милливольт.

По моему мнению, не исключено, что эти разности потенциалов можно измерить. В случае, если названные металлические части можно электрически соединять и разъединять, не вызывая при этом появления других *случайных* разностей потенциалов такого же порядка величины, цели можно достигнуть, комбинируя рассмотренный пластинчатый конденсатор с мультипликатором. Тогда в области электричества существовало бы родственное броуновскому движению явление, которое можно было бы использовать для определения величины N .

Берн, декабрь 1906 г.

Поступила 12 декабря 1906 г.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ЗАМЕЧАНИЯ О БРОУНОВСКОМ ДВИЖЕНИИ *

Ввиду появившегося недавно в «Zeitschrift für Elektrochemie» исследования Сведберга¹ о движении взвешенных частиц я считаю уместным указать на некоторые свойства этого движения, требуемые молекулярной теорией теплоты. Я надеюсь, что настоящие замечания несколько облегчат физикам, занимающимся экспериментальными исследованиями этого вопроса, интерпретацию опытных материалов и сравнение их с теорией.

1. Молекулярная теория теплоты позволяет вычислить среднее значение мгновенной скорости, которой обладает частица при абсолютной температуре T . Именно, кинетическая энергия движения центра тяжести частицы не зависит ни от размеров и свойств частицы, ни от свойств окружающей ее среды, например жидкости, в которой частица взвешена; эта энергия равна кинетической энергии молекулы одноатомного газа. Следовательно, средняя скорость $\sqrt{\overline{v^2}}$ частицы с массой m определяется из равенства

$$m \frac{\overline{v^2}}{2} = \frac{3}{2} \frac{RT}{N},$$

где $R = 8,31 \cdot 10^7$, T — абсолютная температура и N — число молекул в одной грамм-молекуле (около $6 \cdot 10^{23}$). Вычислим $\sqrt{\overline{v^2}}$, а также и другие величины, которые появляются впоследствии, для частиц коллоидного раствора платины, исследованного Сведбергом. Полагая для этих частиц

.....
* *Theoretische Bemerkungen über die Brownsche Bewegung*. Zs. Elektrochem., 1907, 13, 41—42. (Перевод помещен в сборнике «Броуновское движение». Л., 1936.— *Ред.*).

¹ Th. S v e d b e r g. Zs. Elektrochem., 1906, 12, 853, 910.— *Прим. ред.*

$m = 2,5 \cdot 10^{-15}$, получаем при $T = 292$:

$$\sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3RT}{mN}} = 8,6 \text{ см / сек.}$$

2. Посмотрим теперь, можно ли надеяться в действительности наблюдать такую огромную скорость у взвешенной частицы.

Если бы мы ничего не знали о молекулярной теории теплоты, мы ожидали бы примерно следующее. Допустим, что частице, взвешенной в жидкости, сообщается некоторая скорость посредством импульса, действующего на частицу извне; благодаря трению жидкости эта скорость быстро затухает. Мы пренебрегаем инерцией жидкости; тогда сопротивление, испытываемое частицей, движущейся со скоростью v , равно $6\pi k P v$, где k означает коэффициент вязкости жидкости, а P — радиус частицы. Мы получаем уравнение:

$$m \frac{dv}{dt} = -6\pi k P v.$$

Отсюда, для времени ϑ , в течение которого скорость уменьшается до одной десятой своей первоначальной величины, получается:

$$\vartheta = \frac{m}{0,434 \cdot 6\pi k P}.$$

Для упомянутой выше частицы платины (в воде) имеем $P = 2,5 \cdot 10^{-6}$ см и $k = 0,01$; отсюда получается ²

$$\vartheta = 3,3 \cdot 10^{-7} \text{ сек.}$$

Возвращаясь к молекулярной теории теплоты, мы несколько видоизменим это рассуждение. Именно, мы должны также и теперь допустить, что частица благодаря трению в течение весьма короткого времени ϑ почти полностью теряет первоначальную скорость. Однако одновременно мы должны допустить, что в течение этого же времени благодаря процессу, обратному внутреннему трению, частица получает все новые и новые импульсы, так что ее скорость сохраняется и равна в среднем $\sqrt{\overline{v^2}}$. Но так как величина и направление этих импульсов, как мы себе представляем, (почти) не зависят от первоначального направления движения и скорости частицы, то мы должны заключить, что скорость и направление движения частицы изменяются очень сильно и совершенно неправильным образом уже за чрезвычайно короткий промежуток времени ϑ .

² Для «микроскопических» частиц ϑ значительно больше, так как при прочих равных условиях оно пропорционально квадрату радиуса частицы.

Поэтому невозможно, по крайней мере для ультрамикроскопических частиц, определить $\sqrt{v^2}$ путем наблюдений.

3. Ограничиваясь исследованием пути или, выражаясь точнее, изменений положения в течение времени τ , значительно большего чем ϑ , имеем согласно молекулярной теории теплоты

$$\sqrt{\overline{\lambda_x^2}} = \sqrt{\tau} \sqrt{\frac{RT}{N} \frac{1}{3\pi kP}},$$

если через λ_x обозначить изменение координаты x частицы за время τ . Средней скоростью за промежуток времени τ можно назвать величину

$$\frac{\sqrt{\overline{\lambda_x^2}}}{\tau} = \frac{w}{\sqrt{\tau}},$$

где для краткости мы положили

$$\sqrt{\frac{RT}{N} \frac{1}{3\pi kP}} = w.$$

Однако эта средняя скорость тем больше, чем меньше τ ; до тех пор пока τ велико по сравнению с ϑ , она при уменьшении τ не стремится ни к какому пределу.

Так как наблюдатель никогда не может заметить отрезков пути, проходящих в произвольно малые промежутки времени (каким бы он методом ни пользовался и какими бы средствами он ни располагал), то он всегда будет принимать за *мгновенную* какую-то среднюю скорость. Ясно, однако, что определенная таким образом скорость не соответствует никакому объективному свойству исследуемого движения, по крайней мере, если теория соответствует действительности.

Берн, январь 1907 г.

НОВЫЙ ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКИЙ МЕТОД ИЗМЕРЕНИЯ МАЛЫХ КОЛИЧЕСТВ ЭЛЕКТРИЧЕСТВА *

Как известно, чувствительным электростатическим квадрантным электрометром можно измерять напряжения до 10^{-6} вольт, если подавать на иглу достаточно большой вспомогательный потенциал. Однако повышение этого вспомогательного потенциала приводит не к увеличению, а к уменьшению чувствительности прибора в случае измерения *количества электричества*. Чем выше потенциал иглы, тем меньше отклонение, вызываемое данным количеством электричества. В случае, если потенциал иглы велик по сравнению с разностью напряжений между квадрантами, отклонение зависит только от произведения напряжения на подведенное количество электричества, а значит, от подведенной электрической энергии, и энергия, необходимая для создания отклонения, должна черпаться из энергии исследуемой системы. Этим обстоятельством ограничивается предельная практически достижимая чувствительность квадрантного электрометра и аналогичных приборов по отношению к измерению количеств электричества или энергии.

Можно, однако, сконструировать измерительные приборы, в которых энергия, требующаяся для создания отклонения, будет черпаться не из системы, подвергаемой измерению, а из вспомогательного источника энергии, так что упомянутый практический предел чувствительности окажется, вероятно, превышенным. Ниже описывается схема индукционной машины, которая, по-моему, позволит достичь этой цели.

Возьмем два проводника A_1 и A'_1 (см. рис. 1), мимо которых движутся жестко связанные друг с другом, например прикрепленные к колесу, металлические листочки B . Пусть эти листочки имеют контактные штифты b ,

* *Eine neue elektrostatische Methode zur Messung kleiner Elektrizitätsmengen.*
Phys, Zs. 1908, 9, 216—217.

которые могут касаться неподвижных контактных пружин K_1 или K'_1 . Заземлим K_1 , а K'_1 соединим проводником с A'_1 .

Будем теперь поддерживать на A_1 постоянный положительный потенциал P_1 . Когда проходящий листок касается пружины K , электрический заряд, находящийся на A_1 , индуцирует на b противоположный заряд $-e$. Когда этот листок подходит к A'_1 и касается K'_1 , он отдает отрицательный заряд проводнику A'_1 . Каждый проходящий листок будет изменять таким путем количество электричества, находящееся на A'_1 , до тех пор, пока не наступит стационарное состояние. Обозначая через P'_1 абсолютное значение отрицательного потенциала, которым обладает A'_1 в стационарном состоянии, мы имеем

$$\frac{P'_1}{P_1} = a_1,$$

где a_1 означает независимую от P_1 постоянную, или коэффициент преобразования. Если A_1 и A'_1 имеют форму листочков, то a_1 будет правильной дробью. Если же мы придадим A_1 и A'_1 форму скобы, в момент контактирования охватывающей листочки B с обеих сторон, то можно легко получить, что $a_1 > 1$, например $a_1 = 10$. Ниже это будет предполагаться.

Представим себе теперь много таких элементов, включенных последовательно, как показано на следующей схеме (см. рис. 2). Вторичный проводник A'_1 первого элемента соединяется с первичным проводником A_2 второго элемента, вторичный проводник A'_2 второго элемента — с первичным проводником A_3 третьего элемента и т. д. Вторичный проводник последнего элемента подсоединяется к электromетру V .

Если теперь подвести к первичному проводнику A_1 определенное напряжение P_1 , то через некоторое время все устройство достигнет стационарного состояния. Тогда будут выполняться следующие уравнения:

$$P_2 = P'_1 = P_1 a_1,$$

$$P_3 = P'_2 = P_2 a_2 = P_1 a_1 a_2,$$

$$P'_3 = P_3 a_3 = P_1 a_1 a_2 a_3.$$

В случае, если все n элементов имеют одинаковый коэффициент трансформации a ,

$$P'_n = P_1 a^n.$$

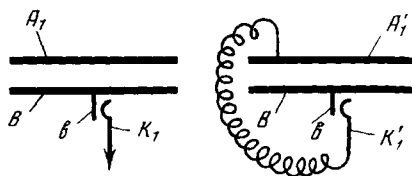


Рис. 1.

Очевидно, что энергия, сообщаемая подвижной системе электрометра, черпается из механической энергии, сообщенной листочкам B , а не из подключенной к листочкам B системы, подлежащей измерению. Предельная чувствительность процесса ограничивается только внешними источниками ошибок, так как, увеличивая n , можно сделать a^n как угодно большой величиной.

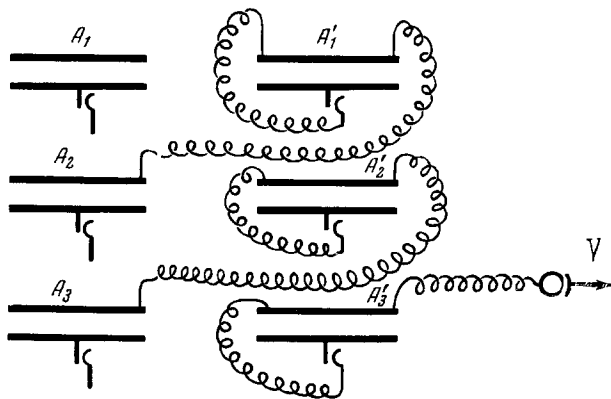


Рис. 2.

Все устройство можно, конечно, сделать двухполюсным. Тогда каждый элемент будет содержать два первичных и два вторичных проводника.

Поскольку повышение чувствительности электростатических методов измерений имеет большое значение для исследования радиоактивности, я надеюсь, что кто-нибудь из физиков заинтересуется этим предложением. Я охотно сообщу ему свои дальнейшие соображения по этому вопросу. Изложенный план возник в ходе размышлений о том, каким образом можно было бы обнаружить и измерить требуемые молекулярной теорией теплоты спонтанные заряды проводников¹, возникающие по причинам, аналогичным броуновскому движению. Я надеюсь, что изложенные здесь предложения приближают решение и этой проблемы.

Берн, 13 февраля 1908 г.

Поступила 15 февраля 1908 г.

¹ A. Einstein. Ann. Phys., 1907, 22, 569. (Статья 13).

ЭЛЕМЕНТАРНАЯ ТЕОРИЯ БРОУНОВСКОГО ДВИЖЕНИЯ*

Профессор Г. Лоренц во время одной из бесед со мной заметил, что многим химикам было бы полезно элементарное изложение теории броуновского движения¹. Следуя его совету, я даю в настоящей работе простую теорию этого явления. Ход рассуждений вкратце таков. Прежде всего мы исследуем, как зависит процесс диффузии в слабом недиссоциированном растворе от распределения в нем осмотического давления и от подвижности растворенного вещества по отношению к растворителю. Мы получим таким образом выражение для коэффициента диффузии в случае, когда молекула растворенного вещества велика по сравнению с молекулой растворителя. В это выражение входит только вязкость растворителя и диаметр растворенных молекул; никакие другие величины, зависящие от природы раствора, не входят.

Затем вместо процесса диффузии мы рассматриваем беспорядочное движение растворенных молекул и находим, каким путем можно вычислить средние характеристики этого беспорядочного движения, исходя из коэффициента диффузии, т. е. согласно предыдущему результату, из вязкости растворителя и размеров растворенных молекул. Полученный таким путем результат справедлив не только для собственно растворенных молекул, но также и для произвольных, взвешенных в жидкости небольших частичек.

.....
* *Elementare Theorie der Brownschen Bewegung*. Zs. Elektrochem., 1908, 14, 235—239. (Перевод помещен в сборнике «Броуновское движение», Л., 1936. — *Ред.*).

¹ Под броуновским движением понимают беспорядочное движение микроскопически малых частиц, взвешенных в жидкости. Ср., например, Th. Svedberg, Zs. Elektrochem., 1906, 12, 47 и 51.

§ 1. Диффузия и осмотическое давление

Пусть цилиндрический сосуд Z (рис. 1) наполнен разбавленным раствором. Внутри сосуда пусть находится подвижный поршень K , представляющий собой полупроницаемую перегородку, разделяющую внутренность цилиндра на две части A и B . Если в A концентрация раствора больше, чем в B , то для того, чтобы поддержать его в равновесии, на поршень должна действовать внешняя сила, направленная влево; эта сила равна разности осмотических давлений, производимых растворенным веществом слева и справа от поршня. Если же эта внешняя сила не будет действовать на поршень, то под влиянием более сильного осмотического

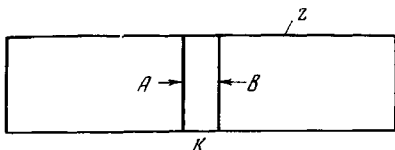


Рис. 1.

давления раствора, находящегося в A , он будет двигаться направо до тех пор, пока концентрации в A и B не выравняются. Из этого рассуждения вытекает, что именно силы осмотического давления обуславливают при диффузии выравнивание концентраций. Действительно, можно воспрепятствовать процессу диффузии, т. е. выравниванию концентраций, если разности осмотических давлений, соответствующей различию концентраций, противопоставить равную ей внешнюю силу, действующую на полупроницаемую перегородку. То, что при диффузионных процессах осмотическое давление может рассматриваться как движущая сила, давно известно. Нернст, как известно, основывал на этом свои исследования связи между подвижностью ионов, коэффициентом диффузии и электродвижущей силой концентрационных элементов.

Внутри цилиндра Z (рис. 2), сечение которого мы принимаем равным единице, происходит процесс диффузии вдоль его оси. Нас интересуют прежде всего осмотические силы, вызывающие диффузионное движение растворенного вещества, находящегося между бесконечно близкими плоскостями E и E' . Слева на граничную поверхность E слоя действует сила осмотического давления p , справа на граничную поверхность E' — сила p' ; таким образом, результирующая сил давления равна

$$p - p'.$$

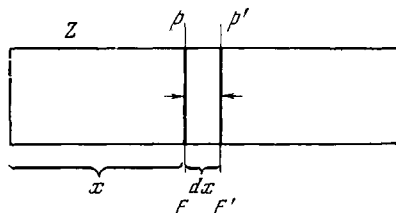


Рис. 2.

Обозначим теперь расстояние плоскости E от левого конца сосуда через x , а расстояние плоскости E' от того же конца — через $x + dx'$

тогда объем рассматриваемого слоя жидкости равен dx . Так как $p - p'$ — осмотическая сила, действующая на объем dx растворенного вещества, то

$$K = \frac{p - p'}{dx} = - \frac{p' - p}{dx} = - \frac{dp}{dx}$$

есть осмотическая сила, действующая на растворенное вещество, находящееся в единице объема. Так как, далее, осмотическое давление выражается уравнением

$$p = RT\nu,$$

где R — газовая постоянная ($8,31 \cdot 10^7$), T — абсолютная температура и ν — число растворенных грамм-молекул на единицу объема, мы окончательно получаем следующее выражение для силы осмотического давления K , действующей на вещество, растворенное в единице объема:

$$K = - RT \frac{d\nu}{dx}. \quad (1)$$

Для того чтобы рассчитать теперь диффузионное движение, вызываемое этими движущими силами, необходимо еще знать, как велико сопротивление, оказываемое движению растворенного вещества со стороны растворителя. Если на молекулу действует сила k , то она сообщает молекуле скорость v , пропорциональную силе:

$$v = \frac{k}{\mathfrak{K}}, \quad (2)$$

где \mathfrak{K} — постоянная, которую мы назовем сопротивлением трения для молекулы. В общем случае это сопротивление не поддается теоретическому учету. Однако, если растворенную молекулу представить приближенно в виде шарика, большого по сравнению с молекулой растворителя, то сопротивление трения для растворенной молекулы может быть определено по методам обычной гидродинамики, не учитывая молекулярной структуры жидкости. В области применимости обычной гидродинамики для шара, движущегося в жидкости, справедливо соотношение (2), причем надо положить

$$\mathfrak{K} = 6\pi\eta r. \quad (3)$$

Здесь η — коэффициент вязкости жидкости и r — радиус шара. Если допустить, что молекулы растворенного вещества приближенно имеют сферическую форму и велики по сравнению с молекулами растворителя, то формула (3) может быть применена к отдельным растворенным молекулам.

Мы можем теперь вычислить количество растворенного вещества, диффундирующего через поперечное сечение цилиндра в единицу времени. Пусть в единице объема находится ν грамм-молекул, т. е. νN молекул, где N — число молекул в одной грамм-молекуле. Если сила K распреде-

ляется на эти νN молекул, находящихся в единице объема, то она сообщает им скорость, в νN раз меньшую по сравнению с той, которую она сообщила бы отдельной молекуле, если бы она действовала только на нее. Поэтому, принимая во внимание соотношение (2), получаем такое выражение для скорости v , сообщаемой νN молекулам силой K :

$$v = \frac{1}{\nu N} \frac{K}{\mathfrak{R}}.$$

В данном случае K равна вычисленной выше осмотической силе, действующей на νN молекул единицы объема; таким образом, пользуясь равенством (1), мы получаем отсюда

$$v\nu = -\frac{RT}{N} \frac{1}{\mathfrak{R}} \frac{dv}{dx}. \quad (4)$$

Здесь в левой части уравнения стоит произведение концентрации ν растворенного вещества на скорость, с которой движется растворенное вещество в процессе диффузии. Таким образом, это произведение представляет собой количество растворенного вещества (в грамм-молекулах), прошедшее в процессе диффузии через единицу сечения за одну секунду. Поэтому множитель при dv/dx в правой части этого уравнения² представляет не что иное, как коэффициент диффузии D рассматриваемого раствора. Таким образом, вообще имеем:

$$D = \frac{RT}{N} \frac{1}{\mathfrak{R}}; \quad (5)$$

в случае же, если диффундирующие молекулы можно считать сферическими и большими по сравнению с молекулами растворителя, согласно формуле (3)

$$D = \frac{RT}{N} \frac{1}{6\pi\eta\rho}. \quad (5a)$$

В последнем случае коэффициент диффузии не зависит, таким образом, от каких-либо постоянных, характеризующих данное вещество, кроме вязкости η растворителя и радиуса ρ молекулы³.

² Заметим, что численное значение коэффициента диффузии не зависит от единицы измерения концентрации.

³ Это соотношение позволяет вычислить приближенно радиус (большой) молекулы по ее коэффициенту диффузии, если последний считается известным; именно

$$\rho = \frac{RT}{6\pi N\eta} \frac{1}{D},$$

где $R = 8,31 \cdot 10^7$ и $N = 7 \cdot 10^{23}$. Численное значение N известно еще не точно, примерно с точностью 50%. Это соотношение может быть использовано для определения приближенных размеров молекул в коллоидных растворах.

§ 2. Диффузия и беспорядочное движение молекул

Молекулярная теория теплоты дает нам новую точку зрения на процесс диффузии. Беспорядочный процесс движения, каким мы должны представлять себе теплоту, содержащуюся в веществе, приводит к тому, что отдельные молекулы жидкости меняют свои места хаотическим образом. Это, так сказать, бесцельное блуждание молекул растворенного вещества в растворе ведет к тому, что первоначальное неравномерное распределение концентрации растворенного вещества постепенно уступает место равномерному.

Исследуем несколько подробнее этот процесс, при этом мы опять ограничимся рассмотренным в § 1 случаем, когда принимается во внимание диффузия только в одном направлении, именно в направлении оси цилиндра Z (ось X). Представим себе, что в некоторый определенный момент времени t координаты x всех растворенных молекул нам известны и точно так же в момент времени $t + \tau$, где τ — столь малый промежуток времени, что соотношения концентраций нашего раствора изменяются за этот промежуток очень мало. Пусть в течение этого промежутка времени τ , вследствие хаотического теплового движения, координата x первой молекулы изменится на некоторую величину Δ_1 , второй — на Δ_2 и т. д. Одни из этих перемещений Δ_1 , Δ_2 и т. д. будут частью отрицательны (направлены влево), другие — положительны (направлены вправо). Далее, величина этих перемещений у отдельных молекул будет различна. Однако ввиду того, что раствор является разбавленным, как это предполагалось выше, эти перемещения обуславливаются только окружающим растворителем, остальные же растворенные молекулы влияют лишь в незначительной степени; поэтому эти перемещения Δ в различных по концентрации частях раствора в *среднем* будут одинаковой величины и столь же часто будут положительными, как и отрицательными.

Определим теперь количество вещества, диффундирующего через единицу поперечного сечения нашего раствора за время τ , если считать известными величины перемещений Δ в направлении оси цилиндра, испытываемых в среднем растворенными молекулами. Для упрощения расчета будем считать, что все молекулы испытывают перемещение одинаковой величины Δ , а именно половина молекул — перемещение $+\Delta$ (т. е. направо), и половина — перемещение $-\Delta$ (т. е. налево). Мы заменим таким образом отдельные перемещения Δ_1 , Δ_2, \dots и т. д. их средним значением Δ .

В силу нашего упрощающего предположения, через плоскость E нашего цилиндра (рис. 3) за время τ могут пройти слева направо только те молекулы, которые к началу этого промежутка τ находились влево от E и притом на расстоянии, меньшем Δ . Все эти молекулы находятся между

плоскостями Q_1 и E (см. рис. 3). Только половина из этих молекул испытывает перемещение $+\Delta$, и следовательно, только половина из них пройдет через плоскость E . Но половина растворенного вещества, находящегося между Q_1 и E , выраженного в грамм-молекулах, равна

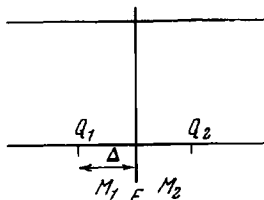


Рис. 3.

$$\frac{1}{2} v_1 \Delta,$$

где v_1 — средняя концентрация в объеме Q_1E , т. е. концентрация в средней плоскости M_1 . Так как поперечное сечение цилиндра равно единице, то Δ равно объему, заключенному между Q_1 и E , который, будучи умножен на среднюю концентрацию, даст нам количество растворенного вещества (в грамм-молекулах), находящегося в этом объеме.

Путем аналогичного рассуждения мы получаем, что количество растворенного вещества, прошедшее за время τ справа налево через плоскость E , равно

$$\frac{1}{2} v_2 \Delta,$$

где v_2 — концентрация в средней плоскости M_2 . Но количество вещества, диффундирующее за время τ слева направо через плоскость E , равно, очевидно, разности обоих этих значений, т. е.

$$\frac{1}{2} \Delta (v_1 - v_2), \tag{6}$$

где v_1 и v_2 — концентрации в двух сечениях, отстоящих друг от друга на очень малом расстоянии Δ . Снова обозначая расстояние сечения от левого конца цилиндра через x , будем иметь, согласно определению производной,

$$\frac{v_2 - v_1}{\Delta} = \frac{dv}{dx},$$

следовательно,

$$v_1 - v_2 = -\Delta \frac{dv}{dx}.$$

Таким образом, количество вещества, диффундирующее за время τ через E , равно

$$-\frac{1}{2} \Delta^2 \frac{dv}{dx}. \tag{6a}$$

Следовательно, количество вещества, выраженное в грамм-молекулах, диффундирующее через E за единицу времени, равно

$$- \frac{1}{2} \frac{\Delta^2}{\tau} \frac{dv}{dx}.$$

Мы получили, таким образом, другое выражение для коэффициента диффузии D ; он равен

$$D = \frac{1}{2} \frac{\Delta^2}{\tau}, \quad (7)$$

где Δ — средняя длина пути⁴, проходимого растворенной молекулой за время τ в направлении оси x .

Разрешая равенство (7) относительно Δ , получаем:

$$\Delta = \sqrt{2D} \sqrt{\tau}. \quad (7a)$$

§ 3. Движение отдельных молекул. Броуновское движение

Приравнивая друг другу найденные значения коэффициентов диффузии в равенствах (5) и (7) и решая полученное уравнение относительно Δ , получаем:

$$\Delta = \sqrt{\frac{2RT}{N\mathfrak{R}}} \sqrt{\tau}. \quad (8)$$

Из этой формулы мы видим, что средний свободный путь, проходимый молекулой, пропорционален не времени, а корню квадратному из времени⁵. Это связано с тем, что два отрезка, проходимые последовательно в две следующие друг за другом единицы времени, не всегда складываются, но столь же часто вычитаются. Среднее перемещение молекулы, получающееся в результате беспорядочного молекулярного движения, можно вычислить по формуле (7a) из коэффициента диффузии или по формуле (8) из силы сопротивления \mathfrak{R} , которая противодействует вынужденному движению со скоростью $v = 1$.

Подставляя в соотношение (8) значение \mathfrak{R} из равенства (3) для случая, когда растворенные молекулы имеют шарообразную форму и велики по

⁴ Точнее говоря, Δ равно корню квадратному из среднего квадрата отдельных перемещений $\Delta_1^2, \Delta_2^2, \dots$ и т. д.; поэтому вместо Δ мы должны были бы писать

$$\sqrt{\overline{\Delta^2}}.$$

⁵ Ср. А. Е i n s t e i n. Zs. Elektrochem., 1907, 13, 41 (Статья 14).

сравнению с молекулами растворителя, мы получаем:

$$\Delta = \sqrt{\frac{RT}{N} \frac{1}{2\pi\eta r}} \sqrt{\tau}. \quad (8a)$$

Это соотношение позволяет вычислить среднее перемещение⁶ Δ , зная температуру T , вязкость растворителя η и радиус молекулы r .

Согласно молекулярно-кинетическому представлению, не существует никакого принципиального различия между растворенной молекулой и взвешенной частицей. Поэтому соотношение (8a) мы должны считать справедливым также и в том случае, когда речь идет о каких угодно взвешенных шарообразных частицах.

Вычислим путь Δ , проходимый в среднем частицей с диаметром в 1 микрон в воде при комнатной температуре за 1 секунду в определенном направлении. В этом случае имеем:

$$\begin{aligned} R &= 8,31 \cdot 10^7, & \eta &= 0,0135, \\ T &= 290, & \rho &= 0,5 \cdot 10^{-4}, \\ N &= 6 \cdot 10^{23}, & \tau &= 1. \end{aligned}$$

Получаем

$$\Delta = 0,8 \cdot 10^{-4} \text{ см} = 0,8 \text{ мк.}$$

Это значение, благодаря небольшой точности, с которой известно число N , может заключать в себе ошибку около $\pm 25\%$.

Интересно сравнить только что вычисленное среднее перемещение для микроскопических частиц с движением растворенных молекул или ионов. Для недиссоциированного растворенного вещества, коэффициент диффузии которого известен, мы можем вычислить Δ по формуле (7a). Для сахара при комнатной температуре $D = \frac{0,33}{24 \cdot 60 \cdot 60}$. Отсюда по формуле (7a) для $\tau = 1$ получаем

$$\Delta = 27,6 \text{ мк.}$$

Из значений числа N и молекулярного объема твердого сахара можно заключить, что диаметр молекулы сахара будет порядка тысячной доли микрона и, таким образом, приблизительно в тысячу раз меньше диаметра рассмотренной прежде взвешенной частицы. Согласно соотношению (8a), можно поэтому ожидать, что у сахара Δ примерно в $\sqrt{1000}$ раз больше, чем у частицы с диаметром в 1 микрон. Как видно, это приблизительно так и есть.

⁶ Точнее, корень квадратный из среднего значения Δ^2 .

Для ионов, пользуясь скоростью их смещения, можно вычислить e на основе соотношения (8); здесь e равно количеству электричества в кулонах, проходящего через 1 см^2 в 1 сек при концентрации данного иона $v = 1$ и падении напряжения в 1 вольт на сантиметр. При этом мысленном процессе скорость движения ионов v (в сантиметрах в секунду) определяется очевидно соотношением:

$$e = v \cdot 96\,000.$$

Так как далее 1 вольт составляет 10^8 электромагнитных единиц, и заряд одного (одновалентного) иона равен $9600/N$ электромагнитных единиц, то при этом мысленном процессе на ион действует сила

$$k = \frac{10^8 \cdot 9600}{N}.$$

Подставляя это значение k и значение v из найденного выше соотношения

$$v = \frac{e}{96\,000}$$

в равенство (2), получаем

$$\mathfrak{R} = \frac{k}{v} = \frac{10^8 \cdot 9\,600 \cdot 96\,000}{eN}.$$

Эта формула при обычном определении e справедлива также и для многовалентных ионов. Подставляя это значение \mathfrak{R} в формулу (8), получаем:

$$\Delta = 4,25 \cdot 10^{-4} \sqrt{eT\tau}.$$

Для комнатной температуры и $\tau = 1$ эта формула дает:

Ион	e	Δ , $\mu\text{м}$
H	300	125
K	65	58
C ₁₀ H ₂₄ N	24	35

Поступила 1 апреля 1908 г.

К СОВРЕМЕННОМУ СОСТОЯНИЮ ПРОБЛЕМЫ ИЗЛУЧЕНИЯ*

В последнее время Г. А. Лоренц¹, Джинс² и Ритц³ выступили в этом журнале с изложением своих взглядов на эту чрезвычайно важную проблему, что облегчает критическое осмысление ее современного состояния. Считая полезной дискуссию ученых, серьезно занимающихся этой проблемой, даже если она и не приведет к окончательному результату, я хочу сказать следующее.

1. Известные до настоящего времени законы электродинамики проще всего выражаются в форме дифференциальных уравнений Максвелла — Лоренца в частных производных. Уравнения в форме, содержащей функции запаздывающего аргумента, я рассматриваю, в противоположность Ритцу³, только как вспомогательные математические формулы. Меня принуждает к этому прежде всего то обстоятельство, что эти уравнения не включают в себя закон сохранения энергии; в том же, что закон этот выполняется строго, сомневаться, по-моему, не следует, пока не будут найдены веские аргументы для отказа от этого путеводного закона. Правильно, конечно, что уравнения Максвелла для пустого пространства сами по себе не говорят ничего о том, что они изображают лишь промежуточную конструкцию; но точно то же самое, как известно, можно сказать и об уравнениях движения Ньютона, равно как и о всякой теории, которая должна быть дополнена другими теориями, чтобы дать единую картину комплекса явлений. Дифференциальные уравнения Максвелла тем и отличаются от уравнений, содержащих функции запаздывающего аргумента, что в каждое мгновение и во всякой неускоренной системе координат они дают выражение

* *Zum gegenwärtigen Stand des Strahlungsproblems.* Phys. Zs., 1909, 10, 185—193.

¹ H. A. Lorentz. Phys. Zs., 1908, 9, 562.

² J. H. Jeans. Phys. Zs., 1908, 9, 853.

³ W. Ritz. Phys. Zs., 1908, 9, 903.

для энергии и количества движения рассматриваемой системы. В теории, оперирующей с функциями запаздывающего аргумента, мгновенное состояние системы вообще нельзя описать, не используя для этого предшествующих состояний. Если, например, источник света A испустил световой сигнал в сторону экрана B , но этот сигнал еще не достиг экрана B , то согласно теориям, оперирующим с запаздывающими силами, световой сигнал представлялся бы только с помощью явлений, происходивших ранее в излучающем теле при испускании света. Тогда энергию и количество движения — если только вообще не отказываться от этих величин — пришлось бы изображать в виде интегралов по времени.

Но Ритц как раз и утверждает, что опыт принуждает нас отказаться от дифференциальных уравнений и заставляет ввести запаздывающие потенциалы. Однако, на мой взгляд, его доводы нельзя признать убедительными.

Если мы положим вместе с Ритцем

$$f_1 = \frac{1}{4\pi} \int \frac{\varphi\left(x', y', z', t - \frac{r}{c}\right)}{r} dx' dy' dz'$$

и

$$f_2 = \frac{1}{4\pi} \int \frac{\varphi\left(x', y', z', t + \frac{r}{c}\right)}{r} dx' dy' dz',$$

то как f_1 , так и f_2 будут решениями уравнения

$$\frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 f}{\partial t^2} - \Delta f = \varphi(x, y, z, t),$$

а значит, и

$$f_3 = a_1 f_1 + a_2 f_2$$

тоже будет решением при условии $a_1 + a_2 = 1$. Однако неверно, что решение f_3 является *более общим*, чем f_1 , и что, полагая $a_1 = 1$, $a_2 = 0$, мы совершаем переход к частному случаю. Когда полагают

$$f(x, y, z, t) = f_1,$$

то при этом вычисляют электромагнитное действие в точке x, y, z из тех движений и конфигураций электрических зарядов, которые существовали до момента времени t . Полагая же

$$f(x, y, z, t) = f_2,$$

используют для определения указанного электромагнитного действия такие движения и конфигурации, которые происходят после момента времени t .

В первом случае электромагнитное поле вычисляют по совокупности процессов испускания, во втором — по совокупности процессов поглощения. Если процесс происходит в замкнутом (конечном) пространстве, его можно описывать как равенством

$$f = f_1,$$

так и

$$f = f_2.$$

Если же рассматривается поле, распространяющееся из конечного объема в бесконечность, то можно, казалось бы, использовать только равенство

$$f = f_1,$$

потому что при этом *не учитываются* процессы поглощения. Но здесь мы встречаемся с парадоксом бесконечности. Всегда возможно пользоваться любым из двух равенств, так же как можно мысленно удалять поглощающее тело. Значит, нельзя сделать вывод, что решение $f = f_1$ является более специальным, чем решение $a_1 f_1 + a_2 f_2$, где $a_1 + a_2 = 1$.

То обстоятельство, что тело «не получает энергию из бесконечности без того, чтобы какое-нибудь другое тело не потеряло соответствующий квант энергии», на мой взгляд, также не может служить аргументом. Прежде всего, если придерживаться опыта, можно говорить не о бесконечности, а лишь о пространствах, расположенных вне рассматриваемого объема. Но, кроме того, из ненаблюдаемости подобного процесса утверждать о необратимости электромагнитных *элементарных* явлений можно не с большим правом, чем обосновывать необратимость элементарных движений атомов с помощью второго начала термодинамики.

2. Мнению Джинса можно противопоставить утверждение о том, что применять общие результаты статистической механики к полости, заполненной излучением, по-видимому, недопустимо. Однако закон, выведенный Джинсом, можно получить также следующим образом⁴.

Ион, осциллирующий около положения равновесия вдоль оси X , излучает и поглощает, по теории Максвелла, в единицу времени в среднем равные количества излучения только в том случае, когда между средней колебательной энергией \bar{E}_ν и плотностью энергии излучения ρ_ν при собственной частоте осциллятора ν существует соотношение

$$\bar{E}_\nu = \frac{c^3}{8\pi\nu^2} \rho_\nu, \quad (1)$$

где c — скорость света. Если осциллирующий ион может взаимодействовать также с молекулами газа (или вообще с системой, описываемой моле-

⁴ Ср. A. Einstein. Ann. Phys., 1905, 17, 133 (Статья 7).

кулярной теорией), то при условии, что в среднем через осциллятор не переносится энергия от газа в пространство с излучением, в соответствии с молекулярной теорией теплоты с необходимостью должно выполняться равенство

$$\bar{E}_v = \frac{RT}{N}, \quad (II)$$

где R — универсальная газовая постоянная, N — число атомов в одном грамм-атоме, T — абсолютная температура ⁵.

Из этих двух соотношений следует

$$\rho_v = \frac{R}{N} \frac{8\pi}{c^3} \nu^2 T, \quad (III)$$

что в точности совпадает с законом, найденным также Джинсом и Г. А. Лоренцом ⁶.

3. По моему мнению, нельзя сомневаться в том, что наши современные теоретические представления с необходимостью приводят к закону, защищаемому Джинсом. Но с не меньшей уверенностью можно утверждать, что формула (III) противоречит опыту. Почему же твердые тела испускают видимый свет, начиная лишь с определенной, довольно резко ограниченной температуры? Почему всё вокруг не заполнено ультрафиолетовым излучением, если оно все же испускается при обычной температуре? Как можно сохранять долгое время в кассетах высокочувствительные фотопластины, если они постоянно испускают коротковолновое излучение? Относительно дальнейших аргументов я сошлюсь на § 166 уже цитированной книги Планка. Таким образом, мы должны, пожалуй, сказать, что опыт заставляет нас отвергнуть либо соотношение (I), являющееся следствием электромагнитной теории, либо соотношение (II), выводимое из статистической механики, либо, наконец, оба эти соотношения.

4. Задаю вопрос: в каком отношении находится теория излучения Планка к указанной в пункте 2 теории, построенной на общепринятых в настоящее время теоретических основах? Ответ на этот вопрос, по-моему, затруднен тем, что Планк допускает в изложении своей теории некоторую логическую незавершенность. Сейчас я постараюсь коротко разъяснить это.

а) Придерживаясь точки зрения, что необратимость процессов в

⁵ M. P l a n c k. Ann. Phys., 1900, 1, 99; M. P l a n c k. Vorlesungen über die Theorie der Wärmestrahlung, III. Kapitel. (Ссылка на 1-е издание. Существует русский перевод лишь с 5-го переработанного издания.— *Ред.*)

⁶ Следует еще раз подчеркнуть, что это соотношение есть неизбежное следствие статистической теории теплоты. Предпринятая на стр. 178 только что цитированной книги Планка попытка поставить под сомнение общую применимость соотношения (II) покоится, как мне кажется, лишь на пробеле в трудах Больцмана, заполненном с того времени исследованиями Гиббса.

природе является только кажущейся и что необратимый процесс заключается в переходе к более вероятному состоянию, необходимо сначала дать определение вероятности W состояния. Единственным таким определением, которое, по-моему, стоит рассматривать, является следующее:

Пусть A_1, A_2, \dots, A_l — все состояния, в которых может находиться замкнутая система при заданной энергии, или, точнее говоря, все состояния, которые мы можем различить в такой системе с помощью некоторых вспомогательных средств. Согласно классической теории, система через некоторое время переходит в какое-то одно из этих состояний (например, A_1) и затем остается в нем (термодинамическое равновесие). Согласно же статистической теории, система все время проходит через нерегулярную последовательность состояний A_1, \dots, A_l ⁷. Если мы наблюдаем систему очень продолжительное время Θ , то будет существовать некоторая часть τ этого времени, такая, что система в течение τ , и только τ , находится в состоянии A_1 . Отношение τ/Θ будет стремиться к некоторому пределу, который мы и назовем вероятностью W рассматриваемого состояния A_1 .

Исходя из этого определения, можно показать, что для энтропии S должно выполняться соотношение

$$S = \frac{R}{N} \ln W + \text{const},$$

где константа будет одинаковой для всех состояний с равной энергией.

б) Ни Больцман, ни Планк не давали определения W . Они полагали чисто формально, что W равна числу «комплексий» рассматриваемого состояния.

Требую теперь, чтобы эти комплексии были равновероятными, причем вероятность комплексии определяется аналогично тому, как в пункте «а» — вероятность состояния, мы приходим в точности к определению вероятности состояния, данному в «а»; нужно только ввести в определение логически необязательный элемент — «комплексию».

Хотя указанное соотношение между S и W выполняется только в том случае, если вероятность «комплексии» определяется либо указанным, либо же другим эквивалентным способом, ни Больцман, ни Планк не определяли эту вероятность. Однако Больцман все же признал, что выбранная им молекулярно-теоретическая картина предписывала вполне определенным образом сделанный им выбор «комплексий», он рассказал об этом в своей работе «О связи...», опубликованной в 1877 г. в журнале

⁷ То, что последнее утверждение является единственно возможным, непосредственно вытекает из свойств броуновского движения.

Wiener Sitzungsberichten (стр. 404 и 405)⁸. В своей теории излучения Планк также не был свободен в выборе «комплексий». Он имел бы право записать два соотношения

$$S = \frac{R}{N} \ln W$$

и

$$W = \text{числу комплексий},$$

добавив лишь условие, что комплексии надо выбирать так, чтобы они были равновероятными в созданной им теоретической картине на основе статистического распределения. На этом пути он пришел бы к формуле, защищаемой Джинсом. Как бы ни радовался каждый физик, что Планк, к счастью, отбросил это требование, все же не следует забывать, что формула излучения Планка несовместима с теоретическими основами, из которых Планк исходил.

5. Легко видеть, каким образом можно изменить основы теории Планка для того, чтобы формула излучения Планка действительно являлась следствием теоретических основ. Я не буду приводить здесь соответствующие выводы и только сошлюсь на мои статьи по этому вопросу⁹. Результат таков: формула излучения Планка получается, если

1) придерживаться выведенного Планком из теории Максвелла соотношения (I), связывающего энергию резонатора и плотность излучения¹⁰;

2) видоизменить статистическую теорию теплоты, введя следующую гипотезу: электрически заряженная система, которая способна, совершая колебания с частотой ν , превращать энергию излучения в энергию вещества и, наоборот, может находиться в колебательных состояниях не с произвольной энергией, а только с энергией, кратной величине $h\nu$; при этом h — постоянная, введенная Планком в его формуле излучения.

6. Так как только что предложенная модификация основ теории Планка с необходимостью ведет к глубочайшим изменениям наших физических теорий, крайне важно отыскивать по возможности простые независимые интерпретации формулы излучения Планка или закона излучения вообще.

⁸ Ср. также L. Boltzmann. Vorlesungen über Gastheorie. 1. Bd. S. 40. (См. перевод: Л. Больцман. Лекции по теории газов. Ч. I, М. 1953, § 6. — *Ред.*)

⁹ A. Einstein. Ann. Phys., 1906, 20, 199 (Статья 10) и Ann. Phys., 1907, 22, 569 (Статья 13).

¹⁰ Это соотношение получается в том случае, если предположить, что электромагнитная теория излучения дает, по крайней мере, правильные средние по времени значения. Но, учитывая успехи теории в оптике, едва ли можно сомневаться в этом.

предполагая его известным. Ниже приводятся два подхода к этому вопросу, отличающиеся своей простотой.

Соотношение $S = \frac{R}{N} \ln W$ до сих пор применяли главным образом для того, чтобы, определив сначала на основе более или менее законченной теории величину W , вычислять затем энтропию. Но это соотношение можно использовать также и для обратной задачи — для определения статистической вероятности отдельного состояния A , некоторой замкнутой системы по найденным из опыта значениям энтропии S . Теорию, дающую иные, чем найденные таким способом значения вероятности состояния, следует, очевидно, отвергнуть.

В опубликованной ранее работе ¹¹, в которой я впервые изложил теорию световых квантов, уже применялся этот метод определения статистических свойств теплового излучения в замкнутой полости. Однако, поскольку там я исходил из формулы излучения Вина, справедливой только в пределе малых значений ν/T , проведу здесь аналогичное рассмотрение, которое выявит простой смысл формулы излучения Планка.

Возьмем два сообщающихся объема V и v , ограниченных диффузно отражающими стенками. Пусть в этих объемах находится тепловое излучение, частоты которого заключены в интервале $d\nu$. Пусть H и η означают энергии излучения, мгновенно находящегося соответственно в V и v . Тогда через некоторое время с известным приближением будет выполняться пропорция $H_0 : \eta_0 = V : v$. В любой наперед заданный момент времени энергия η будет отклоняться от η_0 в соответствии со статистическим законом, получаемым непосредственно из соотношения между S и W и в дифференциальной форме имеющим вид

$$dW = \text{const } e^{\frac{N}{R} S} d\eta.$$

Вводя обозначения Σ и σ для энтропии излучения, находящегося в двух указанных объемах, и полагая $\eta = \eta_0 + \varepsilon$, имеем

$$d\eta = d\varepsilon$$

и

$$S = \Sigma + \sigma = \Sigma_0 + \sigma_0 + \left\{ \frac{d(\Sigma + \sigma)}{d\varepsilon} \right\}_0 \varepsilon + \frac{1}{2} \left\{ \frac{d^2(\Sigma + \sigma)}{d\varepsilon^2} \right\}_0 \varepsilon^2 + \dots$$

Так как в предположении $V \gg v$

$$\left\{ \frac{d(\Sigma + \sigma)}{dt} \right\}_0 = 0,$$

¹¹ A. Einstein. Ann. Phys., 1905, 17, 132 (Статья 7).

то предыдущее соотношение приобретает вид

$$S = \text{const} + \frac{1}{2} \left\{ \frac{d^2\sigma}{d\varepsilon^2} \right\}_0 \varepsilon^2 + \dots$$

Сохраняя первый исчезающий член разложения, что приводит к тем меньшей ошибке, чем больше ν по сравнению с кубом длины волны излучения, получаем

$$dW = \text{const} e^{-\frac{1}{2} \frac{N}{R} \left(\frac{d^2\sigma}{d\varepsilon^2} \right)_0 \varepsilon^2} d\varepsilon.$$

Отсюда для среднего значения $\bar{\varepsilon}^2$ квадрата флуктуации энергии излучения, находящегося в объеме ν , получаем

$$\bar{\varepsilon}^2 = \frac{1}{N \left\{ \frac{d^2\sigma}{d\varepsilon^2} \right\}_0}.$$

Если формула для плотности излучения известна, то из нее можно вычислить σ^{12} . Рассматривая формулу излучения Планка как эмпирическую, после простого вычисления получаем

$$\bar{\varepsilon}^2 = \frac{R}{Nk} \left\{ \nu \hbar \eta_0 + \frac{c^3}{8\pi\nu^2} \frac{\eta_0^2}{\nu} \right\}.$$

Итак, мы получили легко интерпретируемое выражение для средней величины флуктуаций энергии излучения, находящегося в ν . Покажем теперь, что современная теория излучения несовместима с этим результатом.

Согласно современной теории, флуктуации происходят только от того, что бесконечно большое число лучей, составляющих излучение объема ν , пронизывает пространство и интерферирует между собой, создавая мгновенное значение энергии, то большее, то меньшее суммы энергий отдельных лучей, которая получилась бы в отсутствие интерференции. Таким способом можно было бы точно определить величину $\bar{\varepsilon}^2$ в результате довольно сложного математического рассмотрения. Мы ограничимся здесь простыми рассуждениями на основе анализа размерностей. Потребуем, чтобы выполнялись следующие условия:

1. Величина средней флуктуации зависит только от длины волны λ , $d\lambda$, σ и ν , причем σ означает плотность излучения, отнесенную к длинам волн ($\sigma d\lambda = \rho d\nu$).

2. Так как энергии излучения в соседних интервалах длин волн и «объемы»¹³ просто складываются, а соответствующие флуктуации взаимно

¹² Ср., например, соотношение (230) в многократно цитированной книге Планка.

¹³ Разумеется, только в случае, когда они достаточно велики.

независимы, то величина $\overline{\varepsilon^2}$ при данных λ и ρ должна быть пропорциональна $d\lambda$ и v .

3. Величина $\overline{\varepsilon^2}$ имеет размерность квадрата энергии.

Тем самым выражение для $\overline{\varepsilon^2}$ получается полностью, с точностью до постоянного числового множителя (порядка 1). Этим способом мы получаем выражение $\sigma^2 \lambda^4 v d\lambda$, которое после подстановки введенных выше переменных дает второй член только что выведенной формулы для $\overline{\varepsilon^2}$. Но только этот второй член мы и получили бы, исходя из формулы Джинса. Тогда можно было бы также приравнять отношение R/Nk постоянной величине порядка единицы, что соответствует определению элементарных квантов, данному Планком¹⁴. Первый же член в выражении для $\overline{\varepsilon^2}$, который для окружающего нас видимого излучения по величине намного больше второго, в современной теории не может быть получен.

Полагая вместе с Планком $R/Nk = 1$, мы увидели бы, что первый член, если бы он был единственным, дает такие флуктуации энергии излучения, как будто излучение состоит из движущихся независимо точечных квантов с энергией $h\nu$. Это можно показать простым вычислением. Напомним еще раз, что первый член дает тем больший вклад в среднюю относительную флуктуацию энергии

$$\sqrt{\frac{\overline{\varepsilon^2}}{\eta_0^2}},$$

чем меньше энергия η_0 , и что величина относительной флуктуации, обусловленной первым членом, не зависит от величины объема v , в котором находится излучение; я напоминаю это, чтобы показать, как глубоко отличаются фактические статистические свойства излучения от того, что мы должны ожидать от нашей современной теории, основанной на линейных однородных дифференциальных уравнениях.

7. Выше мы вычисляли флуктуации распределения энергии, чтобы получить представление о природе теплового излучения. Теперь мы вкратце покажем, как можно прийти к вполне аналогичным результатам, вычисляя флуктуации светового давления (а значит, и количества движения).

Пусть в полном пространстве, окруженном со всех сторон веществом с абсолютной температурой T , находится зеркало, свободно движущееся нормально к своей плоскости¹⁵. Если мы представим себе, что зеркало

.....

¹⁴ В указанном выше интерференционном рассмотрении мы получили бы, конечно, $(R/Nk) = 1$.

¹⁵ Движения зеркала, о которых здесь говорится, совершенно аналогичны так называемому броуновскому движению.

движется с некоторой скоростью с самого начала, то вследствие этого движения передняя сторона зеркала будет отражать больше излучения, чем задняя сторона; поэтому на переднюю сторону зеркала световое давление будет больше, чем на заднюю. Значит, на зеркало вследствие его движения относительно полости с излучением будет действовать сила, подобная силе трения, которая должна была бы постепенно уменьшать количество движения зеркала, если бы не существовало бы источника движения, в среднем точно компенсирующего потерю количества движения, обусловленную упомянутой силой трения. Следовательно, рассмотренным ранее беспорядочным флуктуациям энергии излучения соответствуют также беспорядочные флуктуации количества движения или действующих на зеркало со стороны излучения сил давления, которые должны привести зеркало в движение, даже если первоначально оно покоилось. Среднюю скорость зеркала можно теперь определить из соотношения между энтропией и вероятностью, а закон упомянутых сил трения — из закона излучения, предполагаемого известным. Вычисляя затем из этих двух результатов влияние флуктуаций давления, можно опять делать выводы относительно структуры излучения или, точнее говоря, относительно элементарных процессов отражения излучения от зеркала.

Обозначим через v скорость зеркала в момент времени t . Под действием упомянутой выше силы трения в следующий промежуток времени τ эта скорость уменьшается на $Pv\tau/m$, где m — масса зеркала, P — замедляющая сила, соответствующая единичной скорости зеркала. Обозначим, далее, символом Δ то изменение скорости зеркала за время τ , которое соответствует беспорядочным флуктуациям светового давления. Скорость зеркала к моменту времени $t + \tau$ будет равна

$$v - \frac{P\tau}{m} v + \Delta.$$

В качестве условия того, что в течение времени τ скорость v в среднем не изменяется, мы получаем

$$\overline{\left(v - \frac{P\tau}{m} v + \Delta\right)^2} = \overline{v^2},$$

или, опуская бесконечно малые величины и учитывая, что среднее значение $\overline{v\Delta}$, очевидно, обращается в нуль,

$$\overline{\Delta^2} = \frac{2P\tau}{m} \overline{v^2}.$$

Здесь $\overline{v^2}$ можно сразу заменить с помощью уравнения

$$\frac{mv^2}{2} = \frac{1}{2} \frac{RT}{N},$$

выводимого из соотношения между энтропией и вероятностью. Прежде чем указать значение константы трения P , мы уточним условия рассматриваемой задачи, сделав предположение, что зеркало идеально отражает излучение в определенном интервале частот (между ν и $\nu + d\nu$), но для излучения другой частоты оно абсолютно прозрачно. В результате вычислений, которые я для краткости изложения опускаю, на основе чисто электродинамического исследования мы получаем соотношение, справедливое для любого распределения излучения,

$$P = \frac{3}{2c} \left(\rho - \frac{1}{3} \nu \frac{d\rho}{d\nu} \right) d\nu f,$$

причем ρ снова означает плотность излучения при частоте ν , f — площадь зеркала. Подставляя найденные значения $\overline{\nu^2}$ и P , получаем

$$\frac{\overline{\Delta^2}}{\tau} = \frac{RT}{N} \frac{3}{c} \left(\rho - \frac{1}{3} \nu \frac{d\rho}{d\nu} \right) d\nu f.$$

Преобразуя это выражение с помощью формулы излучения Планка, находим

$$\frac{\overline{\Delta^2}}{\tau} = \frac{1}{c} \left(h\nu \rho + \frac{c^3}{8\pi} \frac{\rho^2}{\nu^2} \right) d\nu f.$$

Большое сходство этого соотношения с выведенной в предыдущем разделе формулой для квадрата флуктуаций энергии ($\overline{\epsilon^2}$) бросается в глаза¹⁶, и по поводу этого соотношения можно высказать совершенно аналогичные соображения. В соответствии с современной теорией, это выражение должно было бы сводиться опять ко второму члену (флуктуация вследствие интерференции). Если бы существовал один только первый член, то флуктуации светового давления полностью объяснялись бы предположением, что излучение состоит из движущихся независимо, мало протяженных комплексов с энергией $h\nu$. И в этом случае формула говорит, что, согласно формуле Планка, обе названные причины флуктуаций выглядят взаимно независимыми (аддитивность членов, составляющих квадрат флуктуаций).

8. Из обоих последних рассуждений, по-моему, неопровержимо вытекает, что излучение должно иметь другую структуру, чем мы теперь думаем. Хотя наша современная теория, как показывает превосходное согласие

¹⁶ Указанную формулу можно записать в виде (принимая при этом $R/Nk = 1$)

$$\overline{\epsilon^2} = \left(h\nu \rho + \frac{c^3 \rho^2}{8\pi \nu^2} \right) \nu d\nu.$$

теории и эксперимента в оптике, правильно дает единственные непосредственно наблюдаемые средние по времени значения, она с необходимостью приводит к законам о свойствах теплового излучения, несовместимым с опытом, как только мы будем основываться на соотношении между энтропией и вероятностью. Отклонение наблюдаемых на опыте значений от теоретических проявляется тем сильнее, чем больше ν и меньше ρ . При малых ρ временные флуктуации энергии излучения в некотором заданном пространстве или флуктуации силы давления излучения на некую плоскость намного больше, чем можно ожидать согласно нашей современной теории.

Мы видели, что закон излучения Планка можно понять на основе гипотезы, что энергия осциллятора, обладающего частотой ν , может существовать только в виде квантов величиной $h\nu$. Согласно сказанному выше, недостаточно предполагать, что излучение может *испускаться и поглощаться* только в виде квантов этой величины и что, следовательно, дело сводится к свойству излучающего или поглощающего вещества; рассуждения в разделах 6 и 7 показывают, что флуктуации пространственного распределения излучения, равно как и флуктуации светового давления, следуют так, как если бы излучение состояло из квантов указанной величины. Правда, все-таки нельзя утверждать, что квантовая теория является простым *следствием* закона излучения Планка и что другие интерпретации его невозможны. Но заведомо можно утверждать, что квантовая теория дает простейшую интерпретацию формулы Планка.

Необходимо подчеркнуть, что приведенные выше соображения в основном не потеряли бы своего значения и в том случае, если бы формула Планка оказалась неверной, так как с теорией световых квантов связана лишь та часть формулы Планка, которая достаточно подтверждена опытом (то, что из нее в пределе больших ν/T получается закон излучения Вина).

9. Экспериментальное изучение следствий теории световых квантов является, на мой взгляд, одной из важнейших задач, которые предстоит решить современной экспериментальной физике. Полученные до настоящего времени следствия можно подразделить на три группы.

а) Получаются опорные точки для определения энергии элементарных процессов, связанных с поглощением и, соответственно, испусканием излучения определенной частоты (правило Стокса; скорость катодных лучей, возбужденных светом или рентгеновскими лучами; катодная люминесценция и т. д.). Сюда относится также интересное применение Штарком теории световых квантов для объяснения своеобразного распределения энергии в спектральной линии, испускаемой каналовыми лучами¹⁷.

¹⁷ J. Stark. Phys. Zs., 1908, 9, 767.

Ход рассуждений при этом всегда такой: если некоторый элементарный процесс порождает другой процесс, то энергия последнего не больше, чем первого. Но если один из этих элементарных процессов является поглощением или испусканием света определенной частоты, то энергия его известна (равна $h\nu$).

Особый интерес представляет изучение исключений из закона Стокса. Для объяснения этих исключений необходимо предполагать, что световой квант испускается только после того, как соответствующий излучающий центр поглотит два кванта. Частота таких событий, а значит и интенсивность излучаемого света длины волны меньшей, чем у возбуждающего света, должна быть в этом случае при слабом облучении пропорциональной квадрату интенсивности возбуждающего света (в соответствии с законом действующих масс), в то время как по правилу Стокса при слабом облучении следовало бы ожидать пропорциональности первой степени интенсивности возбуждающего света.

б) Если при поглощении¹⁸ каждого светового кванта происходит некий элементарный акт, то число таких элементарных актов равно $E/h\nu$, где E — полная энергия и ν — частота поглощенного света.

Таким образом, если, например, при ионизации в газе поглощается свет с энергией E и частотой ν , то следует ожидать, что при этом будет ионизовано $E/Nh\nu$ грамм-молекул газа. Это соотношение лишь на первый взгляд предполагает знание N ; ведь если написать формулу Планка в виде

$$\rho = \alpha \nu^3 \frac{1}{e^{\frac{\beta \nu}{T}} - 1},$$

то число ионизованных грамм-молекул будет $E/R\beta\nu$.

Это соотношение, уже указанное в моей первой работе по этому вопросу¹⁹, оставалось, к сожалению, пока незамеченным.

в) Сказанное ниже, в разделе 5, ведет к модификации кинетической теории теплоемкости²⁰ и к определенным связям между оптическими и тепловыми свойствами тел.

10. По-видимому, трудно построить теорию, полностью объясняющую световые кванты так, как наша современная молекулярная механика в соединении с теорией Максвелла — Лоренца объясняет формулу излучения Джинса. Тот факт, что речь идет лишь о *модификации*

.....

¹⁸ Аналогичное рассмотрение можно, конечно, провести и в обратном направлении — для испускания света в элементарных процессах (например, при столкновениях ионов).

¹⁹ Ann. Phys., 1905, 17, 132, § 9 (Статья 7).

²⁰ A. Einstein. Ann. Phys., 1907, 22, 180 (Статья 11).

наших современных теорий, а не о полном *отказе* от них, вытекает уже из того, что закон Джинса в пределе (для малых ν/T), видимо, выполняется. Указание на то, каким образом можно осуществить эту модификацию, дает чрезвычайно важный, на мой взгляд, анализ размерностей, проделанный Джинсом несколько лет назад. Этот анализ — измененный в нескольких пунктах — я коротко воспроизвожу ниже.

Представим себе, что в замкнутом пространстве находятся идеальный газ, излучение и ионы, причем последние благодаря своему заряду обеспечивают обмен энергией между газом и излучением. Следует ожидать, что в теории излучения, связанной с рассмотрением этой системы, играют существенную роль и, значит, входят в искомое выражение для плотности излучения ρ следующие величины:

- а) средняя энергия η молекулы (с точностью до неназванного множителя, равного RT/N),
- б) скорость света c ,
- в) элементарный квант электричества e ,
- г) частота ν .

По размерности ρ , учитывая только размерности четырех перечисленных величин, можно теперь просто определить, какой вид должно иметь выражение для ρ . Подставляя вместо η значение RT/N , получаем

$$\rho = \frac{e^2}{c^4} \nu^3 \psi(\alpha),$$

где

$$\alpha = \frac{Re^2}{Nc} \frac{\nu}{T},$$

а ψ — неизвестная нам функция. Это соотношение содержит закон смещения Вина, сомневаться в котором, пожалуй, уже вряд ли возможно. Это надо понимать как подтверждение того, что, кроме перечисленных четырех величин, никакие другие размерные величины в законе излучения роли не играют.

Отсюда мы заключаем, что в выражении для ρ коэффициенты e^2/c^4 и (Re^2/Nc) с точностью до безразмерных числовых множителей, которые, естественно, анализ размерностей определить не в состоянии, должны равняться соответствующим коэффициентам в формуле излучения Планка (или Вина). Так как упомянутые неопределенные безразмерные числовые множители вряд ли существенно изменяют порядки величин, то можно положить²¹:

$$\frac{h}{c^3} = \frac{e^2}{c^4} \text{ и } \frac{h}{k} = \frac{R}{N} \frac{e^2}{c},$$

²¹ Формула Планка гласит: $\rho = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \frac{1}{\frac{h}{e^{\kappa T}} - 1}$.

следовательно,

$$h = \frac{\varepsilon^2}{c} \quad \text{и} \quad k = \frac{N}{R}.$$

Именно из второй пары этих уравнений Планк определил величину элементарного кванта материи или электричества. По поводу выражения для h следует отметить, что

$$h = 6 \cdot 10^{-27}$$

и

$$\frac{\varepsilon^2}{c} = 7 \cdot 10^{-30}.$$

Здесь не хватает целых трех порядков. Это, конечно, можно отнести на счет неизвестных безразмерных множителей.

Самое важное в этом выводе заключается в том, что он сводит квантовую постоянную света h к элементарному кванту электричества ε . Теперь надо вспомнить, что для электродинамики Максвелла — Лоренца элементарный квант ε является чуждым²². Для того чтобы сконструировать электрон, необходимо привлечь неэлектродинамические силы; обычно вводится жесткий остов, который должен препятствовать развалу электрона под влиянием взаимодействия между его электрическими массами. Но, на мой взгляд, из соотношения $h = \varepsilon^2/c$ вытекает, что та модификация теории, которая дает как следствие элементарный квант ε , будет также содержать в себе квантовую структуру излучения. Фундаментальное уравнение оптики

$$D(\varphi) \equiv \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial t^2} - \left(\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial z^2} \right) = 0$$

необходимо будет заменить таким уравнением, в которое входит в виде коэффициента также универсальная постоянная ε (вероятно, ее квадрат). Искомое уравнение (или система уравнений) должно быть однородным по размерности. При преобразовании Лоренца оно должно переходить в самое себя. Оно не может быть линейным и однородным. Оно должно — по крайней мере, если закон Джинса действительно выполняется в пределе малых v/T — переходить в пределе больших амплитуд в уравнение $D(\varphi) = 0$.

Мне еще не удалось найти удовлетворяющую этим условиям систему уравнений, о которой можно было бы сказать, что она пригодна для по-

²² Ср. Levi-Civita. Compt. Rend. 1907: «Sur le mouvement etc.»

строения элементарных электрических и световых квантов. Однако многообразие возможностей, по-видимому, не настолько велико, чтобы отпугнуть от этой задачи.

Дополнение

Из раздела 4 читатель легко может получить неправильное впечатление об отношении Планка к его собственной теории теплового излучения. Поэтому я считаю уместным заметить следующее.

В своей книге Планк много раз подчеркивает, что его теорию не следует понимать как нечто законченное и замкнутое. Например, в конце предисловия он говорит буквально следующее: «Мне хочется здесь особо подчеркнуть, что развитая в книге теория не претендует ни в какой мере на законченность, хотя, как мне кажется, она открывает целесообразный путь для изучения процессов излучения энергии с той же точки зрения, с какой рассматриваются молекулярные движения»²³.

Соответствующие противопоставления в моей статье следует понимать не как возражения, в собственном смысле этого слова, против теории Планка, но только как попытку более отчетливо, чем это делалось ранее, осознать и применить принцип связи энтропии и вероятности. Более отчетливое понимание этого принципа было необходимо потому, что без этого последующие рассуждения в статье, которые привели к выводу о молекулярной структуре излучения, оказались бы недостаточно обоснованными. Чтобы мое понимание принципа не выглядело специально придуманным для этого случая, я должен был показать, почему существовавшая формулировка этого принципа не вполне меня удовлетворяла.

Берн, январь 1909 г.

Поступила 23 января 1909 г.

²³ Из предисловия к 1-му изданию. — *Прим. ред.*

К СОВРЕМЕННОМУ СОСТОЯНИЮ ПРОБЛЕМЫ ИЗЛУЧЕНИЯ*

(Совместно с В. Ритцем)

Для разъяснения различий в мнениях, которые проявились в наших публикациях¹, мы заметим следующее.

В частном случае, когда электромагнитный процесс *ограничен в конечном объеме*, возможно представление процесса как в форме

$$f = f_1 = \frac{1}{4\pi} \int \frac{\varphi\left(x', y', z', t - \frac{r}{c}\right)}{r} dx' dy' dz',$$

так и в виде

$$f = f_2 = \frac{1}{4\pi} \int \frac{\varphi\left(x', y', z', t + \frac{r}{c}\right)}{r} dx' dy' dz',$$

а также в других формах.

В то время как Эйнштейн полагает, что можно ограничиться этим случаем, не ограничивая *существенно* общности рассмотрения, Ритц считает такое ограничение *принципиально* недопустимым. Если стать на его точку зрения, то опыт принуждает считать представление с помощью запаздывающих потенциалов единственно возможным, если придерживаться мнения, что необратимость процессов излучения заключена уже в основных законах. Ритц рассматривает ограничение в виде запаздывающих потенциалов как один из источников второго начала термодинамики, тогда как Эйнштейн считает, что необратимость покоится исключительно на вероятностных основах.

Цюрих, апрель 1909 г.

Поступила 13 апреля 1909 г.

* *Zum gegenwärtigen Stand des Strahlungsproblems.* (Mit W. Ritz.) Phys. Zs., 1909, 10, 323—324.

¹ W. Ritz. Phys. Zs., 1908, 9, 903; A. Einstein. Phys. Zs., 1909, 10, 185 (Статья 16).

О РАЗВИТИИ НАШИХ ВЗГЛЯДОВ НА СУЩНОСТЬ И СТРУКТУРУ ИЗЛУЧЕНИЯ*

Когда было найдено, что свет обнаруживает явления интерференции и дифракции, то едва ли уже могло возникнуть сомнение в том, что свет следует понимать как волновое движение. Так как свет мог распространяться и через пустоту, то приходилось предполагать, что и в этом случае существует нечто вроде особой материи, играющей роль носителя световых волн. Для понимания законов распространения света в весомах телах приходилось предполагать, что эта материя, которая была названа световым эфиром, заполняет и эти тела и что внутри них световой эфир также играет главную роль в распространении света. Существование такого светового эфира казалось неоспоримым. В вышедшем в 1902 г. превосходном учебнике физики Хвольсона¹, во Введении об эфире говорится: «Вероятность гипотезы о существовании этого агента почти граничит с достоверностью».

Но сегодня гипотезу эфира мы должны считать уже устаревшей. Очевидно даже, что существует обширная группа фактов в области излучения, показывающих, что свет обладает рядом фундаментальных свойств, которые можно понять с точки зрения теории истечения Ньютона намного лучше, чем с точки зрения волновой теории. Поэтому я считаю, что следующая фаза развития теоретической физики даст нам теорию света, которая будет в каком-то смысле слиянием волновой теории света с теорией истечения. Цель последующих рассуждений состоит в том, чтобы обосновать такое мнение и показать неизбежность глубокого изменения наших взглядов на сущность и структуру света.

.....

* *Über die Entwicklung unserer Anschauungen über das Wesen und die Konstitution der Strahlung.* Phys. Zs., 1909, 10, 817—825. См. также Dtsch. Phys. Ges. Verb., 1909, 11, 482—500. Доклад на 81-м собрании Общества немецких естествоиспытателей в Зальцбурге.

¹ О. Д. Х в о л ь с о н. Курс физики, т. 1. СПб., 1902. Введение.— *Прим. ред.*

Величайшим достижением теоретической оптики с момента возникновения волновой теории явилось гениальное открытие Максвелла, что свет можно понимать как электромагнитный процесс. Эта теория вместо механических величин, а именно скорости и деформации частей эфира, вводит в рассмотрение электромагнитные состояния эфира и вещества и сводит тем самым оптические проблемы к электромагнитным. Чем больше развивалась электромагнитная теория, тем дальше отступал на задний план вопрос, можно ли сводить электромагнитные явления к механическим, и тем сильнее укреплялась привычка считать понятия напряженностей электрического и магнитного полей, пространственной плотности электрического заряда и т. д. элементарными, не требующими механической интерпретации.

Благодаря электромагнитной теории основы теоретической оптики упростились, число произвольных гипотез уменьшилось. Старый вопрос о направлении колебаний поляризованного света стал беспредметным. Трудности с граничными условиями на границе двух сред исчезли из основ теории. Не требовалось больше выдвигать гипотезу о продольных световых волнах. Экспериментально открытое недавно световое давление, играющее столь важную роль в теории излучения, оказалось следствием теории. Я вовсе не пытаюсь дать здесь исчерпывающий обзор хорошо известных достижений, но хочу выделить то главное, в чем электромагнитная теория согласуется (или, лучше сказать, кажется согласующейся) с кинетической теорией.

В самом деле, согласно обеим теориям, световые волны образуют совокупность состояний гипотетической среды — эфира, присутствующего везде, даже когда излучения нет. Поэтому следовало предполагать, что движения этой среды должны влиять на оптические и электромагнитные явления. Попытки законов, описывающих это влияние, привели к изменению основных воззрений на природу излучения. Мы кратко рассмотрим, как это происходило.

Основной вопрос, который тогда напрашивался, был следующим: участвует ли световой эфир в движениях вещества полностью или же внутри движущегося вещества он движется не так, как само вещество, или, наконец, он вообще не принимает никакого участия в движении вещества, а остается всегда в покое. Чтобы решить этот вопрос, Физо поставил свой важный интерференционный опыт, основанный на следующем рассуждении. Допустим, что свет распространяется в каком-нибудь теле со скоростью V , если это тело покоится. В случае, если это тело при своем движении полностью увлекает эфир, то свет относительно тела будет распространяться точно так же, как если бы тело покоилось. Значит, скорость распространения относительно тела в этом случае тоже была бы равна V . Однако абсолютная скорость светового луча, т. е. скорость относительно

наблюдателя, не движущегося вместе с телом, была бы равна геометрической сумме V и скорости движения тела v . Если скорость света и скорость тела направлены одинаково, то скорость $V_{\text{абс}}$ будет равна просто сумме обеих скоростей, т. е.

$$V_{\text{абс}} = V + v.$$

Чтобы проверить это следствие гипотезы полностью увлекаемого светового эфира, Физо пропускал два когерентных световых пучка вдоль осей двух труб, заполненных водой, и затем заставлял эти пучки интерферировать. Когда он заставил воду течь вдоль труб, в направлении распространения света в одной трубе и в противоположном направлении — в другой, то наблюдался сдвиг интерференционных полос, из которого можно было определить влияние скорости тела на абсолютную скорость.

Как известно, оказалось, что ожидаемое влияние скорости тела существует, но оно всегда меньше, чем по гипотезе полного увлечения. Именно,

$$V_{\text{абс}} = V + \alpha v,$$

где α всегда меньше 1. Если пренебречь дисперсией,

$$\alpha = 1 - \frac{1}{n^2}.$$

Из этого опыта следовало, что полного увлечения эфира веществом не происходит и что, таким образом, всегда существует относительное движение эфира и вещества. Но тогда, заметив, что скорость нашей Земли в течение года изменяет свое направление по отношению к солнечной системе, можно было предположить, что в лабораториях эфир увлекается этим движением Земли не в большей степени, чем движением воды в опыте Физо. Значит, следовало заключить, что существует движение эфира относительно наших приборов, изменяющееся в течение суток и года, и следовало ожидать, что в оптических опытах эта относительная скорость эфира будет приводить к кажущейся анизотропии пространства, т. е. что оптические явления будут зависеть от ориентации приборов. Для обнаружения такой анизотропии были выполнены самые разнообразные опыты, но ожидаемая зависимость явлений от ориентации приборов так и не была найдена.

Это противоречие в значительной степени было устранено фундаментальной работой Г. А. Лоренца 1895 года. Лоренц показал, что, беря за основу покоящийся, не участвующий в движениях вещества эфир, без дополнительных гипотез можно прийти к теории, объясняющей почти все явления. В частности, объясняются результаты описанного выше опыта Физо, а также отрицательный результат упомянутых попыток установить движение Земли относительно эфира. И только с одним единственным опытом

теория Лоренца оказалась несовместимой, а именно с интерференционным опытом Майкельсона — Морли.

Лоренц показал, что, по его теории, отвлекаясь от членов, содержащих в виде множителя вторую или более высокую степень отношения скорости тела к скорости света, общее переносное движение приборов не влияет на ход лучей в оптических опытах. Но уже тогда был известен интерференционный опыт Майкельсона — Морли, показавший, что в одном частном случае отсутствовали и члены, содержащие квадрат отношения скорости тела к скорости света, хотя с точки зрения теории покоящегося эфира следовало ожидать, что они не исчезают. Чтобы этот опыт не противоречил теории, Лоренц и Фицджеральд выдвинули известную гипотезу; что все тела, а значит и те, которые соединяли детали экспериментальной установки Майкельсона и Морли, определенным образом изменяют свою форму, если они движутся относительно эфира.

Однако это положение вещей было в высшей степени неудовлетворительным. Единственной пригодной теорией, прозрачной в своих основах, была теория Лоренца. Она покоилась на предпосылке об абсолютно неподвижном эфире. Землю следовало считать движущейся относительно этого эфира. Но все опыты с целью обнаружить это относительное движение давали отрицательный результат, и потребовалась весьма своеобразная гипотеза, чтобы понять, почему это относительное движение не удается заметить.

Опыт Майкельсона настойчиво подсказывал предположение, что все явления по отношению к движущейся вместе с Землей системе координат и вообще относительно всякой неускоренной системы протекают по строго тождественным законам. Это предположение в дальнейшем мы будем называть кратко «принципом относительности». Прежде чем коснуться вопроса о том, можно ли придерживаться принципа относительности, мы кратко обсудим, что произойдет при этом с гипотезой эфира.

Если взять за основу гипотезу эфира, то опыт заставляет считать эфир неподвижным. Тогда принцип относительности утверждает, что все законы природы в системе координат K' , равномерно движущейся относительно эфира, должны совпадать с соответствующими законами в системе координат K , покоящейся относительно эфира. Но если это так, то мы с одинаковым правом можем считать, что эфир покоится как относительно K' , так и относительно K . Тогда вообще будет неестественно выделять одну из двух координатных систем K , K' , утверждая, что относительно нее эфир покоится. Отсюда следует, что удовлетворительную теорию можно получить, только отказываясь от гипотезы эфира. Тогда электромагнитные поля, составляющие свет, будут уже не состояниями гипотетической среды, но самостоятельными образованиями, которые испускаются источниками света, совсем как в теории истечения Ньютона. Как и в этой теории,

свободное от весомой материи пространство, не пронизываемое излучением, мы должны считать действительно пустым.

При поверхностном рассмотрении кажется, что теорию Лоренца невозможно привести в согласие с принципом относительности. В самом деле, когда луч света распространяется в пустоте, то, по теории Лоренца, в системе K , покоящейся относительно эфира, это происходит всегда с определенной скоростью c , независимой от движения излучающего тела. Мы назовем это положение принципом постоянства скорости света. По теореме сложения скоростей этот же луч в системе K' , совершающий равномерное и прямолинейное движение относительно эфира, уже не будет распространяться со скоростью c . Таким образом, законы распространения света в обеих координатных системах оказываются, по-видимому, разными, и отсюда, видимо, следовало бы сделать вывод, что принцип относительности противоречит законам распространения света.

Между тем теорема сложения скоростей покоится на произвольном предположении, что высказывания о времени, а также о форме движущихся тел имеют смысл, независимый от состояния движения применяемой системы координат. Однако было выяснено, что для определения времени и формы движущихся тел требуется ввести часы, покоящиеся в используемой системе координат. Поэтому эти понятия необходимо определять для каждой системы координат особо, и совсем не очевидно, что для двух движущихся относительно друг друга координатных систем K и K' эти определения приведут к одинаковым значениям времени t и t' отдельных событий; нельзя также заранее сказать, что всякое высказывание о форме тел, справедливое в системе координат K , будет верным для координатной системы K' , движущейся относительно K .

Отсюда следует, что уравнения преобразования, применявшиеся досих пор для перехода от данной координатной системы к другой, движущейся относительно первой равномерно, покоятся на произвольных предположениях. Если мы отбросим их, то окажется, что фундамент теории Лоренца, или, точнее говоря, принцип постоянства скорости света, можно согласовать с принципом относительности. Таким способом получают новые, однозначно определяемые этими двумя принципами уравнения преобразований координат, которые при соответствующем выборе начала отсчета координат и времени характеризуются тем, что они тождественно удовлетворяют уравнению

$$x^2 + y^2 + z^2 - c^2 t^2 = x'^2 + y'^2 + z'^2 - c^2 t'^2.$$

При этом c означает скорость света в пустоте, x, y, z, t и x', y', z', t' — пространственно-временные координаты в системах K и K' соответственно.

Этот путь ведет к так называемой теории относительности, из многочисленных следствий которой я хочу привести здесь только одно, которое

приводит к изменению основных понятий в области физики. Именно, оказывается, что инертная масса тела уменьшается на L/c^2 , когда оно излучает энергию L в виде света. Это можно показать следующим образом.

Рассмотрим неподвижное, свободно парящее тело, которое испускает одинаковые порции энергии в двух противоположных направлениях в форме излучения. При этом тело остается в покое. Если мы обозначим через E_0 энергию тела до испускания излучения, E_1 — энергию тела после испускания излучения, L — энергию испущенного излучения, то по принципу сохранения энергии имеем

$$E_0 = E_1 + L.$$

Рассмотрим теперь тело и испущенное им излучение с точки зрения системы координат, относительно которой тело движется со скоростью v . Тогда теория относительности позволяет вычислить энергию излучения в новой системе координат. Мы получаем для этой энергии значение

$$L' = L \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}.$$

Так как в новой системе координат закон сохранения энергии также должен выполняться, мы получаем, используя аналогичные обозначения

$$E'_0 = E'_1 + L \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}.$$

Составляя разность энергий и отбрасывая члены четвертого и более высокого порядка по v/c , находим

$$(E'_0 - E_0) = (E'_1 - E_1) + \frac{1}{2} \frac{L}{c^2} v^2.$$

Но $E'_0 - E_0$ — это не что иное, как кинетическая энергия тела до испускания света, а $E'_1 - E_1$ — кинетическая энергия тела после испускания света. Обозначая через M_0 и M_1 массу тела соответственно до и после излучения света и пренебрегая членами выше второго порядка, можно положить

$$\frac{1}{2} M_0 v^2 = \frac{1}{2} M_1 v^2 + \frac{1}{2} \frac{L}{c^2} v^2,$$

или

$$M_0 = M_1 + \frac{L}{c^2}.$$

Таким образом, инертная масса тела при испускании света уменьшается. Отданная энергия выступает как часть массы тела. Далее, отсюда можно заключить, что всякое увеличение или уменьшение энергии влечет за собой возрастание или уменьшение массы рассматриваемого тела. Энергия и масса оказываются такими же эквивалентными величинами, как теплота и механическая энергия.

Итак, теория относительности изменяет наши взгляды на природу света в том отношении, что свет выступает в ней не в связи с гипотетической средой, но как нечто существующее самостоятельно, подобное веществу. Далее, эта теория, как и корпускулярная теория света, отличается тем, что она признает перенос массы от излучающего тела к поглощающему. В нашем понимании структуры излучения, в частности в нашем представлении о распределении энергии в пространстве, содержащем излучение, теория относительности не изменила ничего. Однако я полагаю, что в этом аспекте проблемы мы стоим в самом начале пока еще необозримого, но, без сомнения, исключительно интересного пути. То, о чем я буду говорить далее, представляет большей частью только мое личное мнение или результат размышлений, еще не прошедших достаточной проверки. Если тем не менее я буду излагать здесь эти результаты, то не потому, что питаю чрезмерное доверие к своим собственным воззрениям, но потому, что надеюсь побудить кого-нибудь из читателей заняться рассматриваемыми вопросами.

Даже не углубляясь в какие-либо теоретические рассуждения, можно заметить, что наша теория света не в состоянии объяснить некоторые фундаментальные свойства световых явлений. Почему возникновение определенной фотохимической реакции зависит только от цвета, а не от интенсивности света? Почему коротковолновые лучи в общем химически более активны, чем длинноволновые? Почему скорость катодных лучей, возникающих при фотоэффекте, не зависит от интенсивности света? Почему требуются высокие температуры, а значит и более высокие энергии молекул, чтобы излучение, испускаемое телами, содержало коротковолновую часть?

На все эти вопросы волновая теория в ее теперешнем виде ответа не дает. И уже совсем непонятно, почему катодные лучи, образующиеся фотоэлектрическим путем или под действием рентгеновских лучей, обладают столь большой скоростью, не зависящей от интенсивности облучения. Появление таких больших количеств энергии в молекулярных объектах под действием источника, в котором энергия распределена с малой плотностью, которую мы должны предполагать согласно волновой теории света и рентгеновских лучей, побудило крупных физиков искать спасения в одной довольно неестественной гипотезе. Они предположили, что свет в этом процессе играет лишь роль спускового механизма, а появляющиеся

энергии молекул имеют радиоактивную природу. Так как эта гипотеза теперь уже почти отброшена, я не буду приводить аргументы против нее.

Основное свойство волновой теории, с которым связаны эти трудности, заключается, как мне кажется, в следующем. В то время как в молекулярно-кинетической теории для каждого процесса, в котором участвует лишь небольшое число элементарных частиц, например для каждого столкновения молекул, существует обратный процесс, в рамках волновой теории для элементарных процессов излучения это не так. Осциллирующий ион, согласно известной нам теории, создает расходящуюся сферическую волну. Обратный процесс, как *элементарный процесс*, не существует. Правда, сходящаяся сферическая волна математически возможна; но для ее приближенной реализации требуется огромное количество элементарных излучающих центров. Следовательно, элементарный процесс испускания света как таковой не является обратимым. Здесь, я думаю, наша волновая теория не соответствует действительности. Кажется, в этом пункте теория истечения Ньютона содержит больше истины, чем волновая теория света, так как, согласно теории истечения, энергия, сообщенная при испускании частице света, не рассеивается по бесконечному пространству, но сохраняется вплоть до того, как произойдет элементарный акт поглощения. Напомним о законах образования вторичных катодных лучей под действием рентгеновского излучения.

Когда первичные катодные лучи падают на металлическую пластину P_1 , они порождают рентгеновские лучи. Если последние падают на вторую металлическую пластину P_2 , они снова приводят к образованию катодных лучей, скорость которых по порядку величины такая же, как скорость первичных катодных лучей. Скорость вторичных катодных лучей не зависит, насколько мы сегодня знаем, ни от расстояния между пластинами P_1 и P_2 , ни от интенсивности первичных катодных лучей. Предположим, что это строго справедливо. Что произойдет, если мы уменьшим интенсивность первичных катодных лучей или величину пластины P_1 , на которую они падают, настолько, что попадание одного электрона первичных катодных лучей можно будет считать изолированным процессом? Если сказанное выше в самом деле правильно, то вследствие независимости скорости вторичных лучей от интенсивности первичных катодных лучей нам придется предположить, что в P_2 (вследствие попадания упомянутого электрона на P_1) либо не произойдет ничего, либо последует вторичное излучение электрона со скоростью того же порядка величины, что и скорость электрона, попавшего на P_1 . Другими словами, элементарный процесс излучения протекает, надо полагать, так, что он не приводит, как того требует волновая теория, к распределению и рассеянию энергии первичного электрона в распространяющейся во все стороны сферической волне. Напротив, по

крайней мере бóльшая часть этой энергии находится, видимо, в каком-нибудь месте пластины P_2 либо где-то еще. *Элементарный процесс излучения является, по-видимому, направленным.* Далее, создается впечатление, что процесс образования рентгеновского луча в P_1 и образование вторичного катодного луча в P_2 по существу являются взаимно обратными процессами.

Итак, структура излучения представляется иной, чем можно заключить из нашей волновой теории. Важные исходные идеи, относящиеся к этому вопросу, дала теория теплового излучения, прежде всего и в первую очередь та теория, начало которой положил Планк своей формулой излучения. Так как я не могу предполагать эту теорию общеизвестной, я хочу в краткой форме сообщить самые необходимые сведения о ней.

Внутри полости с температурой T находится излучение определенного, не зависящего от природы тела состава. В единице объема полости находится количество излучения ρdv , частота которого лежит между ν и $\nu + dv$. Задача заключается в том, чтобы найти ρ как функцию ν и T . Если в полости находится электрический резонатор с собственной частотой ν_0 и незначительным затуханием, то электромагнитная теория излучения позволяет вычислить среднюю по времени энергию \bar{E} резонатора как функцию $\rho(\nu_0)$. Благодаря этому задача сводится к определению \bar{E} как функции температуры. Но последняя задача, в свою очередь, сводится к следующей. Пусть в полости находится очень много N резонаторов с частотой ν_0 . Как зависит энтропия этой системы резонаторов от ее энергии?

Чтобы решить этот вопрос, Планк применяет общее соотношение между энтропией и вероятностью состояния, выведенное Больцманом в его исследованиях по теории газов. В общем случае

$$\text{Энтропия} = k \ln W,$$

где k — универсальная постоянная и W — *вероятность* рассматриваемого состояния. Эта вероятность измеряется числом комплексий, т. е. числом, которое указывает, каким количеством различных способов можно реализовать рассматриваемое состояние. В случае упомянутой выше постановки вопроса состояние системы резонаторов определяется ее полной энергией, так что интересующий нас вопрос гласит: сколько разных способов распределения энергии между N резонаторами при заданной полной энергии может существовать? Чтобы найти это число, Планк делит полную энергию на равные порции величиной ϵ . Комплексия определяется тем, что указывается, сколько порций ϵ приходится на каждый резонатор. Затем определяется количество таких распределений, дающих заданную полную энергию, и приравнивается W .

Затем из закона смещения Вина, выводимого термодинамическим путем, Планк заключает, что необходимо положить $\varepsilon = h\nu$, причем h означает число, не зависящее от ν . Таким способом он находит свою формулу излучения, подтверждаемую всеми выполненными до сих пор опытами,

$$\rho = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}.$$

Может показаться, что согласно этому выводу формулу излучения Планка можно рассматривать как следствие сегодняшней электромагнитной теории. Но это не так, в частности по следующей причине. Число распределений, о котором только что говорилось, можно было бы рассматривать как описание многообразия возможных распределений полной энергии между N резонаторами только в том случае, если всякое мыслимое распределение встречалось среди тех, которые были использованы при вычислении W по крайней мере с известным приближением. Для этого необходимо, чтобы для всех ν , которым соответствует заметная плотность энергии ρ , квант энергии ε был малым по сравнению со средней энергией резонатора \bar{E} . Однако простым вычислением мы находим, что отношение ε/\bar{E} для длины волны $0,5 \text{ мк}$ и абсолютной температуры $T = 1700^\circ$ не только не мало, но даже очень велико по сравнению с единицей. Оно имеет значение примерно $6,5 \cdot 10^7$. Таким образом, в данном числовом примере подсчет комплексий следует вести так, как если бы энергия резонатора могла либо иметь значение нуль, либо превышать его среднюю энергию в $6,5 \cdot 10^7$ раз или еще во много раз больше. Ясно, что, действуя этим способом, мы используем для вычисления энтропии только исчезающе малую часть распределений энергии, возможных с точки зрения основ теории. Следовательно, в соответствии с основами теории, число таких комплексий не выражает вероятность состояния в смысле Больцмана. Принять теорию Планка — это, по моему мнению, значит отвергнуть сами основы теории излучения.

То, что наши теперешние основы теории излучения должны быть отброшены, я уже пытался показать ранее. Во всяком случае нечего и думать о том, чтобы отвергать теорию Планка по той причине, что она не соответствует этим основам. Теория Планка привела к определению элементарных квантов, блестяще подтвержденному новейшими измерениями этих величин на основе счета α -частиц. Для элементарного кванта электричества Резерфорд и Гейгер получили в среднем значение $4,65 \cdot 10^{-10}$, Регенер — $4,79 \cdot 10^{-10}$, тогда как Планк с помощью своей теории излучения получил из постоянной, входящей в формулу излучения, промежуточное значение $4,69 \cdot 10^{-10}$.

Теория Планка ведет к следующему предположению. Если излучающий резонатор в самом деле может иметь только значения энергии, кратные $h\nu$, то напрашивается предположение, что излучение испускается и поглощается вообще только квантами с такой энергией. На основе этой гипотезы — гипотезы световых квантов — можно ответить на поставленные выше вопросы о поглощении и излучении света. Насколько хватает наших знаний, подтверждаются также и количественные следствия, выводимые из гипотезы световых квантов. Теперь возникает следующий вопрос. Разве нельзя представить себе, что хотя сама формула излучения Планка правильна, вывод ее может быть основан на предположениях, не менее чудовищных, чем теория Планка? Разве нельзя заменить гипотезу световых квантов другим предположением, которое могло бы также удовлетворять всем известным явлениям? Если необходимо изменить элементы теории, то можно ли сохранить хотя бы уравнения распространения света и только элементарные процессы испускания и поглощения понимать иначе, чем теперь?

Чтобы прояснить этот вопрос, мы попытаемся пройти в обратном направлении тот путь, который прошел Планк в его теории излучения. Мы будем считать формулу излучения Планка правильной и спросим, можно ли сделать из нее какие-нибудь выводы о структуре излучения. Из двух вариантов, которые я рассмотрел с этой целью, я в сжатом виде изложу здесь только один, который благодаря своей наглядности кажется мне особенно убедительным.

Пусть в некоторой полости находится идеальный газ, а также пластинка из твердого вещества, могущая свободно двигаться только перпендикулярно своей плоскости. Вследствие хаотичности столкновений между молекулами газа и пластинкой последняя придет в движение, причем так, что ее средняя кинетическая энергия будет равна одной трети средней кинетической энергии одноатомной молекулы газа. Это — следствие статистической механики. Предположим теперь, что кроме газа, который можно представлять себе в виде небольшого числа молекул, в полости находится излучение, а именно так называемое тепловое излучение с такой же температурой, как и газ. Это может быть только в том случае, если стенки полости обладают определенной температурой T , непрозрачны для излучения и не везде идеально отражают излучение внутрь полости. Далее, мы предположим временно, что наша пластинка идеально отражает с обеих сторон. При таком положении вещей на пластинку будет действовать не только газ, но и излучение, которое будет оказывать давление на обе стороны пластинки. Если пластинка покоится, то силы излучения, действующие на обе стороны, равны друг другу. Но если пластинка движется, то от поверхности, обращенной в сторону направления движения (передней поверхности), будет отражаться больше излучения, чем от

тыльной ее стороны. Значит, сила давления, действующая на переднюю поверхность, больше, чем сила давления на заднюю поверхность. Следовательно, возникает результирующая сила, противодействующая движению пластинки и растущая с ее скоростью. Мы будем называть эту результирующую кратко «трением излучения».

Если теперь предположить, что мы тем самым учитываем полностью механическое воздействие излучения на пластинку, мы приходим к следующему представлению. Вследствие столкновений с молекулами газа пластинка приобретает через случайные промежутки времени случайно направленный импульс. Скорость пластинки между двумя такими столкновениями убывает вследствие трения излучения, причем кинетическая энергия пластинки превращается в энергию излучения. В результате энергии газовой молекулы будет превращаться благодаря пластинке в энергию излучения до тех пор, пока вся наличная энергия не перейдет в энергию излучения. Следовательно, температурного равновесия между газом и излучением не существует.

Это рассуждение ошибочно потому, что силы давления, действующие на пластинку со стороны излучения, как и силы газового давления, нельзя считать постоянными во времени и свободными от флуктуаций. Чтобы обеспечить тепловое равновесие, флуктуация сил светового давления должна быть такой, чтобы в среднем компенсировались потери скорости пластинки вследствие трения излучения, причем средняя кинетическая энергия пластинки должна быть равна одной трети средней кинетической энергии молекулы одноатомного газа. Если закон излучения известен, то можно вычислить трение излучения, а из него — среднюю величину импульса, который должна получать пластинка вследствие флуктуаций светового давления, чтобы могло существовать статистическое равновесие.

Наше рассмотрение станет еще интереснее, если мы выберем пластинку такой, чтобы она идеально отражала излучение только в интервале частот $d\nu$, а излучение другой частоты пропускала без поглощения; тогда мы получим величину флуктуации светового давления в интервале частот $d\nu$. Для этого случая я приведу теперь только результат вычисления. Обозначая через Δ импульс, передаваемый пластинке за время τ вследствие случайных флуктуаций светового давления, мы получаем для среднего квадрата Δ выражение

$$\overline{\Delta^2} = \frac{1}{c} \left[h\nu + \frac{c^3 \rho^2}{8\pi\nu^2} \right] d\nu \tau.$$

Прежде всего обращает на себя внимание простота этого выражения; не может быть другой согласующейся в пределах экспериментальных ошибок формулы излучения, которая давала бы такое же простое выражение для статистических свойств светового давления, какое дает формула Планка.

Для интерпретации заметим сначала, что выражение для среднего квадрата флуктуаций составлено из двух членов. Таким образом, получается, как будто существуют две взаимно независимые разные причины для флуктуаций светового давления. Из того, что $\overline{\Delta^2}$ пропорционален f , заключаем, что для соседних частей пластинки, линейные размеры которой велики по сравнению с длиной волны отражаемой частоты, флуктуации давления являются взаимно независимыми событиями.

Волновая теория дает объяснение только второму члену выражения, найденного для $\overline{\Delta^2}$. Дело в том, что, согласно волновой теории, световые пучки с мало отличающимся направлением, мало отличающимися частотами и состояниями поляризации, должны интерферировать между собой. Интерференция, происходящая самым неупорядоченным образом, должна приводить к флуктуации светового давления. То, что выражение для флуктуации должно иметь вид второго члена нашей формулы, можно показать простым рассмотрением из соображений размерности. Видно, что волновая структура излучения действительно обеспечивает существование соответствующих ей флуктуаций светового давления.

Но как же объяснить первый член формулы? Пренебрегать им ни в коем случае нельзя, ведь в области применимости так называемого закона излучения Вина он и является главным. Например, при $\lambda = 0,5 \text{ мк}$ и $T = 1700^\circ$ этот член примерно в $6,5 \cdot 10^7$ раз больше второго. Если бы излучение состояло из очень мало протяженных комплексов с энергией $h\nu$, которые движутся независимо друг от друга в пространстве и независимо отражаются (картина, весьма грубо представляющая гипотезу световых квантов), то вследствие флуктуаций светового давления на нашу пластинку передавались бы такие импульсы, которые изображаются одним только первым членом нашей формулы.

Таким образом, из приведенной выше формулы, являющейся, со своей стороны, следствием формулы излучения Планка, надлежит, по моему мнению, сделать следующий вывод. *Кроме пространственных неравномерностей в распределении количества движения излучения, вытекающих из волновой теории, существуют еще и другие неравномерности, которые при малой плотности энергии излучения намного превосходят неравномерности, упомянутые первыми.* Я добавлю, что при рассмотрении пространственного распределения энергии получаются результаты, совершенно аналогичные тем, которые были найдены при рассмотрении пространственного распределения количества движения.

Насколько мне известно, еще не удалось построить математическую теорию излучения, описывающую как волновую структуру, так и структуру, следующую из первого члена нашей формулы (квантовую структуру). Трудность заключается главным образом в том, что флуктуационные свой-

ства излучения, выражаемые указанной формулой, дают слишком мало формального материала для построения теории. Представим себе, что явления интерференции и дифракции не были бы еще известны, но мы знали бы, что средняя величина беспорядочных флуктуаций светового давления выражается вторым членом нашего уравнения, причем через ν обозначался бы параметр неизвестного смысла, определяющий цвет. У кого хватило бы воображения построить на этой основе волновую теорию света?

Все же мне кажется пока наиболее естественным, что появление электромагнитных полей света должно быть связано с особыми точками так же, как появление электростатических полей — с электронной теорией. Не исключено, что в такой теории всю энергию электромагнитного поля можно будет считать локализованной в этих особых точках, совсем как в старой теории дальнего действия. Я представляю себе каждую такую особую точку окруженной силовым полем, которое в основном имеет характер плоской волны с амплитудой, уменьшающейся с удалением от особой точки. Если большое число таких особых точек находится на расстояниях, малых по сравнению с размерами силового поля одной особой точки, то силовые поля будут перекрываться и в целом дадут волновое силовое поле, быть может, очень мало отличающееся от волнового поля в смысле современной электромагнитной теории света. Вряд ли стоит подчеркивать, что до тех пор, пока такая картина не приведет к точной теории, ей не следует придавать особого значения. Я хотел только показать с ее помощью, что нельзя считать несовместимыми обе структуры (волновая и квантовая), которыми одновременно должно обладать излучение в соответствии с формулой Планка.

Поступила 14 октября 1909 г.

Замечание в дискуссии

Эйнштейн. Интерференционные явления, вероятно, не так трудно было бы включить в квантовую теорию по следующей причине: нельзя предполагать, что излучение состоит из невзаимодействующих квантов; это не позволило бы объяснить явления интерференции. Я представляю себе квант как особую точку, окруженную сильным векторным полем. Из большого числа квантов можно построить векторное поле, мало отличающееся от того поля, которое мы принимаем для света. Я могу представить себе, что при попадании лучей на граничную поверхность благодаря взаимодействию с ней происходит разделение квантов, например по фазе результирующего поля, при котором кванты достигают поверхности раздела. Уравнения результирующего поля должны мало отличаться от уравнений существующей теории. Я не считаю, что мы должны существенно

менять взгляды на явления интерференции по сравнению с теми, которых придерживаются.

Я хочу сравнить положение с процессом молекуляризации носителей электрического поля. Поле, порождаемое атомизированными электрическими частичками, не очень существенно отличается от поля в прежнем понимании, и не исключено, что в теории излучения произойдет нечто подобное. Я не вижу принципиальных затруднений в явлениях интерференции.

В этом первом своем публичном выступлении Эйнштейн дал поразительный по пророческой глубине анализ связи между статистикой, теорией относительности и квантовой теорией. Русский перевод статьи опубликован в серии «Новые идеи в физике», сборник V («Природа света»), под ред. И. И. Боргмана. СПб., изд-во «Образование», 1912.

ОБ ОДНОЙ ТЕОРЕМЕ ТЕОРИИ ВЕРОЯТНОСТЕЙ И ЕЕ ПРИМЕНЕНИИ В ТЕОРИИ ИЗЛУЧЕНИЯ*

(Совместно с Л. Хопфом)

§ 1. Исходная физическая проблема

При вычислении различных величин, связанных с излучением, например силы, действующей на резонатор, напряженности электрического или магнитного поля в теории теплового излучения, все они аналитически выражаются рядами Фурье общего вида

$$\sum_n \left(A_n \sin 2\pi n \frac{t}{T} + B_n \cos 2\pi n \frac{t}{T} \right). \quad (*)$$

При этом задача рассматривается только для одной фиксированной точки, что, однако, несущественно для последующего; t означает время, T — очень большой промежуток времени, для которого ряд сходится. При вычислении средних значений — а только они вообще и встречаются в теории излучения — отдельные коэффициенты A_n, B_n считаются независимыми, причем предполагается, что каждый коэффициент независимо от численных значений других коэффициентов подчиняется закону гауссовского распределения, так что вероятность¹ dW комбинации значений A_n, B_n можно представить просто как произведение вероятностей отдель-

* *Über einen Satz der Wahrscheinlichkeitsrechnung und seine Anwendung an die Strahlungstheorie.* (Mit L. Hopf.) Ann. Phys., 1910, 33, 1096—1104.

¹ «Вероятность коэффициента» следует понимать, очевидно, таким образом. Представим себе, что напряженность электрического поля разлагается в ряды Фурье для очень многих моментов времени. Доля разложений, в которых данный коэффициент лежит в некоторой определенной области значений, и есть вероятность этой области значений рассматриваемого коэффициента.

ных коэффициентов

$$dW = W_{A_1} W_{A_2} \dots W_{B_1} W_{B_2} \dots dA_1 \dots dB_1 \dots \quad (1)$$

Поскольку учение об излучении в том виде, в каком оно является точным следствием общепризнанных основ теории электричества и статистической механики, ведет, как известно, к непримиримым противоречиям с опытом, возникает соблазн отвергнуть это простое предположение о независимости и возложить на него вину за неудачи теории излучения.

Однако ниже будет показано, что такой выход из положения невозможен и что, напротив, физическая проблема сводится к чисто математической задаче, решением которой является статистический закон (1).

В самом деле, если мы рассмотрим приходящее с определенного направления² излучение, то последнее, конечно, существенно более упорядоченно, чем существующее в данном месте излучение. Но излучение с определенным направлением можно всегда представить себе как приходящее из очень большого числа центров испускания, т. е. излучающую поверхность можно разложить еще на очень большое число независимо излучающих поверхностных элементов. В самом деле, расстояние до этой поверхности от рассматриваемой точки может быть сколь угодно велико, а значит, не ограничены и размеры этих элементов. Для этих элементарных излучений, исходящих из отдельных элементов поверхности, мы снова применим принцип наибольшего упорядочения и предположим, что все эти элементарные излучения имеют одинаковую форму и различаются только временной фазой. На языке математики это означает: коэффициенты рядов Фурье, изображающих излучение отдельных элементов поверхности, для всех элементов поверхности пусть будут одинаковые, и только начало отсчета времени для разных элементов — разное. Если мы сумеем на основе этих принципов упорядочения вывести соотношение (1), то оно будет выполняться а fortiori и в случае отказа от наших принципов упорядочения. Обозначая индексом s отдельный элемент поверхности, мы запишем испускаемое этим элементом излучение в виде

$$\sum_n a_n \sin 2\pi n \frac{t - t_s}{T}.$$

Следовательно, полное рассматриваемое нами излучение представляется двойными суммами

$$\sum_s \sum_n a_n \left(\sin 2\pi n \frac{t}{T} \cos 2\pi n \frac{t_s}{T} - \cos 2\pi n \frac{t}{T} \sin 2\pi n \frac{t_s}{T} \right). \quad (2)$$

² Точнее: «соответствующее определенному элементу телесного угла $d\Omega$ ».

Сравнивая выражения (2) и (*), получаем

$$A_n = a_n \sum_s \cos 2\pi n \frac{t_s}{T},$$

$$B_n = a_n \sum_s \sin 2\pi n \frac{t_s}{T}. \quad (3)$$

Здесь n — очень большое число, t_s может принимать любое значение от 0 до T , так что отдельные слагаемые

$$\cos 2\pi n \frac{t_s}{T} \text{ и } \sin 2\pi n \frac{t_s}{T}$$

случайно распределены в интервале от $+1$ до -1 и с равной вероятностью могут быть как положительными, так и отрицательными. Если мы сумеем доказать, что для комбинации сумм таких величин соотношение (1) вообще выполняется, то тем самым будет доказана невозможность обнаружить какой-либо принцип упорядочения в излучении, распространяющемся в пустом пространстве.

§ 2. Общая математическая формулировка проблемы

Итак, поставим следующую математическую задачу. Дано очень большое число элементов, числовые значения которых α (например, t_s) подчиняются известному статистическому закону. От каждого из этих числовых значений берутся некоторые функции $f_1(\alpha)$, $f_2(\alpha)$, ... (например, $\sin 2\pi n \frac{t_s}{T}$ и $\cos 2\pi n \frac{t_s}{T}$). Эти функции мы подчиним еще одному условию. Именно, из вероятности, что одна из величин α лежит между α и $\alpha + d\alpha$, получается статистический закон для f ; вероятность $\varphi(f) df$ того, что f имеет числовое значение между f и $f + df$, всегда пусть будет таковой, что среднее значение

$$\bar{f} = \int_{-\infty}^{+\infty} f\varphi(f) df = 0.$$

(Легко видеть, что наши функции — синус и косинус — действительно удовлетворяют этому условию; ибо если все значения t_s между 0 и T равновероятны, то средние значения $\sin 2\pi n \frac{t_s}{T}$ и $\cos 2\pi n \frac{t_s}{T}$ обращаются в нуль.)

Объединим теперь (очень большое) число Z таких элементов α в одну систему. Этой системе соответствуют суммы

$$\sum_{(Z)} f_1(\alpha), \quad \sum_{(Z)} f_2(\alpha), \dots$$

(соответственно коэффициенты A_n/a_n , B_n/a_n). Поставим задачу определить статистический закон, которому подчиняется совокупность этих сумм.

Сначала мы поясним один принципиальный момент.

Статистический закон, которому подчиняются сами суммы Σ , совершенно не будет зависеть от числа элементов Z . В этом можно легко убедиться в простом частном случае, когда функции могут принимать только значения $+1$ и -1 . Тогда очевидно:

$$\sum_{(Z+1)} = \sum_{(Z)} \pm 1$$

и

$$\overline{\sum_{(Z+1)}^2} = \overline{\sum_{(Z)}^2} + 1.$$

Таким образом, средний квадрат суммы растет пропорционально числу элементов. Значит, если мы хотим найти статистический закон, независимый от Z , то надо рассматривать не Σ , но величины

$$S = \frac{\Sigma}{\sqrt{Z}},$$

поскольку отношение $\overline{\Sigma^2}/Z$ остается постоянным.

§ 3. Статистический закон для отдельных S

Прежде чем исследовать совокупность всех величин

$$S^{(n)} = \frac{\sum_{(Z)} f_n(\alpha)}{\sqrt{Z}},$$

найдем вероятностный закон для отдельной такой величины.

Рассмотрим множество N сумм определенного выше типа. Каждому набору принадлежит некоторое числовое значение S . Вследствие статистического распределения α , эти величины удовлетворяют определенному вероятностному закону, так что число систем, для которых значения S лежат между S и $S + dS$, равно

$$dN = F(S) dS. \quad (4)$$

Если теперь к системам, состоящим из Z элементов, мы добавим еще по одному элементу, т. е. перейдем от $S_{(Z)}$ к $S_{(Z+1)}$, то отдельные члены нашего множества изменят свои значения и попадут в другой интервал dS . Если же, несмотря на это, окажется возможным получить независимый от Z статистический закон, то при этом переходе число dN не изменится. Таким образом, в данную (в нашем простейшем случае одномерную) область dS должно входить столько же систем, сколько выходит из нее. Обозначая через Φ количество систем, проходящих при переходе от Z к $Z + 1$ через определенное числовое значение S_0 как по величине, так и по направлению, мы имеем

$$\begin{aligned} \text{следовательно,} \quad \operatorname{div} \Phi &= 0, \\ \frac{d\Phi}{dS} &= 0; \end{aligned} \tag{5}$$

далее, поскольку Φ для $S = \infty$ должно во всяком случае быть нулем,

$$\Phi = 0. \tag{6}$$

Теперь имеем

$$S_{(Z+1)} = \frac{\sum_{(Z+1)} f(\alpha)}{\sqrt{Z+1}} = S_{(Z)} \sqrt{\frac{Z}{Z+1}} + \frac{f(\alpha)}{\sqrt{Z+1}}$$

или, так как Z — очень большое число,

$$S_{(Z+1)} = S_{(Z)} - \frac{S_{(Z)}}{2Z} + \frac{f(\alpha)}{\sqrt{Z}}. \tag{7}$$

Итак, число Φ складывается из двух частей, одна из которых (Φ_1) возникает из слагаемого $-S/2Z$ и вторая (Φ_2) соответствует $f(\alpha)/\sqrt{Z}$.

Первая часть (Φ_1) содержит все те значения S , которые находились от S_0 на положительном расстоянии $\leq S_0/2Z$; эти члены проходят значение S_0 в отрицательном направлении. Поскольку $S_0/2Z$ — очень малое число, количество этих членов с точностью до бесконечно малых величин высшего порядка равно

$$\Phi_1 = -\frac{S_0}{2Z} F(S_0). \tag{8}$$

Вторая часть (Φ_2) складывается из величин, находящихся на любом положительном и отрицательном расстоянии Δ от S_0 , причем эти величины положительны или отрицательны, в зависимости от положительного или отрицательного знака Δ . На расстоянии Δ число систем dN равно

$$F(S_0 + \Delta) dS = F(S_0 + \Delta) d\Delta,$$

или, так как существенны только малые значения Δ ,

$$\left[F(S_0) + \Delta \left(\frac{dF}{d\Delta} \right)_{S_0} \right] d\Delta.$$

Из этого числа пересекают значение S_0 в положительном направлении те величины, которые, находясь на отрицательном расстоянии Δ , имеют такое большое значение $f(\alpha)$, что

$$\frac{f(\alpha)}{\sqrt{Z}} \geq |\Delta|,$$

т. е.

$$\int_{-\Delta\sqrt{Z}}^{+\infty} \varphi(f) df$$

величин. Аналогично, в отрицательном направлении проходит

$$\int_{-\infty}^{-\Delta\sqrt{Z}} \varphi(f) df$$

величин. Таким образом, имеем

$$\begin{aligned} \Phi_2 = & \int_{-\infty}^0 d\Delta \left\{ F(S_0) + \Delta \left(\frac{dF}{d\Delta} \right)_{S_0} \right\} \int_{-\Delta\sqrt{Z}}^{+\infty} \varphi(f) df - \\ & - \int_0^{\infty} d\Delta \left\{ F(S_0) + \Delta \left(\frac{dF}{d\Delta} \right)_{S_0} \right\} \int_{-\infty}^{-\Delta\sqrt{Z}} \varphi(f) df. \end{aligned}$$

Интегрируя по частям, получаем

$$\begin{aligned} \Phi_2 = & - \int_{-\infty}^0 d\Delta \left\{ \Delta F(S_0) + \frac{\Delta^2}{2} \left(\frac{dF}{d\Delta} \right)_{S_0} \right\} \varphi(-\Delta\sqrt{Z}) \sqrt{Z} - \\ & - \int_0^{\infty} d\Delta \left\{ \Delta F(S_0) + \frac{\Delta^2}{2} \left(\frac{dF}{d\Delta} \right)_{S_0} \right\} \varphi(-\Delta\sqrt{Z}) \sqrt{Z}. \end{aligned}$$

Теперь, поскольку по предположению

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f\varphi(f) df = 0,$$

это выражение (если ввести в качестве переменной $\Delta \sqrt{Z} = f$) принимает вид

$$\Phi_2 = -\frac{1}{2Z} \left(\frac{dF}{d\Delta} \right)_{S_0} \int_{-\infty}^{+\infty} f^2 \varphi(f) df = -\frac{1}{2Z} \left(\frac{dF}{d\Delta} \right)_{S_0} \overline{f^2}. \quad (9)$$

Подставляя выражения для Φ_1 и Φ_2 , определяемые равенствами (8) и (9), в (6), получаем дифференциальное уравнение

$$SF + \overline{f^2} \frac{dF}{dS} = 0,$$

решение которого соответствует гауссовскому закону ошибок:

$$F = \text{const } e^{-\frac{S^2}{2\overline{f^2}}}. \quad (10)$$

§ 4. Статистический закон комбинации всех $S^{(n)}$

Обобщим теперь одномерный случай, рассмотренный в предшествующем параграфе, на произвольное число измерений. На этот раз мы рассмотрим комбинацию из многих величин $S^{(n)}$. Предположим, что число систем в бесконечно малой области $dS^{(1)}dS^{(2)}\dots$ равно

$$dN = F(S^{(1)}, S^{(2)}, \dots) dS^{(1)}dS^{(2)} \dots \quad (11)$$

Потребовав, чтобы dN не изменилось при переходе от $S_{(Z)}^{(n)}$ к $S_{(Z+1)}^{(n)}$, мы снова получим дифференциальное уравнение (5)

$$\text{div } \Phi = 0.$$

Теперь величина Φ имеет в каждом направлении $S^{(1)}, S^{(2)}, \dots$ составляющие, которые мы будем обозначать $\Phi^{(1)}, \Phi^{(2)}, \dots$. Таким образом, уравнение (5) принимает вид

$$\sum_n \frac{\partial \Phi^{(n)}}{\partial S^{(n)}} = 0.$$

Как и прежде, $S_{(Z)}^{(n)}$ и $S_{(Z+1)}^{(n)}$ связаны уравнением (7); поэтому для вычисления отдельных $\Phi^{(n)}$ полностью применимы рассуждения предыдущего параграфа. Следовательно, имеем

$$\Phi^{(n)} = S^{(n)} F + \overline{f_n^2} \frac{\partial F}{\partial S^{(n)}}.$$

Последнее выражение можно упростить еще, предполагая все $\overline{f_n^2}$ равными. Это становится очевидным, если мы умножим отдельные функции f_n на соответствующие постоянные. (В нашем частном случае синуса и косинуса наше упрощающее предположение выполняется само собой.)

Таким образом, мы получаем, наконец, для функции F дифференциальное уравнение

$$\sum_n \frac{\partial}{\partial S^{(n)}} \left(S^{(n)} F + \overline{f^2} \frac{\partial F}{\partial S^{(n)}} \right) = 0. \quad (12)$$

К решению этого дифференциального уравнения мы приходим, рассматривая интеграл по всему пространству:

$$\begin{aligned} \int \frac{1}{F} \sum_0^{n_1} \left\{ \left(S^{(n)} F + \overline{f^2} \frac{\partial F}{\partial S^{(n)}} \right)^2 \right\} dS^{(1)} \dots dS^{(n)} = \\ = \int \sum_0^{n_1} \left\{ \left(S^{(n)} F + \overline{f^2} \frac{\partial F}{\partial S^{(n)}} \right) \left(S^{(n)} + \overline{f^2} \frac{\partial \ln F}{\partial S^{(n)}} \right) \right\} dS^{(1)} \dots dS^{(n)}. \end{aligned} \quad (13)$$

Но теперь мы имеем

$$\begin{aligned} \int \sum_0^{n_1} \left\{ \left(S^{(n)} F + \overline{f^2} \frac{\partial F}{\partial S^{(n)}} \right) S^{(n)} \right\} dS^{(1)} \dots dS^{(n)} = \\ = \int \left(F \sum_0^{n_1} S^{(n)2} + \overline{f^2} \sum_0^{n_1} S^{(n)} \frac{\partial F}{\partial S^{(n)}} \right) dS^{(1)} \dots dS^{(n)}, \end{aligned}$$

или, интегрируя второе слагаемое по частям и учитывая, что на бесконечности $F = 0$, последний интеграл можем записать в виде

$$\int F \left(\sum_0^{n_1} S^{(n)2} - \overline{f^2} n_1 \right) dS^{(1)} \dots dS^{(n)}.$$

Но это выражение обращается в нуль, так как

$$\int F S^{(n)2} dS^{(1)} \dots dS^{(n)}$$

есть не что иное, как выведенное в последнем параграфе среднее значение $\overline{S^{(n)2}}$, если рассматривается только одна-единственная величина S ; для нее из уравнения (10) следует

$$\overline{S^2} = \overline{f^2}.$$

С другой стороны, интегрируя по частям, находим

$$\int \sum \left\{ \left(S^{(n)} F + \bar{f}^2 \frac{\partial F}{\partial S^{(n)}} \right) \bar{f}^2 \frac{\partial \ln F}{\partial S^{(n)}} \right\} dS^{(1)} \dots dS^{(n)} = \\ = \int \bar{f}^2 \ln F \sum \left\{ \frac{\partial}{\partial S^{(n)}} \left(S^{(n)} F + \bar{f}^2 \frac{\partial F}{\partial S^{(n)}} \right) \right\} dS^{(1)} \dots dS^{(n)},$$

что, в соответствии с уравнением (12), также обращается в нуль.

Тем самым доказано, что интеграл (13) равен нулю; но вследствие того, что подынтегральное выражение имеет квадратичный характер, это возможно только в том случае, если для каждого n всюду выполняется уравнение

$$S^{(n)} F + \bar{f}^2 \frac{\partial F}{\partial S^{(n)}} = 0. \quad (14)$$

Таким образом, мы получили для F статистический закон, относительно каждой величины $S^{(n)}$ совпадающий с гауссовским законом ошибок

$$F = \text{const } e^{-\frac{S^{(1)2}}{2\bar{f}^2}} e^{-\frac{S^{(2)2}}{2\bar{f}^2}}. \quad (15)$$

Следовательно, вероятность некоторой комбинации значений $S^{(n)}$ выражается просто как произведение вероятностей отдельных $S^{(n)}$.

Ясно, что если уравнение (15) выполняется для величин $S^{(1)}, S^{(2)}, \dots$, то оно будет выполняться и для комбинации величин

$$S^{(n')} = a_n S^{(n)}.$$

В этом случае вместо \bar{f}^2 в показатель войдут величины $a_n^2 \bar{f}^2$. Но коэффициенты A_n, B_n нашей физической задачи имеют вид $S^{(n)'}$; именно, мы должны положить

$$S^{(n)} = \frac{A_n}{a_n \sqrt{Z}},$$

и, следовательно,

$$a_n = a_n \sqrt{Z}.$$

Тем самым доказана также справедливость соотношения (1) и невозможность вывести теоретико-вероятностное соотношение между коэффициентами рядов Фурье, изображающих тепловое излучение.

Поступила 29 августа 1910 г.

СТАТИСТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ДВИЖЕНИЯ РЕЗОНАТОРА В ПОЛЕ ИЗЛУЧЕНИЯ*

(Совместно с Л. Хопфом)

§ 1. Ход рассуждений

Разными способами уже было показано и в настоящее время, пожалуй, всеми признано, что последовательное применение в теории излучения наших современных представлений о распределении и о распространении электромагнитной энергии, с одной стороны, и о статистическом распределении энергии — с другой, может привести только к так называемому закону излучения Рэля — Джинса. Так как этот закон противоречит опыту, необходимо внести изменение в основы применяемых для его вывода теорий. Не раз уже высказывалось предположение, что применение статистических законов распределения энергии к излучению или к быстро осциллирующим движениям (резонаторов) не вполне корректно. В настоящем исследовании будет, однако, показано, что такой сомнительный путь является вовсе не обязательным и что для вывода формулы излучения Рэля достаточно применять закон равномерного распределения энергии только к поступательному движению молекул и осцилляторов. Применимость же этого закона достаточно убедительно доказана успехами кинетической теории газов. Поэтому мы можем сделать вывод, что только более принципиальное и далеко идущее изменение фундаментальных понятий позволит прийти к закону излучения, лучше согласующемуся с опытом.

Рассмотрим подвижный электромагнитный осциллятор¹, который, с одной стороны, испытывает воздействие поля излучения, а с другой, обладая массой m , взаимодействует с молекулами, находящимися в поле

* *Statistische Untersuchung der Bewegung eines Resonators in einem Strahlungsfeld.* (Mit L. Hopf.) *Ann. Phys.*, 1910, 33, 1105—1115.

¹ Ради простоты мы предположим, что осциллятор колеблется только вдоль оси Z и движется только по оси X .

излучения. Если бы существовало только последнее взаимодействие, то среднее значение квадрата импульса поступательного движения полностью определялось бы соотношениями статистической механики. В нашем случае существует еще и взаимодействие осциллятора с полем излучения. Чтобы было возможным статистическое равновесие, это последнее взаимодействие не должно изменять величину указанного среднего значения. Другими словами, средний квадрат импульса поступательного движения, совершаемого осциллятором под действием *одного только излучения*, должен быть таким же, каким он был бы согласно статистической механике в результате одного только механического воздействия молекул. Тем самым задача сводится к определению среднего квадрата импульса $(mv)^2$, который осциллятор принимает под действием только излучения.

Это среднее значение в момент времени $t = 0$ должно быть таким же, как и в момент $t = \tau$, так что имеем:

$$\overline{(mv)_{t=0}^2} = \overline{(mv)_{t=\tau}^2}.$$

Для дальнейшего целесообразно различать двоякого рода силы, действующие на осциллятор со стороны излучения.

1. Силу сопротивления K , с которой давление излучения противодействует прямолинейному движению осциллятора. При пренебрежении членами порядка $(v/c)^2$ (c — скорость света) эта сила пропорциональна скорости v , так что можно написать: $K = -Pv$. Предполагая далее, что за время τ скорость v заметно не изменяется, приравняем импульс, создаваемый этой силой, выражению $-Pv\tau$.

2. Флуктуации Δ электромагнитного импульса, возникающие в случайном поле излучения вследствие движения электрических зарядов. Последние могут быть как положительными, так и отрицательными и в первом приближении не зависят от того обстоятельства, что осциллятор движется.

Эти импульсы прибавляются за время τ к начальному импульсу $(mv)_{t=0}$, и наше уравнение принимает вид

$$\overline{(mv)_{t=0}^2} = \overline{(mv_{t=0} + \Delta - Pv\tau)^2}. \quad (1)$$

Увеличивая массу m , можно всегда сделать пренебрежимо малым умножаемый на τ^2 член в правой части уравнения (1). Далее, умножаемый на $v\Delta$ член обращается в нуль, так как v и Δ совершенно независимо могут принимать как положительные, так и отрицательные значения. Заменяя еще $m\bar{v}^2$ температурой Θ с помощью известного из кинетической теории газов соотношения

$$\overline{mv^2} = \frac{R}{N} \Theta$$

(R — абсолютная газовая постоянная, N — число Люшмидта), мы придаем уравнению (1) следующий вид:

$$\overline{\Delta^2} = 2 \frac{R}{N} P \Theta \tau. \quad (2)$$

Итак, нам нужно лишь определить из электродинамического рассмотрения $\overline{\Delta^2}$ и P (или \overline{K}), и тогда уравнение (2) даст закон излучения.

§ 2. Вычисление силы \overline{K}^2

Чтобы найти силу, с которой излучение противодействует движению осциллятора, мы сначала вычислим силу, действующую на покоящийся осциллятор, и затем преобразуем ее по формулам, z следующим из теории относительности.

Предположим, что осциллятор с собственной частотой ν_0 свободно колеблется вдоль оси z прямоугольной системы координат (x, y, z) . Обозначим через \mathfrak{E} и \mathfrak{H} напряженности внешнего электрического и магнитного поля; тогда дипольный момент осциллятора f подчиняется, по Планку³, дифференциальному уравнению:

$$16\pi^4 \nu_0^3 f + 4\pi^2 \nu_0 \ddot{f} - 2\sigma \ddot{f} = 3\sigma c^3 \mathfrak{E}_z. \quad (3)$$

Здесь σ — постоянная, характеризующая затухание осциллятора вследствие испускания света.

Пусть теперь на осциллятор падает плоская волна; ее луч пусть составляет с осью z угол φ , а проекция луча на плоскость xy составляет с осью x угол ω . Если мы разложим эту волну на две поляризованных во взаимно перпендикулярных направлениях волны так, что напряженность электрического поля одной лежит в плоскости луч — осциллятор, а электрическое поле второй перпендикулярно этой плоскости, то, очевидно, только первая волна будет сообщать осциллятору некоторый импульс. Если мы запишем напряженность электрического поля этой первой волны в виде ряда Фурье

$$\mathfrak{E} = \sum_n A_n \cos \left\{ \frac{2\pi n}{T} \left(t - \frac{\alpha x + \beta y + \gamma z}{c} \right) - \delta_n \right\}, \quad (4)$$

² Ср. также: M. A b r a h a m. Ann. Phys., 1904, 14, 273.

³ M. P l a n k. Vorlesungen über die Theorie der Wärmestrahlung, p. 113. (См. перевод: М. П л а н к. Лекции по теории теплового излучения. М.—Л., 1935, стр. 126.— Ред.).

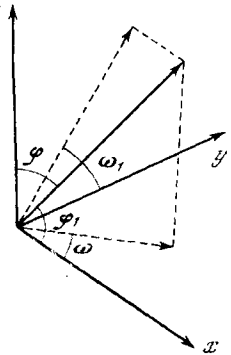


Рис. 1.

где T означает очень большое время, то направляющие косинусы α, β, γ луча будут выражаться через φ и ω следующим образом:

$$\alpha = \sin \varphi \cos \omega, \quad \beta = \sin \varphi \sin \omega, \quad \gamma = \cos \varphi,$$

и рассматриваемые в дальнейших вычислениях компоненты электрического и магнитного поля примут вид

$$\begin{aligned} \mathfrak{E}_x &= \mathfrak{E} \cos \varphi \cos \omega, \\ \mathfrak{E}_z &= -\mathfrak{E} \sin \varphi, \\ \mathfrak{H}_y &= \mathfrak{E} \cos \varphi \sin \omega. \end{aligned} \tag{5}$$

Пондеромоторная сила, действующая на осциллятор, есть

$$k = f \frac{\partial \mathfrak{E}}{\partial z} + \frac{1}{c} \left[\frac{df}{dt} \mathfrak{H} \right].$$

Чтобы это соотношение, а также уравнение (3) выполнялись, необходимо предположить, что размеры осциллятора всегда остаются малыми по сравнению с длинами волн рассматриваемого излучения. Составляющая по оси x пондеромоторной силы k_x имеет вид

$$k_x = \frac{\partial \mathfrak{E}_x}{\partial z} f - \frac{1}{c} \mathfrak{H}_y \frac{df}{dt}. \tag{6}$$

Решая уравнение (3)⁴, с учетом равенств (4) и (5) получаем

$$f = -\frac{3c^3}{16\pi^3} T^3 \sin \varphi \sum_n A_n \frac{\sin \gamma_n}{n^3} \cos(\tau_n - \gamma_n),$$

$$\dot{f} = \frac{3c^3}{8\pi^2} T^2 \sin \varphi \sum_n A_n \frac{\sin \gamma_n}{n^2} \sin(\tau_n - \gamma_n),$$

где введено сокращение

$$\tau_n = 2\pi n \frac{t}{T} - \vartheta_n$$

и γ_n определяются соотношением

$$\operatorname{ctg} \gamma_n = \frac{\pi v_0 (v_0^2 - n^2/T^2)}{\sigma n^3/T^3}.$$

⁴ М. П л а н с к. Vorlesungen über die Theorie der Wärmestrahlung, p. 114.

Поскольку далее ⁵

$$\frac{\partial \mathfrak{E}_x}{\partial z} = \frac{2\pi}{cT} \cos^2 \varphi \cos \omega \sum_n n A_n \sin^2 \tau_n,$$

то k_x представляется двойной суммой:

$$k_x = -\frac{3c^2}{8\pi} T^2 \cos^2 \varphi \sin \varphi \cos \omega \sum_n \sum_m A_n \frac{\sin \gamma_n}{n^3} A_m m \cos(\tau_n - \gamma_n) \sin \tau_m - \\ - \frac{3c^3}{8\pi} T^2 \sin \varphi \cos \omega \sum_n \sum_m A_n \frac{\sin \gamma_n}{n^2} A_m \sin(\tau_n - \gamma_n) \cos \tau_m.$$

Вследствие независимости углов ϑ друг от друга при усреднении играют роль только члены с $n = m$, ⁶ и мы получаем⁷:

$$\bar{k}_x = \frac{3c^2}{16\pi^2} T^2 \sin^3 \varphi \cos \omega \sum_n A_n^2 \frac{\sin \gamma_n}{n^2} = \frac{3c^2}{16\pi^2} \overline{A_{\nu_0}^2} T \frac{\sigma}{2\nu_0} \sin^3 \varphi \cos \omega. \quad (7)$$

Это и есть среднее значение x -компоненты силы, с которой падающая в направлении φ , ω волна действует на покоящийся осциллятор.

Если осциллятор движется в направлении оси x со скоростью v , то лучше всего заменить углы φ , ω углом φ_1 между лучом и осью x и углом ω_1 между проекцией луча на плоскость yz и осью y . Тогда будут выполняться соотношения

$$\cos \varphi_1 = \sin \varphi \cos \omega,$$

$$\sin \varphi_1 \cos \omega_1 = \sin \varphi \sin \omega,$$

$$\sin \varphi_1 \sin \omega_1 = \cos \varphi.$$

К значениям силы \bar{k}_x , действующей на движущийся осциллятор, нас приведут формулы преобразования теории относительности ⁸

$$A' = A \left(1 - \frac{v}{c} \cos \varphi_1 \right),$$

⁵ Собственно, это выражение для $\partial \mathfrak{E}_x / \partial z$, а также для \mathfrak{E}_y следовало бы дополнить компонентами волны, поляризованной перпендикулярно волне, возбуждающей осциллятор; однако ясно, что вследствие независимости фаз эти выражения ничего не добавляют к среднему значению силы.

⁶ Эта независимость следует из конечного результата предшествующей статьи.

⁷ M. Planck. Vorlesungen über die Theorie der Wärmestrahlung, p. 122.

⁸ A. Einstein. Ann. Phys., 1905, 17, 941. (Том 1, статья 1).

$$T' = T \left(1 + \frac{v}{c} \cos \varphi_1 \right),$$

$$v' = v \left(1 - \frac{v}{c} \cos \varphi_1 \right),$$

$$\cos \varphi_1' = \frac{\cos \varphi_1 - \frac{v}{c}}{1 - \frac{v}{c} \cos \varphi_1}, \quad \omega_1' = \omega_1.$$

Тогда находим

$$\overline{k_x'} = \frac{3c^2}{16\pi^2} \overline{A_{v_0'}^2 T'} \frac{\sigma}{2v_0'} (1 - \sin^2 \varphi_1' \sin^2 \omega_1') \cos \varphi_1'.$$

Теперь, пренебрегая членами порядка $(v/c)^2$, получаем

$$\overline{A_{v_0'}^2 T'} = \overline{A_{v_0 T}^2} \left(1 - 2 \frac{v}{c} \cos \varphi_1 \right)$$

или, поскольку мы должны относить все к собственной частоте v_0' движущегося осциллятора,

$$\overline{A_{v_0'}^2 T'} = \overline{A^2}_{v_0' \left(1 + \frac{v}{c} \cos \varphi_1 \right) T} \left(1 - 2 \frac{v}{c} \cos \varphi_1 \right) =$$

$$= \left\{ \overline{A_{v_0 T}^2} + v_0' \frac{v}{c} \cos \varphi_1 \left(\frac{d\overline{A^2}}{dv} \right)_{v_0 T} \right\} \left(1 - 2 \frac{v}{c} \cos \varphi_1 \right).$$

Выразим теперь величину $\overline{A^2 T}$ через среднюю плотность излучения ρ . Среднюю энергию плоской волны, приходящей с определенного направления, мы положим равной плотности энергии внутри конуса с углом раствора $d\kappa$. Учитывая еще равенство напряженностей электрического и магнитного полей, а также суммируя по двум плоскостям поляризации, мы получаем соотношение

$$\rho \frac{d\kappa}{4\pi} = \frac{1}{8\pi} \frac{\overline{A^2 T}}{2} \cdot 2 \cdot 2.$$

Тогда наше выражение для силы приобретает вид

$$\overline{k_x'} = \frac{3c^2}{16\pi^2} \frac{\sigma}{2v_0'} \left\{ \rho_{v_0'} + v_0' \frac{v}{c} \cos \varphi_1 \left(\frac{d\rho}{dv} \right)_{v_0'} \right\} \left(\cos \varphi_1 - \frac{v}{c} \right) \times$$

$$\times \left(1 - \frac{\sin^2 \varphi_1}{1 - 2 \frac{v}{c} \cos \varphi_1} \sin^2 \omega_1 \right) d\kappa. \quad (8)$$

Наконец, интегрируя еще по всем углам раствора, мы получаем искомое выражение для полной силы:

$$\bar{K} = - \frac{3c\sigma}{10\pi v_0'} v \left\{ \rho_{v_0'} - \frac{v_0'}{3} \left(\frac{d\rho}{dv} \right)_{v_0'} \right\}. \quad (9)$$

§ 3. Вычисление среднего квадрата флуктуаций импульса \bar{A}^2

Вычисление среднего квадрата флуктуаций импульса намного проще, чем вычисление ponderomotorной силы, так как необходимость преобразования по формулам теории относительности теперь отпадает⁹. Достаточно разложить в ряд Фурье по времени напряженности электрического и магнитного полей только в начале координат, если только можно доказать, что отдельные компоненты силы в этом выражении являются взаимно независимыми.

Импульс, приобретаемый осциллятором за время τ в направлении x , есть

$$J = \int_0^\tau k_x dt = \int_0^\tau \left(\frac{\partial \mathcal{E}_x}{\partial z} f - \frac{1}{c} \mathcal{H}_y \frac{df}{dt} \right) dt.$$

Интегрирование по частям дает

$$\int_0^\tau \mathcal{H}_y \frac{df}{dt} dt = [\mathcal{H}_y f]_0^\tau - \int_0^\tau \frac{\partial \mathcal{H}_y}{\partial t} f dt.$$

Здесь первое слагаемое обращается в нуль, если выбрать соответствующим образом τ или если τ достаточно велико. Полагая еще, в соответствии с уравнением Максвелла,

$$\frac{1}{c} \frac{\partial \mathcal{H}_y}{\partial t} = \frac{\partial \mathcal{E}_z}{\partial x} - \frac{\partial \mathcal{E}_x}{\partial z},$$

мы получим простое выражение

$$J = \int_0^\tau \frac{\partial \mathcal{E}_z}{\partial x} f dt. \quad (10)$$

⁹ Иначе говоря, импульсы переменного знака, возникающие вследствие нерегулярности процесса излучения, могут быть определены для *покоящегося* резонатора.

В это выражение входит только компонента \mathfrak{E}_z и ее производная $\partial\mathfrak{E}_z/\partial x$. Но легко доказать, что они независимы. В самом деле, рассматривая только два встречных пуга волн (при равных углах раствора конуса), мы можем написать

$$\mathfrak{E}_z = \sum \left\{ a_n \sin \frac{2\pi n}{T} \left(t - \frac{\alpha x + \beta y + \gamma z}{c} \right) + b_n \cos \frac{2\pi n}{T} \left(t - \frac{\alpha x + \beta y + \gamma z}{c} \right) + \right. \\ \left. + a'_n \sin \frac{2\pi n}{T} \left(t + \frac{\alpha x + \beta y + \gamma z}{c} \right) + b'_n \cos \frac{2\pi n}{T} \left(t + \frac{\alpha x + \beta y + \gamma z}{c} \right) \right\}$$

и

$$\frac{\partial\mathfrak{E}_z}{\partial x} = \sum \left\{ \frac{2\pi n \alpha}{T} \left[-a_n \cos \frac{2\pi n}{T} (\dots) + b_n \sin \frac{2\pi n}{T} (\dots) + \right. \right. \\ \left. \left. + a'_n \cos \frac{2\pi n}{T} (\dots) - b'_n \sin \frac{2\pi n}{T} (\dots) \right] \right\}.$$

Однако величины $a_n + a'_n$, $a_n - a'_n$, ... не зависят ни друг от друга, ни от величины, подобной рассмотренной нами в предыдущей статье величине S . В указанной статье было показано, что для таких величин вероятностный закон комбинации их представляет собой произведение гауссовых распределений отдельных величин. Из сказанного легко заключить, что коэффициенты разложений \mathfrak{E}_z и $\partial\mathfrak{E}_z/\partial x$ не могут быть связаны вероятностным соотношением

Запишем теперь \mathfrak{E}_z и $\partial\mathfrak{E}_z/\partial x$ в виде рядов Фурье

$$\mathfrak{E}_z = \sum_n B_n \cos \left(2\pi n \frac{t}{T} - \vartheta_n \right), \\ \frac{\partial\mathfrak{E}_z}{\partial x} = \sum_m C_m \cos \left(2\pi m \frac{t}{T} - \xi_m \right).$$

Тогда получим

$$f = \frac{3c^3}{16\pi^3} T^3 \sum_n B_n \frac{\sin \gamma_n}{n^3} \cos \left(2\pi n \frac{t}{T} - \vartheta_n - \gamma_n \right)$$

и

$$J = \frac{3c^3}{16\pi^3} T^3 \int_0^{\tau} dt \sum_m \sum_n C_m B_n \frac{\sin \gamma_n}{n^3} \left[\cos \left\{ 2\pi (n + m) \frac{t}{T} - \xi_m - \vartheta_n - \gamma_n \right\} - \right. \\ \left. - \cos \left\{ 2\pi (n - m) \frac{t}{T} + \xi_m - \vartheta_n - \gamma_n \right\} \right].$$

При интегрировании по t получаются два слагаемых с множителями $1/(n + m)$ и $1/(n - m)$; так как n и m — очень большие числа, первое слагае-

мое крайне мало и им можно пренебречь. Таким образом, мы получаем выражение

$$J = -\frac{3c^3}{32\pi^4} T^4 \sum_m \sum_n C_m B_n \frac{\sin \gamma_n}{n^3} \frac{1}{n-m} \cos \delta_{mn} \sin \pi(n-m) \frac{\tau}{T}, \quad (11)$$

где введено сокращенное обозначение

$$\delta_{mn} = \pi(n-m) \frac{\tau}{T} + \xi_m - \vartheta_n - \gamma_n.$$

Тогда J^2 принимает вид четырехкратной суммы по n , m и двум другим переменным n' и m' . При вычислении среднего значения \bar{J}^2 мы должны учитывать, что углы δ_{mn} и $\delta_{m'n'}$ полностью независимы друг от друга и при усреднении играют роль только те члены, в которых эта независимость не проявляется. Очевидно, это имеет место только для случая, когда

$$m = m' \text{ и } n = n';$$

мы получаем искомое среднее значение:

$$\bar{J}^2 = \left(\frac{3c^3 T^4}{32\pi^4}\right)^2 \sum_m \sum_n \frac{1}{2} C_m^2 B_n^2 \left(\frac{\sin \gamma_n}{n^3}\right)^2 \frac{1}{(n-m)^2} \sin^2 \pi(n-m) \frac{t}{T}.$$

Так как

$$\sum_m \frac{1}{(n-m)^2} \sin^2 \pi(n-m) \frac{t}{T} = \frac{1}{T} \int_0^\infty \frac{1}{(v-\mu)^2} \sin^2(v-\mu) \pi \tau \cdot d\mu = \frac{\pi^2 \tau}{T}$$

и

$$\sum_n \frac{\sin^2 \gamma_n}{n^6} = \frac{1}{T^5} \int_0^\infty \frac{\sin \gamma_n}{v^6} dv = \frac{1}{T^5} \frac{\sigma}{2v_0^5},$$

то \bar{J}^2 принимает вид

$$\bar{J}^2 = \left(\frac{3c^3}{32\pi^3}\right) \frac{\sigma \tau}{4v_0^5} \overline{B_{v_0 T}^2} \overline{C_{v_0 T}^2} T^2. \quad (12)$$

Теперь имеем

$$\bar{J}^2 = \overline{(\bar{J} + \Lambda)^2} = \bar{J}^2 + 2\bar{J}\bar{\Lambda} + \bar{\Lambda}^2;$$

поскольку средние значения \bar{J} и $\bar{\Lambda}$ обращаются в нуль, выражение (12) определяет как раз среднее значение квадрата флуктуаций импульса. Остается еще выразить через плотность излучения ρ_{v_0} средние значения амплитуд $B_{v_0 T}^2$ и $C_{v_0 T}^2$.

Для этого мы должны снова рассмотреть излучение, приходящее с различных направлений, и, как это было сделано выше, связать амплитуду излучения, приходящего с определенного направления, с плотностью энергии с помощью соотношения

$$\overline{A_{\nu_0 T}^2} = \rho_{\nu_0} d\kappa.$$

Амплитуда есть сумма по всем углам падения:

$$B_{\nu_0 T} = \sum A_{\nu_0 T} \sin \varphi,$$

и, значит,

$$\overline{B_{\nu_0 T}^2} = \overline{A_{\nu_0 T}^2} \sum \sin^2 \varphi = \frac{8}{3} \pi \rho_{\nu_0}. \quad (13)$$

Аналогично получается

$$\overline{C_{\nu_0 T}^2} = \left(\frac{2\pi\nu}{c}\right)^2 \overline{A_{\nu_0 T}^2} \sum \sin^4 \varphi \cos^2 \omega = \frac{64}{15} \frac{\pi^3 \nu_0^2}{c^2} \rho_{\nu_0}. \quad (14)$$

Таким образом, подставляя (13) и (14) в соотношение (12), мы, наконец, получаем

$$\overline{\Delta^2} = \frac{c^4 5\tau}{40\pi^2 \nu_0^3} \rho_{\nu_0}^2. \quad (15)$$

§ 5. Закон излучения

Подставляя теперь найденные значения (9) и (15) \overline{K} и $\overline{\Delta^2}$ в наше уравнение (2), мы получаем дифференциальное уравнение, содержащее закон излучения

$$\frac{c^3 N}{24\pi R \Theta \nu^2} \rho^2 = \rho - \frac{\nu}{3} \frac{d\rho}{d\nu};$$

интегрирование этого уравнения дает

$$\rho = \frac{8\pi R \Theta \nu^2}{c^3 N}. \quad (16)$$

Это хорошо известный закон излучения Рэля, находящийся в вопиющем противоречии с опытом. Следовательно, в основах нашей теории должно скрываться утверждение, не соответствующее реальным явлениям, происходящим при тепловом излучении.

Поэтому рассмотрим эти основы более внимательно и критически.

Причину того, что все точные статистические методы в теории излучения приводят к закону Рэлея, стараются искать в применении этих методов к самому излучению. Планк ¹⁰ с известным правом противопоставил такие аргументы выводу Джинса. Однако при нашем рассмотрении вовсе не шла речь о каком-либо произвольном приложении статистических методов к излучению; закон равнораспределения энергии применялся только к поступательному движению осцилляторов. Но успехи кинетической теории газов свидетельствует о том, что для поступательного движения этот закон можно считать вполне доказанным.

Итак, использованные в нашем выводе теоретические предпосылки, содержащие, по-видимому, неправильное допущение, совпадают с основами теории дисперсии света в абсолютно прозрачных телах. Отличие реальных явлений от выводов из этих основ заключается в том, что в действительности существуют еще иные флуктуации импульса, которые в случае коротковолнового излучения имеют величину несравненно большую, чем флуктуации, описываемые теорией ¹¹.

Цюрих, август 1910 г.

Поступила 29 августа 1910 г.

¹⁰ M. Planck. Vorlesungen über die Theorie der Wärmestrahlung, p. 178.

¹¹ Ср. A. Einstein. Phys. Zs., 1909, 10, 185 (статья 17). Существенно новое в настоящей работе состоит в том, что в ней впервые точно вычислены флуктуации импульса.

**ТЕОРИЯ ОПАЛЕСЦЕНЦИИ
В ОДНОРОДНЫХ ЖИДКОСТЯХ
И ЖИДКИХ СМЕСЯХ
ВБЛИЗИ КРИТИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ***

Смолуховский в важной теоретической работе¹ показал, что опалесценцию как в жидкостях около критического состояния, так и в жидких смесях вблизи критического состава можно просто объяснить с точки зрения молекулярной теории теплоты. Это объяснение основывается на следующем общем выводе из принципа Больцмана, связывающего энтропию и вероятность: замкнутая система за бесконечно большой промежуток времени проходит через все состояния, совместимые с ее (постоянным) значением энергии. Однако статистическая вероятность состояния при этом заметно отличается от нуля только тогда, когда работа, которую согласно термодинамике необходимо совершить для того, чтобы получить данное состояние из состояния идеального термодинамического равновесия, по порядку величины будет равна кинетической энергии молекулы одноатомного газа для рассматриваемой температуры.

Если же работа, необходимая для того, чтобы в объемах жидкости с линейным размером порядка длины волны создать заметные отклонения от средней плотности или от среднего состава смеси, будет мала, то, очевидно, должно происходить явление опалесценции (явление Тиндаля). Смолуховский показал, что вблизи критического состояния это условие действительно выполняется; однако он не вычислял количество света, рассеянного вследствие опалесценции. Этот пробел должен быть восполнен ниже.

.....
* *Theorie der Opaleszenz von homogenen Flüssigkeiten und Flüssigkeitsgemischen in der Nähe des kritischen Zustandes.* Ann. Phys., 1910, 33, 1275—1298.

¹ M. v. S m o l u c h o w s k i. Ann. Phys., 1908, 25, 205.

§ 1. Общие замечания о принципе Больцмана

Принцип Больцмана можно сформулировать в виде соотношения

$$S = \frac{R}{N} \ln W + \text{const.} \quad (1)$$

Здесь

R — универсальная газовая постоянная, N — число молекул в грамм-молекуле, S — энтропия, W — величина, обычно называемая «вероятностью» того состояния, которому соответствует данное значение энтропии S .

Обычно W приравнивается числу разных возможных способов (комплексий), которыми может быть мысленно реализовано данное состояние, в смысле молекулярно-кинетической теории не полностью определенное наблюдаемыми параметрами системы. Для вычисления W необходима законченная (например, молекулярно-кинетическая) теория рассматриваемой системы. Поэтому кажется сомнительным, допустимо ли при таком подходе придавать какой-либо смысл принципу Больцмана *самому по себе*, т. е. без законченной молекулярно-механической или иной элементарной теории, которая бы полностью описывала элементарные процессы. Соотношение (1), не дополненное элементарной теорией или, иначе говоря, рассматриваемое с феноменологической точки зрения, выглядит бессодержательным.

Однако принцип Больцмана приобретает содержание, независимое от какой-либо элементарной теории, если обобщить молекулярно-кинетическое положение о том, что необратимость физических процессов является только кажущейся.

Действительно, допустим, что состояние некоторой системы в феноменологическом смысле определяется принципиально наблюдаемыми переменными $\lambda_1, \dots, \lambda_n$. Пусть каждому состоянию Z соответствует некая комбинация значений этих величин. Если система замкнута, то ее энергия — и притом вообще только одна эта функция рассматриваемых величин — сохраняется. Представим себе все состояния системы Z_1, \dots, Z_l , совместимые с значением ее энергии. Если необратимость системы не носит принципиального характера, то наша система с течением времени будет снова и снова проходить через эти состояния Z_1, \dots, Z_l . При этом предположении можно говорить о вероятности отдельных состояний в следующем смысле. Если мы, наблюдая за системой очень долгое время Θ , определим ту часть τ_1 времени Θ , в течение которой система находится в состоянии Z_1 , то дробь τ_1/Θ даст нам вероятность состояния Z_1 . Аналогично определяется вероятность и остальных состояний Z . Следуя Больцману, мы должны объяснять кажущуюся необратимость тем, что вероятности состояний разные, и система, очевидно, будет переходить в состояния с большей веро-

ятностью, если она находится в состоянии с относительно меньшей вероятностью. Очевидная полная обусловленность необратимых явлений объясняется тем, что вероятности отдельных состояний *различны по порядку величины*, и из всех состояний, примыкающих к данному состоянию Z , за этим состоянием практически всегда будет следовать *одно* состояние, обладающее подавляющей по сравнению с прочими вероятностью.

Только что рассмотренная вероятность, не требующая для своего определения никакой элементарной теории, и есть та вероятность, которая связывается с энтропией соотношением (1). Легко видеть, что для вероятности, определенной указанным способом, соотношение (1) должно выполняться. Ведь энтропия — это такая функция, которая никогда не убывает (в пределах применимости термодинамики) ни в каком процессе, происходящем в изолированной системе. Существуют и другие функции, обладающие этим свойством; но все они, если энергия E является единственной постоянной во времени функцией системы, имеют вид $\varphi(S, E)$, причем производная $\partial\varphi/\partial S$ всегда положительна. Так как вероятность W также не убывает ни в каком процессе, то она также есть функция только S и E , или — если сравниваются только состояния с равной энергией — функция только S . То, что соотношение (1) является единственным возможным соотношением между S и W , можно, как известно, доказать с помощью теоремы, что энтропия целой системы, состоящей из подсистем, равна сумме энтропий подсистем. Этим способом соотношение (1) можно доказать для всех состояний Z , принадлежащих одному значению энергии.

Против такого понимания принципа Больцмана выдвигается прежде всего следующее возражение. Можно говорить о статистической вероятности не *одного состояния*, но только некоторой *области состояний*. Эта область определяется частью g «поверхности энергии» E ($\lambda_1, \dots, \lambda_n$). Очевидно, с увеличением выбранной части энергетической поверхности W убывает до нуля. Поэтому соотношение (1) не имело бы никакого смысла, если бы связь между S и W не носила совершенно особого характера. В самом деле, в соотношении (1) $\ln W$ умножается на крайне малый множитель R/N . Если мы представим себе, что W определяется для настолько большой области G_w , что размеры ее лежат на пределе наблюдаемого, то $\ln W$ будет иметь определенное значение. Если область уменьшить даже в e^{10} раз, то правая часть уменьшится на исчезающую малую величину $10(R/N)$. Поэтому, если выбрать область, по величине хотя и малую по сравнению с наблюдаемыми размерами, но все же настолько большую, что $(R/N)\ln(G_w/G)$ будет пренебрежимо малым числом, то соотношение (1) будет иметь достаточно точный смысл.

До сих пор мы предполагали, что параметры $\lambda_1, \dots, \lambda_w$ определяют состояние рассматриваемой системы в феноменологическом смысле полностью. Но соотношение (1) сохраняет свое значение и в том случае, если мы по-

ставим вопрос о вероятности состояния, неполностью определенного в феноменологическом смысле. Действительно, рассмотрим вопрос о вероятности состояния, определенного известными значениями параметров $\lambda_1, \dots, \lambda_\nu$ (причем $\nu < n$) при неизвестных значениях $\lambda_\nu, \dots, \lambda_n$. Во всех состояниях с данными значениями $\lambda_1, \dots, \lambda_\nu$ будут преобладать те значения $\lambda_\nu, \dots, \lambda_n$, которые соответствуют максимуму энтропии системы при постоянных $\lambda_1, \dots, \lambda_\nu$. В этом случае соотношение (1) будет связывать это максимальное значение энергии с вероятностью *этого* состояния.

§ 2. Об отклонениях от состояния термодинамического равновесия

Рассмотрим теперь следствия соотношения (1), связывающие термодинамические и статистические свойства системы. Соотношение (1) сразу дает вероятность некоторого состояния, если известна его энтропия. Но мы видели, что это соотношение не точное; ведь оно позволяет при известной энтропии определять вероятность W рассматриваемого состояния только по порядку величины. Несмотря на это, из соотношения (1) можно получить точные сведения о статистических свойствах системы, и именно для случая, когда область переменных состояния, для которой W принимает рассматриваемые значения, можно считать бесконечно малой.

Из равенства (1) следует

$$W = \text{const } e^{\frac{N}{R} S}.$$

Это соотношение выполняется по порядку величины, если каждому состоянию Z сопоставлять малую область с размерами порядка величины наблюдаемых областей. Постоянная в последнем соотношении определяется по порядку величины из условия, что вероятность W для состояния с максимальной энтропией (равной S_0) по порядку величины равна единице; с этой точностью мы имеем

$$W = e^{\frac{N}{R} (S - S_0)}.$$

Отсюда вытекает, что вероятность dW того, что величины $\lambda_1, \dots, \lambda_n$ принимают значения соответственно между λ_1 и $\lambda_1 + d\lambda_1, \dots, \lambda_n$ и $\lambda_n + d\lambda_n$, по порядку величины дается равенством²

$$dW = e^{\frac{N}{R} (S - S_0)} d\lambda_1 \dots d\lambda_n,$$

² Мы предполагаем, что области, соответствующие наблюдаемым значениям, ограничены по λ .

и именно в случае, когда система определяется параметрами $\lambda_1, \dots, \lambda_n$ (в феноменологическом смысле) неполностью³. Точнее, dW отличается от этого выражения только множителем f , так что следует положить

$$dV = e^{\frac{N}{R}(S-S_0)} f d\lambda_1 \dots d\lambda_n.$$

Здесь f — функция $\lambda_1, \dots, \lambda_n$, по порядку величины такая, что она не влияет на порядок величины множителя в правой части⁴.

Найдем теперь dW для непосредственной окрестности максимума энтропии. Если ряд Тэйлора в рассматриваемой области сходится, то можно положить

$$S = S_0 - \frac{1}{2} \sum \sum s_{\mu\nu} \lambda_\mu \lambda_\nu + \dots,$$

$$f = f_0 - \sum \lambda_\nu \left(\frac{\partial f}{\partial \lambda_\nu} \right) + \dots,$$

если для состояния с максимальной энтропией $\lambda_1 = \lambda_2 = \dots = \lambda_n = 0$. В выражении для S двойная сумма, если речь идет о максимуме энтропии, будет существенно положительной. Поэтому вместо λ можно ввести новые переменные так, чтобы двойная сумма превратилась в простую сумму квадратов новых переменных, обозначаемых снова символами λ . Мы по лучаем

$$dW = \text{const } e^{-\frac{N}{2R} \sum s_\nu \lambda_\nu^2 + \dots} \left[f_0 + \sum \left(\frac{\partial f}{\partial \lambda_\nu} \right) \lambda_\nu \right] d\lambda_1 \dots d\lambda_n.$$

В показатель входят члены, умноженные на очень большое число N/R . Поэтому экспоненциальный множитель в общем практически обращается в нуль уже для таких значений λ , которые вследствие своей малости соответствуют состояниям системы, почти не отклоняющимся от состояния термодинамического равновесия. Для таких малых значений λ множитель f можно заменить его значением f_0 в состоянии термодинамического равновесия. Во всех тех случаях, когда переменные мало отличаются от значений, соответствующих идеальному термодинамическому равновесию, последнюю формулу можно, следовательно, записать в виде

$$dW = \text{const } e^{\frac{N}{R}(S-S_0)} d\lambda_1 \dots d\lambda_n. \quad (2)$$

³ В других случаях многообразие возможных состояний вследствие принципа сохранения энергии было бы только $(n-1)$ -мерным.

⁴ О порядках величин производных функции f мы не знаем ничего. Однако далее мы будем предполагать, что производные f по порядку величины равны самой функции f .

Для таких малых отклонений от термодинамического равновесия, какие рассматриваются в нашем случае, величина $S - S_0$ имеет наглядный смысл. Если мы представим себе, что интересующие нас состояния вблизи термодинамического равновесия создаются обратимым образом с помощью внешнего воздействия, то согласно термодинамике для всякого элементарного процесса выполняется уравнение сохранения энергии

$$dU = dA + T dS,$$

где U означает энергию системы, dA — подводимую к системе элементарную работу. Нас интересуют только те состояния, которые может принимать изолированная система, т. е. состояния, принадлежащие одному значению энергии. При переходе такого состояния в следующее соблюдается условие $dU = 0$. Далее, заменяя в предыдущем уравнении температуру T температурой T_0 , соответствующей термодинамическому равновесию, мы совершаем пренебрежимо малую ошибку. Тогда это уравнение примет вид

$$dA + T_0 dS = 0,$$

или

$$\int dS = S - S_0 = \frac{1}{T_0} A, \quad (3)$$

причем A — работа, которую нужно затратить согласно термодинамике, чтобы перевести систему из состояния термодинамического равновесия в рассматриваемое состояние. Следовательно, формулу (2) можно написать в виде

$$dW = \text{const} e^{\frac{N}{RT_0} A} d\lambda_1 \dots d\lambda_n. \quad (2a)$$

Выберем теперь параметры λ так, чтобы они обращались в нуль как раз при термодинамическом равновесии. Тогда A в некоторой окрестности можно разложить в ряд Тейлора по λ , и при соответствующем выборе λ это разложение будет иметь вид

$$A + \frac{1}{2} \sum a_\nu \lambda_\nu^2 + \text{Члены более высокой степени по } \lambda,$$

причем все a_ν положительны. Так как, кроме того, величина A в показателе соотношения (2) умножается на очень большой множитель N/RT_0 , то в общем случае экспоненциальный множитель будет заметно отличаться от нуля только для очень малых значений A , а следовательно, и для малых значений λ . Для таких малых значений λ в выражении для A можно пренебречь членами более высокой степени, чем вторая.

В этом случае соотношение (2а) приобретет вид гауссовской функции ошибок:

$$dW = \text{const } e^{-\frac{N}{2RT_0} \sum a_v \lambda_v^2} d\lambda_1 \dots d\lambda_n. \quad (2б)$$

Этим важнейшим частным случаем мы и ограничимся в этой работе. Из формулы (2б) немедленно следует, что среднее значение флуктуаций энергии A_v , соответствующих параметру λ_v , есть

$$\overline{A_v} = \frac{1}{2} a_v \lambda_v^2 = \frac{RT_0}{2N}. \quad (4)$$

Таким образом, эта средняя энергия равна одной трети средней кинетической энергии молекулы одноатомного газа.

§ 3. Об отклонениях пространственного распределения в жидкостях и жидких смесях от равномерного

Обозначим через ρ_0 среднюю плотность однородной жидкости или среднюю плотность компоненты бинарной смеси жидкостей. Вследствие нерегулярности теплового движения плотность ρ в некоторой точке в общем случае будет отличаться от ρ_0 . Если жидкость заключена в кубе, ребра которого задаются неравенствами

$$\begin{aligned} 0 < x < L, \\ 0 < y < L \end{aligned}$$

и

$$0 < z < L,$$

то внутри этого куба можно положить

$$\begin{aligned} \rho &= \rho_0 + \Delta, \\ \Delta &= \sum_{\rho} \sum_{\sigma} \sum_{\tau} B_{\rho\sigma\tau} \cos 2\pi\rho \frac{x}{2L} \cos 2\pi\sigma \frac{y}{2L} \cos 2\pi\tau \frac{z}{L}. \end{aligned} \quad (5)$$

Величины ρ , σ , τ означают целые положительные числа. Однако здесь необходимо сделать следующее замечание.

Строго можно говорить не о плотности жидкости в некоторой точке пространства, но только о средней плотности в объеме, размеры которого велики по сравнению со средним расстоянием между соседними молекулами. Поэтому члены ряда, для которых одна из величин ρ , σ , τ больше

некоторого предела, не имеют физического смысла. Но из дальнейшего мы увидим, что для нас это обстоятельство несущественно.

Величины $B_{\rho\sigma\tau}$ изменяются во времени таким образом, что в среднем они равны нулю. Возникает вопрос о статистических законах, которым подчиняются величины B . Эти величины играют роль рассмотренных в предыдущем параграфе параметров λ , которые определяют состояние нашей системы в феноменологическом смысле.

Эти статистические законы мы получим, как и в предыдущих параграфах, определяя работу A как функцию величин B . Это можно сделать следующим образом. Если мы обозначим через $\varphi(\rho)$ работу, необходимую для того, чтобы изотермически перевести единицу массы от средней плотности ρ_0 к плотности ρ , то для массы $\rho d\tau$, находящейся в элементе объема $d\tau$, эта работа будет равна

$$\rho\varphi d\tau,$$

а для всего жидкого куба —

$$A = \int \rho\varphi d\tau.$$

Допустим, что отклонения плотности Δ от среднего значения очень малы, и положим

$$\rho = \rho_0 + \Delta,$$

$$\varphi = \varphi(\rho_0) + \left(\frac{\partial\varphi}{\partial\rho}\right)_0 \Delta + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2\varphi}{\partial\rho^2}\right)_0 \Delta^2 + \dots$$

Отсюда, поскольку $\varphi(\rho_0) = 0$ и $\int \Delta d\tau = 0$, следует

$$A = \left(\frac{\partial\varphi}{\partial\rho} + \frac{1}{2} \rho \frac{\partial^2\varphi}{\partial\rho^2}\right) \int \Delta^2 d\tau,$$

где мы для простоты опустили индекс «0». Кроме того, в подынтегральном выражении опущены члены четвертой и более высоких степеней, что, очевидно, возможно только тогда, когда не слишком малó выражение

$$\frac{\partial\varphi}{\partial\rho} + \frac{1}{2} \rho \frac{\partial^2\varphi}{\partial\rho^2}$$

и не слишком велики члены, умножаемые на Δ^4 и т. д. Но в соответствии с (5)

$$\int \Delta^2 d\tau = \frac{L^3}{8} \sum_{\rho} \sum_{\sigma} \sum_{\tau} B_{\rho\sigma\tau}^2,$$

так как объемные интегралы от двойных произведений обращаются в нуль. Таким образом, имеем

$$A = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial \rho} + \frac{1}{2} \rho \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \rho^2} \right) \frac{L^3}{8} \sum_{\rho} \sum_{\sigma} \sum_{\tau} B_{\rho\sigma\tau}^2.$$

Если работу на единицу массы, необходимую для перевода из состояния термодинамического равновесия в состояние с определенной плотностью ρ , мы выразим как функцию удельного объема $(1/\rho) = v$, полагая

$$\Phi(\rho) = \Psi(v),$$

то получим еще более простое выражение

$$A = \frac{L^3}{16} v^3 \frac{\partial^2 \Psi}{\partial v^2} \sum_{\rho} \sum_{\sigma} \sum_{\tau} B_{\rho\sigma\tau}^2, \quad (6)$$

причем величины v и $\partial^2 \Psi / \partial v^2$ берутся для состояния идеального термодинамического равновесия. Заметим, что коэффициенты B входят в выражение для A только в виде квадратов, а не двойных произведений. Значит, величины B представляют собой параметры системы такого же типа, который описывается формулами (2б) и (4) предыдущего параграфа. Поэтому величины B (независимо одна от другой) подчиняются гауссовскому закону распределения ошибок, и соотношение (4) сразу дает

$$\frac{L^3}{8} v^3 \frac{\partial^2 \Psi}{\partial v^2} \overline{B_{\rho\sigma\tau}^2} = \frac{RT_0}{N} \quad (7)$$

Таким образом, статистические свойства нашей системы полностью определяются функцией Ψ , определяемой термодинамикой.

Заметим, что пренебрежение членами порядка Δ^3 и т. д. законно только в том случае, если производная $\partial^2 \Psi / \partial v^2$ для идеального термодинамического равновесия не слишком мала и во всяком случае не равна нулю. Последнее имеет место для жидкостей и жидких смесей, находящихся точно в критическом состоянии. Внутри некоторой (очень малой) области вблизи критического состояния формулы (6) и (7) становятся несправедливыми. Однако не существует никаких принципиальных трудностей для усовершенствования теории путем учета в коэффициентах членов высших порядков⁵.

⁵ Ср. М. v. Smoluchowski. Цит. соч., стр. 215.

§ 4. Вычисление рассеяния света почти однородной непоглощающей средой

Определив с помощью принципа Больцмана статистический закон, по которому изменяется в пространстве плотность чистого вещества или концентрация смеси, мы перейдем к исследованию влияния, оказываемого средой на проходящий через нее луч света.

Пусть $\rho = \rho_0 + \Delta$ опять означает плотность в некоторой точке среды, или, если речь идет о смеси, — пространственную плотность одной компоненты. Рассматриваемый свет пусть будет монохроматическим. По отношению к нему среду можно характеризовать показателем преломления g или соответствующей данной частоте кажущейся диэлектрической проницаемостью ε , связанной с показателем преломления соотношением $g = \sqrt{\varepsilon}$. Мы положим

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho}\right)_0 \Delta = \varepsilon_0 + \iota, \quad (8)$$

где ι и Δ следует рассматривать как бесконечно малые величины.

В каждой точке среды выполняются уравнения Максвелла, которые вследствие того, что мы можем пренебречь влиянием на свет скорости изменения ε со временем, принимают вид

$$\begin{aligned} \frac{\varepsilon}{c} \frac{\partial \mathfrak{E}}{\partial t} &= \text{rot } \mathfrak{H}, & \text{div } \mathfrak{H} &= 0, \\ \frac{1}{c} \frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial t} &= -\text{rot } \mathfrak{E}, & \text{div } (\varepsilon \mathfrak{E}) &= 0. \end{aligned}$$

Здесь \mathfrak{E} означает напряженность электрического, \mathfrak{H} — напряженность магнитного поля, c — скорость света в пустоте. Исключая \mathfrak{H} , получаем

$$\frac{\varepsilon}{c^2} \frac{\partial^2 \mathfrak{E}}{\partial t^2} = \Delta \mathfrak{E} - \text{grad div } \mathfrak{E}, \quad (9)$$

$$\text{div } (\varepsilon \mathfrak{E}) = 0. \quad (10)$$

Пусть теперь \mathfrak{E}_0 означает электрическое поле световой волны, которое было бы при постоянном значении ε , или, как мы будем говорить, «поле возбуждающей световой волны». Реальное (полное) поле \mathfrak{E} будет отличаться от \mathfrak{E}_0 на бесконечно малое поле опалесценции \mathfrak{e} , так что можно положить

$$\mathfrak{E} = \mathfrak{E}_0 + \mathfrak{e} \quad (11)$$

Подставляя выражения (8) и (11) для ε и \mathfrak{E} в уравнения (9) и (10), опуская бесконечно малые члены второго порядка и учитывая, что \mathfrak{E}_0

удовлетворяет уравнениям Максвелла с постоянной диэлектрической проницаемостью ϵ_0 , мы получаем

$$\frac{\epsilon_0}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{e}}{\partial t^2} - \Delta \mathbf{e} = -\frac{1}{c^2} \iota \frac{\partial^2 \mathfrak{E}}{\partial t^2} - \text{grad div } \mathbf{e}, \quad (9a)$$

$$\text{div} (\iota \mathfrak{E}_0) + \text{div} (\epsilon_0 \mathbf{e}) = 0. \quad (10a)$$

Разлагая (10a) в ряд и учитывая при этом, что $\text{div } \mathfrak{E}_0 = 0$ и $\text{grad } \epsilon_0 = 0$, находим

$$\text{div } \mathbf{e} = -\frac{1}{\epsilon_0} \mathfrak{E}_0 \text{ grad } \iota.$$

Подставляя это выражение в (9a), получаем

$$\frac{\epsilon_0}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{e}}{\partial t^2} - \Delta \mathbf{e} = -\frac{1}{c^2} \iota \frac{\partial^2 \mathfrak{E}_0}{\partial t^2} + \frac{1}{\epsilon_0} \text{grad} \{ \mathfrak{E}_0 \text{ grad } \iota \} = \mathbf{a}, \quad (9b)$$

причем в правой части стоит обозначенный для краткости через \mathbf{a} вектор, который следует считать известным. Итак, поле опалесценции \mathbf{e} и вектор \mathbf{a} связаны между собой уравнением такого же вида, как и уравнение для векторного потенциала и электрического тока. Решение, как известно, гласит

$$\mathbf{e} = \frac{1}{4\pi} \int \frac{\{ \mathbf{a} \} \iota_0 - (r/V)}{r} d\tau, \quad (12)$$

где r — расстояние элемента объема $d\tau$ от точки наблюдения поля, $V = c/\sqrt{\epsilon_0}$ — скорость распространения световых волн. Объемный интеграл берется по всему пространству, в котором поле возбуждающего света \mathfrak{E}_0 отлично от нуля. Распространяя этот интеграл только на часть упомянутого пространства, мы получаем часть поля опалесценции, которую возбуждающая световая волна создает, проходя через рассматриваемую часть пространства.

Поставим теперь задачу определить ту часть поля опалесценции, которую создает плоская волна монохроматического возбуждающего света внутри куба

$$0 < x < l,$$

$$0 < y < l,$$

$$0 < z < l.$$

При этом ребро этого куба l пусть будет мало по сравнению с ребром L ранее рассматривавшегося куба.

Пусть плоская волна возбуждающего света описывается выражением

$$\mathbf{E}_0 = \mathcal{A} \cos 2\pi n \left(t - \frac{n\mathbf{r}}{V} \right), \quad (13)$$

причем \mathbf{n} — единичный вектор нормали к фронту волны (с составляющими α , β , γ), и \mathbf{r} — радиус-вектор (с составляющими x , y , z), проведенный из начала координат. Выберем для простоты точку на оси X нашей координатной системы на расстоянии D , бесконечно большом по сравнению с l . Для такой точки решение (12) принимает вид

$$\mathbf{e} = \frac{1}{4\pi D} \int \{\mathbf{a}\}_{t+\frac{x}{V}} d\tau. \quad (12a)$$

Действительно, следует положить

$$t_0 - \frac{r}{V} = t_0 - \frac{D-x}{V},$$

причем для краткости сделана подстановка

$$t_0 - \frac{D}{V} = t_1,$$

и множитель $1/r$ в подынтегральном выражении можно заменить на постоянный с точностью до бесконечно малых величин множитель $1/D$.

Теперь нам необходимо вычислить объемный интеграл в (12a) по нашему кубу с ребром l , подставляя для \mathbf{a} выражение из (9б). Мы упростим это вычисление, вводя следующие обозначения. Если φ есть скалярная или векторная функция x , y , z и t , то мы положим

$$\varphi \left(x, y, z, t_1 + \frac{x}{V} \right) = \varphi^*,$$

так что φ^* , следовательно, зависит только от x , y и z . Тогда для скаляра φ сразу получается уравнение

$$\text{grad } \varphi^* = (\text{grad } \varphi)^* + \mathbf{i} \frac{1}{V} \left(\frac{\partial \varphi}{\partial t} \right)^*,$$

откуда следует

$$\int (\text{grad } \varphi)^* d\tau = \int \text{grad } \varphi^* d\tau - \mathbf{i} \frac{1}{V} \int \left(\frac{\partial \varphi}{\partial t} \right)^* d\tau,$$

где \mathbf{i} — единичный вектор в направлении оси X . Первый интеграл в правой части последнего уравнения преобразуем интегрированием по частям.

Если \mathbf{n} означает внешнюю нормаль к поверхности объема интегрирования, ds —элемент поверхности, то

$$\int \text{grad } \varphi^* d\tau = \int \varphi^* \mathbf{n} ds.$$

Таким образом, имеем

$$\int (\text{grad } \varphi)^* d\tau = \int \varphi^* \mathbf{n} ds - \mathbf{i} \frac{1}{V} \int \left(\frac{\partial \varphi}{\partial t} \right)^* d\tau. \quad (14)$$

Если функция φ имеет волновой характер, то поверхностный интеграл в правой части нашего уравнения не будет пропорциональным объему интегрирования и вообще не будет представлять для нас интереса. В этом случае интеграл вида

$$\int (\text{grad } \varphi)^* d\tau$$

будет отличаться от нуля только на оси X .

Вычисляя теперь два интеграла, возникающие при подстановке \mathbf{a} [уравнение (9б)] в интеграл в правой части (12а)

$$\int \mathbf{a}^* d\tau,$$

легко видеть, что второй из этих интегралов имеет вид левой части уравнения (14), причем $\varphi = \mathcal{E}_0 \text{grad } \iota$. Так как эта функция в самом деле волнового типа, к тому же обращающаяся в нуль, если ι на поверхности исчезает, то в соответствии с (14) этот второй интеграл может дать вклад только в x -компоненту \mathbf{e} . Более точное рассмотрение показывает, что этот второй интеграл как раз компенсирует x -компоненту первого интеграла. Собственно, это можно и не доказывать, так как компонента \mathbf{e}_x должна обращаться в нуль вследствие поперечности света. На основании только что сказанного, из уравнений (12а) и (9б) получаем

$$\mathbf{e}_x = 0,$$

$$\mathbf{e}_y = - \frac{1}{4\pi Dc^2} \int \iota \left(\frac{\partial^2 \mathcal{E}_{0y}}{\partial t^2} \right)^* d\tau, \quad (12)$$

$$\mathbf{e}_z = - \frac{1}{4\pi Dc^2} \int \iota \left(\frac{\partial^2 \mathcal{E}_{0z}}{\partial t^2} \right)^* d\tau.$$

Вычислим теперь \mathbf{e}_y , подставляя во второе из этих равенств выражение (13)

$$\left(\frac{\partial^2 \mathcal{E}_{0y}}{\partial t^2} \right)^* = - \mathfrak{A}_y (2\pi n)^2 \cos 2\pi n \left(t_1 + \frac{x}{V} - \frac{\alpha x + \beta y + \gamma z}{V} \right).$$

Далее мы заменим ι с помощью соотношений (8) и (5). Таким образом, переставляя знаки суммирования и интегрирования, мы получаем

$$\epsilon_y = \frac{\mathfrak{A}_y (2\pi n)^2}{4\pi Dc^2} \frac{\partial \epsilon}{\partial \rho} \sum_{\rho} \sum_{\sigma} \sum_{\tau} B_{\rho\sigma\tau} \iiint \cos 2\pi n \left(t_1 + \frac{(1-\alpha)x - \beta y - \gamma z}{V} \right) \times \\ \times \cos \left(2\pi \rho \frac{x}{2L} \right) \cos \left(2\pi \sigma \frac{y}{2L} \right) \cos \left(2\pi \tau \frac{z}{2L} \right) dx dy dz,$$

где объемный интеграл берется по кубу с ребром l . Объемный интеграл имеет вид

$$J_{\rho\sigma\tau} = \iiint \cos(\lambda x + \mu y + \nu z) \cos \lambda' x \cos \mu' y \cos \nu' z dx dy dz,$$

причем надо учитывать, что λ , μ , ν , λ' , μ' , ν' должны быть очень большими числами⁶. В этом случае следует положить

$$J_{\rho\sigma\tau} = \left(\frac{1}{2} \right)^3 l^3 \frac{\sin(\lambda - \lambda') \frac{l}{2}}{\frac{(\lambda - \lambda') l}{2}} \frac{\sin(\mu - \mu') \frac{l}{2}}{\frac{(\mu - \mu') l}{2}} \frac{\sin(\nu - \nu') \frac{l}{2}}{\frac{(\nu - \nu') l}{2}} \times \\ \times \cos \left[2\pi n t_1 + \frac{(\lambda - \lambda') l}{2} + \frac{(\mu - \mu') l}{2} + \frac{(\nu - \nu') l}{2} \right].$$

При интегрировании мы пренебрегли теми выражениями, которые содержат в знаменателе хотя бы одну из очень больших величин $(\lambda + \lambda')$ и т. д. Очевидно, что J заметно отличается от нуля только для таких ρ , σ , τ , для которых разности $(\lambda - \lambda')$ и т. д. не очень велики. Заметим, что при этом сделана подстановка

$$\begin{aligned} \lambda &= 2\pi n \frac{1-\alpha}{V}, & \lambda' &= \frac{\pi\rho}{L}, \\ \mu &= -2\pi n \frac{\beta}{V}, & \mu' &= \frac{\pi\sigma}{V}, \\ \nu &= -2\pi n \frac{\gamma}{V}, & \nu' &= \frac{\pi\tau}{L}. \end{aligned} \quad (15a)$$

Полагая для краткости

$$\frac{\mathfrak{A}_y (2\pi n)^2}{4\pi Dc^2} \frac{\partial \epsilon}{\partial \rho} = A,$$

⁶ В дальнейшем вычисления проводятся так, как если бы λ , μ , ν были положительными. Если это не так, то в уравнении (15) изменится один или несколько знаков. Но конечный результат будет всегда одинаковым.

имеем

$$e_y = A \sum_{\rho} \sum_{\sigma} \sum_{\tau} B_{\rho\sigma\tau} J_{\rho\sigma\tau}. \quad (12в)$$

Это равенство в сочетании с соотношениями (15) и (15а) дает мгновенное значение поля опалесценции для каждого момента $t_0 = t_1 + D/V$ в точке $x = D$, $y = z = 0$. Особенно нас интересует средняя интенсивность рассеянного (опалесцентного) света, причем усреднение надо производить как по времени, так и по флуктуациям плотности, вызывающим опалесценцию. В качестве меры этой средней интенсивности может служить среднее значение $e^2 = e_y^2 + e_z^2$. Имеем

$$e_y^2 = A^2 \sum_{\rho} \sum_{\sigma} \sum_{\tau} \sum_{\rho'} \sum_{\sigma'} \sum_{\tau'} B_{\rho\sigma\tau} B_{\rho'\sigma'\tau'} J_{\rho\sigma\tau} J_{\rho'\sigma'\tau'},$$

где суммирование производится по всем комбинациям индексов $\rho, \sigma, \tau, \rho', \sigma', \tau'$ — всегда для постоянного значения t_1 . образуем теперь среднее значение этой величины по отношению к различным распределениям плотности. Из формулы (15) видно, что величины $J_{\rho\sigma\tau}$ не зависят от распределения плотности, так же как и величина A . Обозначая среднее значение величины чертой сверху, получаем

$$\overline{e_y^2} = A^2 \sum_{\rho} \sum_{\sigma} \sum_{\tau} \sum_{\rho'} \sum_{\sigma'} \sum_{\tau'} \overline{B_{\rho\sigma\tau} B_{\rho'\sigma'\tau'} J_{\rho\sigma\tau} J_{\rho'\sigma'\tau'}}.$$

Но так как в соответствии с § 3 величины B независимо удовлетворяют гауссовскому закону ошибок (по крайней мере в нашем приближении), то для $\rho \neq \rho', \sigma \neq \sigma'$ и $\tau \neq \tau'$ имеем

$$\overline{B_{\rho\sigma\tau} B_{\rho'\sigma'\tau'}} = 0.$$

Поэтому наше выражение для $\overline{e_y^2}$ сводится к

$$\overline{e_y^2} = A^2 \sum_{\rho} \sum_{\sigma} \sum_{\tau} \overline{B_{\rho\sigma\tau}^2 J_{\rho\sigma\tau}^2}.$$

Но это еще не то среднее значение, которое нам требуется найти. Необходимо произвести усреднение также и *по времени*. Время входит лишь в последний множитель выражения для $J_{\rho\sigma\tau}$. Учитывая, что среднее значение по времени до этого множителя равно $1/2$ и полагая для краткости

$$\frac{(\lambda - \lambda') l}{2} = \xi,$$

$$\frac{(\mu - \mu') l}{2} = \eta, \quad (16)$$

$$\frac{(\nu - \nu') l}{2} = \zeta,$$

для среднего $\overline{e_y^2}$ получаем окончательное выражение:

$$\overline{e_y^2} = \frac{1}{2} A^2 \left(\frac{l}{2}\right)^6 \sum \sum \sum \overline{B_{\rho\sigma\tau}^2} \frac{\sin^2 \xi}{\xi^2} \frac{\sin^2 \eta}{\eta^2} \frac{\sin^2 \zeta}{\zeta^2}.$$

Но по формуле (7) величина $B_{\rho\sigma\tau}^2$ не зависит от ρ , σ , τ , так что она может быть вынесена из-под знака суммы. Далее, величины ξ , соответствующие последовательным значениям ρ , согласно (16) и (15а) отличаются на $(\pi/2) \times (l/L)$, т. е. на бесконечно малые величины. Поэтому тройную сумму можно преобразовать в тройной интеграл. Так как в соответствии со сказанным интервал $\Delta\xi$ между двумя последовательными значениями в тройной сумме удовлетворяет условию

$$\Delta\xi \frac{2}{\pi} \frac{L}{l} = 1,$$

то

$$\sum \sum \sum \frac{\sin^2 \xi}{\xi^2} \frac{\sin^2 \eta}{\eta^2} \frac{\sin^2 \zeta}{\zeta^2} = \left(\frac{2}{\pi} \frac{L}{l}\right)^2 \sum \sum \sum \frac{\sin^2 \xi}{\xi^2} \frac{\sin^2 \eta}{\eta^2} \frac{\sin^2 \zeta}{\zeta^2} \Delta\xi \Delta\eta \Delta\zeta,$$

причем последняя тройная сумма сразу может быть записана в виде тройного интеграла. Из равенств (16) и (15а) вытекает, что этот интеграл следует брать практически в пределах от $-\infty$ до $+\infty$, так что он распадается на произведение трех интегралов, каждый из которых равен π . Учитывая это и подставляя значение \overline{A} , мы получаем с помощью соотношения (7) следующее выражение для $\overline{e_y^2}$

$$\overline{e_y^2} = \frac{RT_0}{N} \frac{\left(\frac{\partial \epsilon}{\partial \rho}\right)^2}{v^2 \frac{\partial^2 \psi}{\partial v^2}} \left(\frac{2\pi n}{c}\right)^4 \frac{l^3}{(4\pi D)^2} \frac{\mathfrak{A}_y^2}{2}$$

или, последовательно вводя удельный объем v и выражая c/n через длину волны возбуждающего света λ ,

$$\overline{e_y^2} = \frac{RT_0}{N} v \frac{\left(\frac{\partial \epsilon}{\partial v}\right)^2}{\frac{\partial^2 \psi}{\partial v^2}} \left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^4 \frac{\Phi}{(4\pi D)^2} \frac{\mathfrak{A}_y^2}{2}. \quad (17)$$

При этом опалесцирующий объем, форма которого несущественна, обозначен через Φ . Аналогичная формула получается для z -компоненты, тогда как x -компонента ϵ обращается в нуль. Отсюда видно, что интенсивность и поляризация опалесцентного света, испускаемого в заданном направлении, определяется проекцией электрического вектора возбуждающего

света на плоскость, нормальную лучу опалесцентного света, даже если это направление совпадает с направлением возбуждающего света ⁷.

Если J_e означает интенсивность возбуждающего света, J_0 — интенсивность опалесцентного света в определенном направлении на расстоянии D от места опалесценции, φ — угол между электрическим вектором возбуждающего света и плоскостью, нормальной к рассматриваемому опалесцентному лучу, то в соответствии с формулой (17) имеем

$$\frac{J_0}{J_e} = \frac{RT_0}{N} v \frac{\left(\frac{\partial \epsilon}{\partial v}\right)^2}{\frac{\partial^2 \psi}{\partial v^2}} \left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^2 \frac{\Phi}{(4\pi D)^2} \cos^2 \varphi. \quad (17a)$$

Вычислим еще кажущееся поглощение вследствие опалесценции, интегрируя по всем направлениям опалесцентного света. Обозначая через δ толщину пройденного слоя, через α — показатель поглощения ($e^{-\alpha \delta}$ равно степени ослабления интенсивности), получаем

$$\alpha = \frac{1}{6\pi} \frac{RT_0}{N} v \frac{\left(\frac{\partial \epsilon}{\partial v}\right)^2}{\frac{\partial^2 \psi}{\partial v^2}} \left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^4. \quad (18)$$

Большое значение имеет то обстоятельство, что главный результат нашего исследования, выраженный формулой (17a), позволяет найти точное значение постоянной N , т. е. абсолютного размера молекул. В дальнейшем этот результат будет применен к частному случаю однородного вещества, а также к бинарной смеси жидкостей вблизи критического состояния.

§ 5. Однородное вещество

В случае однородного вещества мы имеем

$$\psi = - \int p \, dv,$$

и, следовательно,

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial v^2} = - \frac{\partial p}{\partial v}.$$

⁷ Неудивительно, что наш опалесцентный свет разделяет это свойство с тем опалесцентным светом, который получается при рассеянии на взвешенных в жидкости телах, малых по сравнению с длиной волны света. Ведь в обоих этих случаях дело заключается в нерегулярных, быстро меняющихся локальных нарушениях однородности пронизываемого светом вещества.

Далее, используя соотношение Клаузиуса — Мосотти — Лоренца

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} v = \text{const},$$

находим

$$\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v}\right)^2 = \frac{(\varepsilon - 1)^2 (\varepsilon + 2)^2}{9v^2}.$$

Подставляя эти значения в формулу (17а), получаем

$$\frac{J_0}{J_e} = \frac{RT_0}{N} \frac{(\varepsilon - 1)^2 (\varepsilon + 2)^2}{9v \left(-\frac{\partial p}{\partial v}\right)} \left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^4 \frac{\Phi}{(4\pi D)^2} \cos^2 \varphi. \quad (17б)$$

В этой формуле, которая дает отношение интенсивностей опалесцентного и возбуждающего света в случае, когда оно измеряется на расстоянии D от первично освещаемого объема Φ , введены обозначения: R — газовая постоянная, T — абсолютная температура, N — число молекул в грамм-молекуле, ε — квадрат показателя преломления для длины волны λ , v — удельный объем, $\partial p / \partial v$ — производная давления по объему при постоянной температуре, φ — угол между вектором электрического поля возбуждающей волны и плоскостью, нормальной к рассматриваемому лучу опалесцентного света.

То, что производная $\partial p / \partial v$ должна быть изотермической, а не адиабатической, связано с тем, что из всех состояний, принадлежащих данному распределению плотности, наибольшей энтропией, а значит и самой большой статистической вероятностью при заданной полной энергии, обладает состояние с постоянной температурой.

Если вещество, о котором идет речь, будет идеальным газом, то направляется мысль положить $\varepsilon + 2 = 3$. Для этого случая получаем

$$\frac{J_0}{J_e} = \frac{RT_0}{N} \frac{(\varepsilon - 1)^2}{p} \left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^4 \frac{\Phi}{(4\pi D)^2} \cos^2 \varphi. \quad (17в)$$

Эта формула, как показывает приблизительный подсчет, позволяет очень хорошо объяснить преимущественное испускание голубого света освещаемой атмосферой⁸. Замечательно при этом, что наша теория *прямо* не использует гипотезу о дискретном строении вещества.

⁸ Соотношение (17в) можно также получить, суммируя излучение отдельных молекул газа и предполагая, что последние распределены совершенно беспорядочно. (Ср. Rayleigh, Phil. Mag., 1899, 47, 375; Papers, 4, 400). [Ср. Дж. В. Стратт (Лорд Рэлей). Волновая теория света. М.—Л. 1940, § 25.—Ред.]

§ 6. Смесь жидкостей

В случае смеси жидкостей соотношение (17а) также выполняется, если положить, что v = удельному объему единицы массы первой компоненты, ψ = работе, необходимой для того, чтобы перевести обратимым образом единицу массы первой компоненты при постоянной температуре от равновесного удельного объема к некоторому другому удельному объему. В случае, когда сосуществующая с рассматриваемой жидкой смесью газовая фаза (пар) является смесью идеальных газов, а сама жидкая смесь — несжимаемой, величину ψ можно заменить другими величинами, определяемыми на опыте. Тогда мы найдем ψ с помощью следующего элементарного рассмотрения.

Пусть с единичной массой первой компоненты смешана масса k второй компоненты. Тогда k есть мера состава смеси, общая масса которой равна $1 + k$. Эта смесь пусть имеет газовую фазу и пусть p'' — парциальное давление, v'' — удельный объем второй компоненты в газовой фазе. Предположим, что эта система помещена в оболочку с полупроницаемым участком, через которую может отводиться или вводиться только вторая (но не первая) компонента. Пусть во второй, относительно бесконечно большой оболочке находится относительно бесконечно большое количество смеси того состава (обозначаемого k_0), для которого мы хотим вычислить опалесценцию. Пусть вторая смесь также обладает газовой фазой и помещена в оболочку с полупроницаемой стенкой, а p_0'' и v_0'' пусть обозначают соответственно парциальное давление и удельный объем второй компоненты в пространстве газовой фазы. Пусть температура внутри обеих оболочек равна T_0 . Вычислим теперь работу $d\psi$, необходимую для того, чтобы с помощью обратимого переноса массы dk газовой фазы второй компоненты из второго сосуда в первый повысить концентрацию k в первом сосуде на dk . Эта работа складывается из трех частей:

$$- \frac{dk}{M''} p_0'' v_0'' \text{ (работы изъятия из второго сосуда),}$$

$$\frac{dk}{M''} RT_0 \ln \frac{p''}{p_0''} \text{ (работы изотермического сжатия до парциального давления } p_0'' \text{ в первом сосуде),}$$

$$+ \frac{dk}{M''} p'' v'' \text{ (работы введения в первый сосуд).}$$

При этом объеме жидкости по сравнению с объемом газа можно пренебречь. Здесь « M'' » означает молекулярный вес пара второй компоненты. Так как первая и третья части в соответствии с законом Бойля — Мариот-

та дают в сумме нуль, мы получаем

$$d\psi = \frac{RT_0}{M''} dk \ln \frac{p''}{p_0}.$$

Таким образом, функцию ψ можно вычислить непосредственно из концентраций и парциальных давлений. Теперь нам нужно определить $\partial^2\psi/\partial v^2$ для того состояния, которое мы обозначили индексом «0». Имеем

$$\ln \left(\frac{p''}{p_0} \right) = \ln \left(1 + \frac{p'' - p_0}{p_0} \right) = \ln(1 + \pi) = \pi - \frac{\pi^2}{2} + \dots,$$

где π — относительное изменение давления второй компоненты по сравнению с исходным состоянием. Из двух последних соотношений вытекает

$$\frac{\partial\psi}{\partial v} = \frac{RT_0}{M''} \frac{\pi - \frac{\pi^2}{2} + \dots}{\frac{\partial v}{\partial k}}.$$

Дифференцируя еще раз по v и учитывая, что

$$\frac{\partial}{\partial v} = \frac{\partial}{\partial k} \frac{\partial k}{\partial v},$$

мы получаем, подставляя в результат $\pi = 0$,

$$\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial v^2} \right)_0 = \frac{RT_0}{M''} \frac{\frac{\partial\pi}{\partial k}}{\left(\frac{\partial v}{\partial k} \right)^2} = \frac{RT_0}{M''} \frac{1}{p''} \frac{\partial p''}{\partial k} \frac{\partial k}{\partial v}.$$

Учитывая это, а также то, что

$$\frac{\partial\varepsilon}{\partial v} = \frac{\frac{\partial\varepsilon}{\partial k}}{\frac{\partial v}{\partial k}},$$

запишем формулу (17а) в виде:

$$\frac{J_0}{J_e} = \frac{M''}{N} \frac{v \left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial k} \right)^2}{\frac{\partial(\ln p'')}{\partial k}} \left(\frac{2\pi}{\lambda} \right)^4 \frac{\Phi}{(4\pi D)^2} \cos^2 \varphi. \quad (17\Gamma)$$

Эта формула, содержащая только доступные эксперименту величины, определяет опалесцентные свойства бинарных смесей жидкостей в той мере, в какой их насыщенные пары можно рассматривать как идеальные газы, вплоть до малой области в непосредственной окрестности критической точки. Однако в этой области, вследствие сильного поглощения света и его сильной зависимости от температуры, количественное исследование приходится пока считать невозможным. Мы повторим здесь обозначения для тех величин, которые не были приведены после формулы (17б); имеем:

M'' — молекулярный вес второй компоненты в газовой фазе; v — объем жидкой смеси, в котором содержится единичная масса первой компоненты; k — масса второй компоненты, приходящаяся на единицу массы первой компоненты; p'' — давление пара второй компоненты.

Чтобы не создавалось впечатления, будто обе компоненты играют в (17г) разную роль, заметим, что существует известное термодинамическое соотношение

$$\frac{1}{M''} \frac{dp''}{p''} = - \frac{1}{M'} \frac{1}{k} \frac{dp'}{p'}.$$

Из него можно заключить, что безразлично, какую компоненту называть первой и какую второй.

Количественное экспериментальное изучение рассмотренных здесь явлений представляло бы большой интерес. Ведь, с одной стороны, было бы очень важно знать, в самом ли деле принцип Больцмана правильно описывает рассмотренные здесь явления, а с другой стороны, — такие исследования могли бы дать точное значение числа N .

Цюрих, октябрь 1910 г.

Поступила 8 октября 1910 г.

ТЕОРИЯ КВАНТОВ СВЕТА И ПРОБЛЕМА ЛОКАЛИЗАЦИИ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОЙ ЭНЕРГИИ *

Сущность того, что понимают под «теорией квантов света», можно сформулировать следующим образом: излучение с частотой ν может испускаться или поглощаться вполне определенными порциями $h\nu^1$ (и не может испускаться или поглощаться меньшими порциями). Теория квантов света позволяет рассмотреть с единой точки зрения многие группы явлений, оставшихся до сих пор необъясненными. Из этой теории, например, следует закон фосфоресценции Стокса, основные законы испускания катодных лучей под действием видимого и ультрафиолетового света (а также основные законы испускания катодных лучей под действием рентгеновских лучей). В самом деле, кинетическая энергия L катодного излучения, возбужденного фотоэлектрическим способом, возрастает пропорционально (по крайней мере, почти пропорционально) частоте света, вызывающего излучение, в соответствии с формулой $L = c + h\nu$, где c — некоторая отрицательная постоянная, зависящая от природы рассматриваемого тела. Вообще можно утверждать, что квантовая теория света является количественным выражением того экспериментального факта, что энергия молекулярных процессов, обусловленных действием света, тем больше, чем больше энергия действующего света.

В настоящее время считается общепринятым, что молекулярная механика приводит к формуле излучения $\rho = K\nu^3 T$, вытекающей из уравнений Максвелла — Лоренца; это было, в частности, показано Джинсом и

* *Sur la théorie des quantités lumineuses et la question de la localisation de l'énergie électromagnétique.* Arch. Sci. physiques et naturelles., 1910, XXIX, 525—528.

¹ Коэффициент h означает универсальную постоянную, входящую в формулу закона излучения Вина, $\rho = h\nu^3 e^{-(h\nu/RT)}$, и в формулу Планка.

$$\rho = h\nu^3 \frac{1}{e^{(h\nu/RT)} - 1}.$$

Г. А. Лоренцом. Приведенная формула противоречит эксперименту и не содержит постоянной h . Отсюда следует, что основания теории надлежит модифицировать так, чтобы в ней фигурировала постоянная h . Только так можно построить теорию излучения и понять те фундаментальные законы излучения, о которых говорилось выше. Такая перестройка оснований теории до сих пор еще не производилась. Точно так же среди теоретиков не существует единого мнения по поводу следующего вопроса: можно ли объяснить кванты света единым образом, исходя из свойств вещества, испускающего или поглощающего свет, или же электромагнитному излучению, помимо волновой структуры, надлежит приписать еще и такую структуру, в которой энергия излучения должна быть разделена на определенные порции? Как мне кажется, я сумел доказать, что следует принять вторую точку зрения². В основе тех соображений, на которых строится мое доказательство, лежит принцип Больцмана, согласно которому энтропия S и вероятность W некоторого состояния изолированной системы связаны между собой соотношением

$$S = \frac{R}{N} \ln W,$$

где R — газовая постоянная, а N — число молекул, содержащихся в одной грамм-молекуле. Если известны положения и скорости всех молекул рассматриваемой системы, то для каждого состояния этой системы можно вычислить вероятность W , зная ее энтропию S , по указанной формуле. Наоборот, если система задана термодинамически, то энтропия S известна и, зная ее, можно вычислить вероятность каждого состояния системы. Правда, с помощью элементарной теории (например, с помощью молекулярной теории) нельзя найти вероятность W однозначно; однако всякую теорию, которая приводит к неправильному значению вероятности W любого из состояний системы, следует считать неприемлемой. Поэтому энтропию излучения в вакууме можно найти с помощью термодинамики, пользуясь законом излучения черного тела, и тем самым решить следующий вопрос. Рассмотрим две области пространства, заключенных внутри непроницаемых стенок и соединенных друг с другом трубой, которую можно перекрывать. Пусть V — объем одной из областей пространства, V_0 — общий объем обеих областей пространства. Предположим, что внутри этих областей имеется излучение, частота которого заключена между ν и $\nu + d\nu$, а полная энергия равна E_0 . Пусть требуется вычислить энтропию S системы при любом возможном распределении энергии E_0 между двумя областями. Зная энтропию S каждого из таких возможных распределений, можно найти вероятность, отвечающую каждому такому рас-

² A. Einstein. Ann. Phys., 1905, 17, 139. (Статья 7).

пределению. Например, этим методом в случае достаточно слабого излучения можно найти, что вероятность того, что вся энергия E_0 заключена в объеме V , задается выражением

$$W = \left(\frac{V}{V_0} \right)^{\frac{E_0}{h\nu}}.$$

Нетрудно показать, что это выражение несовместимо с принципом суперпозиции. Что касается распределения энергии между двумя областями пространства, то излучение ведет себя так, как если бы его энергия была локализована в $E_0/h\nu$ точках, движущихся независимо друг от друга. Отсюда следует, что излучение, если принять во внимание локализацию его энергии, должно обладать структурой, которая не вытекает из обычной теории, если только использование непроницаемых стенок не является недопустимым в наших рассуждениях.

В заключение заметим, что принимаемая обычно локализация энергии (так же, как и количество движения электромагнитного поля) отнюдь не следует из уравнений Максвелла — Лоренца. Более того, можно указать, например, распределение энергии, согласующееся с этими уравнениями, которое в случае статических и стационарных состояний полностью совпадает с распределением, вытекающим из старой теории дальнего действия.

О ПОНДЕРОМОТОРНЫХ СИЛАХ, ДЕЙСТВУЮЩИХ НА ФЕРРОМАГНИТНЫЕ ПРОВОДНИКИ С ТОКОМ, ПОМЕЩЕННЫЕ В МАГНИТНОЕ ПОЛЕ*

На проводник с током, помещенный в магнитное поле H , действует пондеромоторная сила, величина которой задается формулой

$$F = [iH], \quad (1)$$

где i — вектор плотности тока, а выражение в скобках означает векторное произведение.

Эта формула применима, в частности, и в том случае, когда тело проводника не обладает магнитными свойствами, т. е. когда индукция B равна напряженности магнитного поля H . Если же проводник может намагничиваться, следовательно, если его магнитное состояние характеризуется двумя отличными друг от друга векторами H и B , то следует поставить вопрос, какой из этих двух векторов приводит к появлению искомой пондеромоторной силы.

До сих пор эту роль приписывали вектору B и считали, что

$$F = [iB]. \quad (2)$$

Однако, рассматривая простой частный случай, мы покажем, что формула (1) справедлива и в случае намагничивающегося проводника.

Пусть D — металлический диск, по которому от центра к краю идет ток. Этот ток поддерживается батареей P . Остальные линии на схеме (см. рис. 1) дополняют цепь.

В силу принципа равенства действия и противодействия, каково бы ни было вещество, из которого изготовлен диск, результирующая всех

* *Sur les forces pondérométriques qui agissent sur des conducteurs ferromagnétiques disposés dans un champ magnétique et parcourus par un courant.* Arch. Sci. physiq. naturelles., 1910, XXX, 323—324.

электродинамических сил, действующих на различные части системы, равна нулю. В частности, равенство нулю этой результирующей должно выполняться и в том частном случае, когда диск D сделан из немагнитного вещества ($\mathbf{B} = \mathbf{H}$).

Рассмотрим далее случай, когда диск сделан из какого-нибудь твердого магнитного металла, например из стали, и представляет собой постоянный магнит, причем его силовые линии являются окружностями с центром в центре диска. В этом случае магнитное поле, возникающее при прохождении тока в диске, налагается на магнитное поле, обусловленное намагниченностью диска. Если напряженность последнего поля мы обозначим через \mathbf{H}_m , а его магнитную индукцию — через \mathbf{B}_m , то в силу симметрии из уравнений Максвелла получим, что

$$\mathbf{H}_m = 0.$$

Но очевидно, что $\mathbf{B}_m \neq 0$.

Кроме того, рассмотренное нами дополнительное намагничение не может приводить к появлению соответствующей дополнительной пондеромоторной силы, ибо если бы эта сила была единственной появляющейся пондеромоторной силой, то для рассматриваемой системы оказался бы нарушенным закон равенства действия и противодействия.

Итак, если $\mathbf{B}_m \neq 0$, дополнительная пондеромоторная сила обращается в нуль вместе с напряженностью \mathbf{H}_m . Отсюда следует, что принципу равенства действия и противодействия удовлетворяет формула (1), но не формула (2).

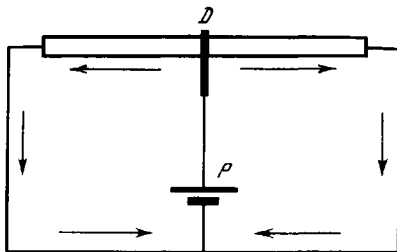


Рис. 1.

ЗАМЕЧАНИЕ К ЗАКОНУ ЭТВЕША *

Этвеш открыл эмпирически следующую закономерность для жидкостей, подтверждаемую, как известно, с замечательной точностью:

$$\gamma v^{1/3} = k(\tau - T). \quad (1)$$

При этом γ — поверхностное натяжение, v — молекулярный объем, k — универсальная постоянная, T — температура, τ — температура, почти совпадающая с критической. В то же время $\gamma - T d\gamma/dT$ есть энергия единицы поверхности. Учитывая, что v по сравнению с γ слабо зависит от температуры, можно с хорошим приближением положить

$$\left(\gamma - T \frac{d\gamma}{dT}\right) v^{1/3} = k\tau. \quad (1a)$$

Но, с одной стороны, по правилу соответственных состояний температура кипения при атмосферном давлении приближенно равна определенной доле критической температуры, а с другой — она пропорциональна теплоте парообразования (правило Трoutона).

Отсюда вытекает, что соотношение (1a) имеет приближенное следствие

$$\left(\gamma - T \frac{d\gamma}{dT}\right) v_s^{1/3} = k'(D_s - RT_s). \quad (1b)$$

Поскольку γ с большой точностью является линейной функцией температуры, скобки в левой части необязательно вычислять для температуры кипения при атмосферном давлении. Левая часть равенства равна энергии U_f , необходимой для того, чтобы увеличить поверхность жидкости

* *Bemerkung zu dem Gesetz von Eötvös. Ann. Phys., 1911, 34, 165—169.*

на величину боковой грани куба, содержащего одну грамм-молекулу. Разность $D_s - RT_s$ представляет собой внутреннюю энергию U_i , необходимую для испарения одной грамм-молекулы. Поэтому соотношение (16) можно записать в виде

$$\frac{U_f}{U_i} = k'. \quad (1в)$$

Обратимся теперь к интерпретации этого соотношения. Проведем (см. рисунок) через грамм-молекулярный куб сечение S , параллельное боковой грани. Тогда $2U_f$ будет равняться потенциальной энергии (отрицательной), соответствующей совокупности взаимодействий между молекулами по одну сторону S и молекулами по другую сторону S , а U_i — потенциальной энергии (с отрицательным знаком), соответствующей взаимодействиям всех молекул куба¹.

Наиболее очевидная фундаментальная гипотеза о молекулярных силах, ведущая к простой связи между U_f и U_i , заключается в следующем.

Радиус действия молекулярных сил велик по сравнению с размерами молекулы, но для молекул разного типа он одинаков. Две молекулы, разделенные расстоянием r , взаимодействуют с силой, которой соответствует отрицательная потенциальная энергия $c^2 f(r)$, где c — характерная для молекулы постоянная, $f(r)$ — универсальная функция r , а $f(\infty)$ приравнивается нулю. Этот случай ведет к простым соотношениям только тогда, когда суммы, изображающие U_f и U_i , можно записать в виде интегралов; мы будем (вместе с Ван-дер-Ваальсом) предполагать и это. Тогда простым вычислением получаем

$$U_f = c^2 N^2 K_2 v^{-4/3},$$

$$U_i = c^2 N^2 K_1 v^{-1}.$$

При этом интеграл

$$K_1 = \int f(r) d\tau$$

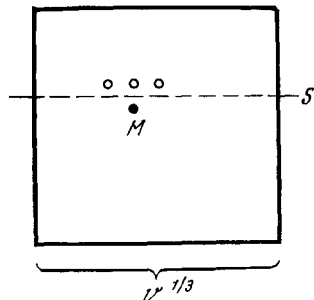


Рис. 1.

¹ Это не совсем точно, поскольку, конечно, не всю энергию U_i можно называть потенциальной энергией в смысле механики; это было бы допустимо только в том случае, если бы удельная теплоемкость при постоянном объеме в жидком и газообразном состоянии была одинаковой. Правильнее, возможно, было бы ввести теплоту парообразования, экстраполированную к абсолютному нулю.

берется по всему пространству,

$$K_2 = \frac{1}{2} \int_0^{\infty} \psi(\Delta) d\Delta,$$

где

$$\psi(\Delta) = \int_{\Delta}^{\infty} dx \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} f(r) dydz.$$

Таким образом, K_1 и K_2 — универсальные постоянные, зависящие только от элементарного закона молекулярных сил. Отсюда получаем

$$\frac{U_f}{U_i} = \frac{K_2}{K_1} v^{-1/3}, \quad (2)$$

в противоречии с подтверждаемым опытом соотношением (1в). Очевидно и без всяких вычислений, что с точностью до универсальных множителей отношение энергии U_f к U_i должно равняться отношению радиуса сферы действия молекулярных сил к ребру грамм-молекулярного куба ($v^{1/3}$). Итак, если радиус сферы действия сил является универсальным, то можно получить только соотношение (2), но не (1в).

Легко видеть, что в случае справедливости соотношения (2) было бы невозможно делать заключения о молекулярном весе жидкости, исходя из константы капиллярности.

Чтобы получить соотношение (1в), необходимо исходить из предположения, что радиус сферы действия молекулярных сил пропорционален $v^{1/3}$ или, что то же самое, расстоянию между соседними молекулами жидкости. Это предположение с первого взгляда кажется довольно абсурдным; в самом деле, почему радиус сферы действия молекулярных сил должен иметь какое-то отношение к расстоянию между соседними молекулами? Разумным это предположение становится только в том случае, если в сфере действия молекулы находятся не все, а *только соседние молекулы*. В этом случае в соответствии со сказанным должно получиться уравнение (1а), и мы можем даже оценить значение постоянной k' . Рассмотрение, которое я проведу для этого ниже, можно был бы, конечно, заменить более точным; но я выбрал его потому, что оно содержит минимум формальных элементов.

Представим себе, что молекулы регулярно распределяются в кубической решетке. Возьмем в ней элементарный куб, ребра которого содержат по три молекулы, так что весь куб содержит $3^3 = 27$ молекул. Одна из них в центре. Остальные 26, и только эти 26, будем считать соседями молекулы в центре и подсчитаем их расстояния до центральной молекулы.

Обозначая через ϕ взятую со знаком минус потенциальную энергию молекулы по отношению к соседней, находим, что ее потенциальная энергия по отношению ко всем соседним молекулам равна 26ϕ и поэтому

$$U_i = \frac{1}{2} N 26\phi.$$

Если мы представим себе далее, что наша центральная молекула M лежит непосредственно под плоскостью S на рисунке и что граничная плоскость изображенного там грамм-молекулярного куба параллельна боковым граням элементарного кубика решетки, то наша молекула M будет взаимодействовать с 9 молекулами ближайшего верхнего слоя. Так как непосредственно под плоскостью находится $N^{2/3}$ таких молекул M , то потенциальная энергия, которую мы обозначили выше через $2U_f$, будет равна

$$2U_f = 9N^{2/3}\phi.$$

Итак, получаем

$$\frac{U_f}{U_i} = \frac{9}{26} N^{-1/3}$$

или, подставляя для N значение $7 \cdot 10^{23}$,

$$\frac{U_f}{U_i} = 3 \cdot 10^{-9}.$$

С другой стороны, я определил из опыта с помощью соотношения (16) постоянную k' , которую в соответствии с соотношением (1в) следует приравнять к только что вычисленной величине, и получил для ртути и бензола значения

$$5,18 \cdot 10^{-9},$$

$$5,31 \cdot 10^{-9}.$$

Это согласие по порядку величины с значением, полученным грубым теоретическим рассмотрением, заслуживает серьезного внимания.

После устного замечания моего коллеги Г. Бредига я оценил, как изменится порядок величины теоретического отношения U_f/U_i , если предположить, что молекула взаимодействует не только с ближайшими, но и с более удаленными соседями. Тогда в кубе, содержащем молекулы, взаимодействующие с данной молекулой, будет находиться не 3^3 , а n^3 молекул. Оказывается при этом, что отношение U_f/U_i почти пропорционально n . Для $n = 5$ или $n = 7$ получаются еще правильные порядки величины отношения U_f/U_i . Несмотря на это в высшей степени вероят-

но, что молекула взаимодействует только с ближайшими соседями, ибо иначе трудно себе представить, чтобы радиус действия молекулярных сил был пропорциональным кубическому корню из молекулярного объема, а от других физических констант молекул не зависел.

При этом рассмотрении напрашивается еще одно замечание. Известно, что вещества с очень маленькими молекулами заметно отклоняются от закона соответственных состояний; не связано ли это с тем, что в этих веществах радиус сферы действия молекулярных сил больше утроенного радиуса молекулы?

Поступила 30 ноября 1910 г.

СВЯЗЬ МЕЖДУ УПРУГИМИ СВОЙСТВАМИ И УДЕЛЬНОЙ ТЕПЛОЕМКОСТЬЮ ТВЕРДЫХ ТЕЛ С ОДНОАТОМНЫМИ МОЛЕКУЛАМИ*

Мой коллега, проф. Цангер, обратил мое внимание на важную заметку, недавно опубликованную Сазерлендом¹. В этой заметке поставлен вопрос: носят ли упругие силы в твердых телах такой же характер, как те силы, которые возвращают в положение покоя носителей инфракрасных собственных колебаний, и следовательно, обуславливают их собственные частоты. Сазерленд нашел, что на этот вопрос с большой вероятностью надо дать утвердительный ответ по следующей причине: инфракрасные собственные частоты имеют такой же порядок величины, как и те частоты, которые соответствуют упругим поперечным колебаниям с половиной длины волны, равной расстоянию между соседними молекулами тела.

Однако при всей важности заметки Сазерленда ясно, что этим путем можно получить не более чем грубое оценочное соотношение, и в немалой степени потому, что известные инфракрасные собственные колебания необходимо рассматривать как колебания главным образом различно заряженных молекулярных ионов относительно друг друга, а упругие колебания — как колебания целых молекул. Поэтому мне кажется, что более точная проверка идеи Сазерленда возможна только в веществах с одноатомными молекулами, в которых, согласно опыту и теоретическим представлениям, оптические собственные колебания известного типа отсутствуют. Развита же мной теория удельной теплоемкости твердых тел², основанная на теории излучения Планка, позволяет найти из зависимости удельной теплоемкости от температуры собственные частоты одноатомных

.....
* *Eine Beziehung zwischen dem elastischen Verhalten und der spezifischen Wärme bei festen Körpern mit einatomigen Molekül.* Ann. Phys., 1911, 34, 170—174.

¹ W. Sutherland. Phil. Mag., 1910, 20, 657. (Ср. работу 27).

² A. Einstein. Ann. Phys., 1907, 22, 180. (Статья 11).

тел, являющиеся носителями тепла. Эти собственные частоты можно использовать для проверки идеи Сазерленда, сравнивая их с теми собственными частотами, которые получаются из рассмотрения упругих колебаний. Как это проделать — будет показано ниже, а пока сразу можно заметить, что в случае серебра идея Сазерленда о тождественности упругих сил и сил, определяющих собственные частоты, удовлетворительно подтвердилась.

О точном вычислении частот собственных колебаний по упругим константам пока нечего и думать. Напротив, мы воспользуемся здесь применявшимся в предшествующей работе грубым методом вычислений, который, однако, правильно отражает самое существенное.

Представим себе сначала, что молекулы вещества образуют кубическую пространственную решетку. Тогда каждая молекула будет иметь 26 соседних молекул, находящихся, конечно, не на равных расстояниях от нее. Однако мы будем поступать так, как если бы все эти 26 соседних молекул в состоянии покоя были равноудаленными от рассматриваемой молекулы.

Теперь мы должны выбрать правдоподобную, по возможности самую простую картину молекулярных сил. Сначала мы введем доказанное в предыдущей статье для жидкостей следующее фундаментальное предположение: каждая молекула взаимодействует только с своими соседями, но не с более удаленными молекулами. Пусть силы взаимодействия двух соседних молекул будут центральными, причем они исчезают, если расстояние между молекулами становится равным d . Если это расстояние равно $d - \Delta$, то будет действовать отталкивающая сила величиной $a \Delta$.

Вычислим теперь силу, с которой 26 соседних молекул противодействуют смещению данной молекулы. При этом мы будем считать, что 26 соседних молекул располагаются на поверхности не куба, а равновеликого шара радиуса d , так что имеем

$$\frac{4}{3} d^3 \pi = 8 \frac{v}{N}, \quad (1)$$

где v — молекулярный объем и N — число молекул в одной грамм-молекуле. Предположим, что молекула, находящаяся в центре шара, смещается в произвольном направлении на расстояние x , малое по сравнению d , и вычислим противодействующую смещению силу так, как если бы масса 26 молекул распределялась по поверхности шара равномерно. В проведенном из рассматриваемой молекулы элементе телесного угла $d\Omega$, ось которого образует с направлением смещения x угол θ , тогда будут находиться 26 $(d\Omega/4\pi)$ молекул, создающих в направлении смещения силу

$$- \frac{26}{4\pi} dx \cos \theta \cos \theta.$$

Интегрируя, мы получаем для силы, действующей на смещенную молекулу, значение

$$- \frac{26}{3} ax.$$

Отсюда, принимая массу молекулы равной M/N (M — молекулярный вес вещества), находим собственную частоту ν и соответствующую ей длину волны в пустоте λ . Имеем

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{26}{3} a \frac{N}{M}}, \quad (2)$$

$$\lambda = 2\pi c \sqrt{\frac{3}{26} \frac{M}{aN}}. \quad (2a)$$

Вычислим теперь, основываясь на тех же приближенных предположениях, коэффициенты сжимаемости вещества. Для этого мы найдем двумя разными способами работу A , необходимую для равномерного сжатия, и затем приравняем эти выражения.

Работа, необходимая для уменьшения расстояния между двумя соседними молекулами на величину Δ , равна $(a/2)\Delta^2$. Так как каждая молекула имеет 26 соседей, то работа, необходимая для уменьшения ее расстояния до соседних молекул, равна $26(a/2)\Delta^2$. Поскольку в единице объема имеется N/v молекул и поскольку каждый член $(a/2)\Delta^2$ принадлежит паре молекул, мы получаем

$$A = \frac{26}{4} \frac{N}{v} a\Delta^2.$$

С другой стороны, если κ есть сжимаемость, а Θ — сжатие единицы объема, то $A = 1/2 \kappa \Theta^2$, или, поскольку $\Theta = 3 \Delta/d$,

$$A = \frac{9}{2} \frac{\Delta^2}{\kappa d^2}.$$

Приравнявая эти два значения A , находим

$$\kappa = \frac{18}{26} \frac{v}{ad^2 N}. \quad (3)$$

Исключая a и d из равенств (1), (2a), (3), получаем

$$\lambda = \frac{2\pi}{\sqrt{6}} \left(\frac{6}{\pi}\right)^{1/3} \frac{c}{N^{1/3}} M^{1/3} \rho^{1/6} \sqrt{\kappa} = 1,08 \cdot 10^3 M^{1/3} \rho^{1/6} \sqrt{\kappa}.$$

Эта формула, естественно, предполагает, что полимеризация не происходит. Ниже (см. таблицу) приводятся вычисленные по этой формуле

собственные длины волн (в качестве меры собственных частот) металлов, для которых Грюнайзен³ определил объемную сжимаемость⁴.

Т а б л и ц а

Вещество	$\lambda \cdot 10^4$	Вещество	$\lambda \cdot 10^4$
Алюминий	45	Палладий	58
Медь	53	Платина	66
Серебро	73	Кадмий	115
Золото	79	Олово	102
Никель	45	Свинец	135
Железо	46	Висмут	168

Согласно теории удельной теплоемкости, основанной на теории излучения Планка, вблизи абсолютного нуля теплоемкость должна уменьшаться по следующему закону:

$$C = 3R \frac{e^{-\frac{a}{T}} \left(\frac{a}{T}\right)^2}{\left(e^{-\frac{a}{T}} - 1\right)^2},$$

где C означает теплоемкость грамм-молекулы и

$$\frac{h\nu}{k} = a = \frac{hc}{k\lambda}.$$

При этом h и k — это постоянные закона излучения Планка. Поэтому из хода удельной теплоемкости можно еще раз найти λ . Единственным из указанных выше веществом, удельная теплоемкость которого при низких температурах определена достаточно точно, является серебро. Для него Нернст⁵ нашел $a=162$, откуда получается $\lambda \cdot 10^4 = 90$, тогда как из удругих постоянных мы нашли $\lambda \cdot 10^4 = 73$. Это близкое совпадение поистине поразительно. Еще более точная проверка идеи Сазерленда станет, вероятно, возможной тогда, как будет усовершенствована молекулярная теория твердых тел.

Поступила 30 ноября 1910 г.

³ E. Grüneisen. Ann. Phys., 1908, 25, 848.

⁴ При этом температурной зависимостью сжимаемости пренебрегается.

⁵ Ср. W. Nernst. Bul. Seances Soc. franç. Phys., 1910, 1 fasc.

**ЗАМЕЧАНИЕ К МОЕЙ РАБОТЕ:
„СВЯЗЬ МЕЖДУ УПРУГИМИ СВОЙСТВАМИ
И УДЕЛЬНОЙ ТЕПЛОЕМКОСТЬЮ...“***

В названной работе ¹ я приписал Сазерленду открытие связи между упругими и оптическими свойствами твердых тел. Мне не было известно, что первым обратил внимание на эту фундаментальную связь Э. Маделунг ². Он открыл количественные соотношения между упругостью и (оптической) собственной частотой двухатомных соединений, которое точно соответствует соотношению, выведенному мной для одноатомных веществ, и удовлетворительно согласуется с опытом. Особо надо подчеркнуть, что Маделунг сумел получить свое соотношение при единственном допущении, что силы, действующие между атомами в молекуле, по порядку величины равны силам, действующим между однородными атомами соседних молекул; другими словами, изучавшиеся Маделунгом вещества, по-видимому, не образуют молекулярных соединений в твердом состоянии; эти вещества диссоциированы, по-видимому, полностью. Это полностью соответствует представлениям, полученным в результате исследования расплавленных солей.

Цюрих, январь 1911 г.

Поступила 30 января 1911 г.

* *Bemerkung zu meiner Arbeit: «Eine Beziehung zwischen dem elastischen Verhalten...».*
Ann. Phys., 1911, 34, 500.

¹ A. E i n s t e i n. Ann. Phys., 1911, 34, 170. (Статья 26).

² E. M a d e l u n g. Nachr. Akad. Wiss. Gött. Math.-phys. Kl., 1909, 20, II и 1910, 29, I; Phys. Zs., 1910, 11, 898.

ЗАМЕЧАНИЯ К РАБОТАМ П. ГЕРЦА: „О МЕХАНИЧЕСКИХ ОСНОВАХ ТЕРМОДИНАМИКИ“*¹

П. Герц в своих только что названных превосходных работах подверг критике два места моих работ по этому же предмету. Ниже я кратко выскажусь по поводу этой критики, причем замечу, что сказанное здесь является результатом устного обсуждения с П. Герцем, в ходе которого мы пришли к полному согласию по обоим рассматриваемым пунктам.

1. В предпоследнем абзаце § 13 своей второй работы Герц критикует мой вывод закона энтропии для необратимых процессов. Я считаю эту критику совершенно правильной. Мой вывод не удовлетворял меня уже тогда, и поэтому я вскоре опубликовал второй вывод, который также цитируется П. Герцем.

2. Содержащиеся в § 4 его первой статьи² возражения против рассмотрения температурного равновесия в первой из упомянутых моих работ основаны на недоразумении, вызванном слишком сжатой и недостаточно тщательной формулировкой этого рассмотрения.

Но так как эта проблема в достаточной мере уже выяснена работами других авторов и обсуждение ее к тому же вряд ли представит особый интерес, я не буду останавливаться на этом вопросе. Замечу только, что, по-моему, следует предпочесть предложенный Гиббсом в его книге путь, исходным пунктом которого является канонический ансамбль. Если бы книга Гиббса была мне известна в то время, я вообще не стал бы публиковать упомянутые работы, а ограничился бы рассмотрением некоторых частных вопросов.

Цюрих, октябрь 1910 г.

Поступила 30 ноября 1910 г.

* *Bemerkungen zu, den P. Hertz'schen Arbeiten: «Über die mechanischen Grundlagen der Thermodynamik»*. Ann. Phys., 1911, 34, 175—176.

¹ A. Einstein. Ann. Phys., 1902, 9, 425. (Статья 3); 1903, 11, 176. (Статья 4).

² P. Hertz. Ann. Phys., 1910, 33, 225, 537.

ЭЛЕМЕНТАРНОЕ РАССМОТРЕНИЕ ТЕПЛОВОГО ДВИЖЕНИЯ МОЛЕКУЛ В ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ *

В опубликованной ранее работе ¹ я показал, что между законом излучения и удельной теплоемкостью твердых тел (отклоняющейся от закона Дюлонга и Пти) должна существовать определенная связь ². Исследования Нернста и его учеников показывают теперь, что хотя удельная теплоемкость в целом ведет себя так, как это следует из теории излучения, однако истинный закон удельной теплоемкости систематически отклоняется от теоретического. Первая цель настоящей работы состоит в том, чтобы объяснить эти отклонения тем, что колебания молекул далеки от *монохроматических*. При этом теплоемкость атома твердого тела равна теплоемкости осциллятора, испытывающего сильное, а не слабое затухание в поле излучения. Поэтому приближение удельной теплоемкости к нулю с уменьшением температуры происходит менее круто, чем по прежней теории; тело ведет себя как набор резонаторов с собственными частотами, распределенными по некоторой области. Далее будет показано, что и формулу Линдемана и мою формулу для собственной частоты атома ν можно вывести с точностью до порядков величины численных коэффициентов из соображений размерности. Наконец, будет показано, что законы теплопроводности в кристаллических изоляторах не согласуются с молекулярной механикой, но порядок величины фактически наблюдаемой теплопроводности можно определить из соображений размерности, причем одновременно получается примерная зависимость теплопроводности одноатомных веществ от их атомного веса, атомного объема и собственной частоты.

* *Elementare Betrachtungen über die thermische Molekularbewegung in festen Körpern.* Ann. Phys., 1911, 35, 679—694.

¹ A. Einstein. Ann. Phys., 1907, 22, 184. (Статья 11).

² При этом тепловое движение в твердых телах понималось как монохроматические колебания атомов. Ср. также § 2 настоящей работы.

§ 1. О затухании тепловых колебаний атомов

В недавно опубликованной работе³ я показал, что приближенные значения собственных частот тепловых колебаний атомов можно получить, исходя из следующих предположений.

1. Силы, удерживающие атомы в их положениях равновесия, по существу совпадают с упругими механическими силами.

2. Упругие силы действуют только между ближайшими соседними атомами.

Правда, эти два предположения еще не совсем определяют теорию, так как элементарные законы взаимодействия между непосредственно соседними атомами можно выбирать до известной степени произвольно. Заранее также не ясно, сколько молекул надо считать «ближайшими соседями». Однако выбор конкретных гипотез по этим вопросам почти не сказывается на результатах, так что я буду пользоваться теми же простыми предположениями, которые были сделаны в предшествующей работе. Я буду также применять введенные там обозначения.

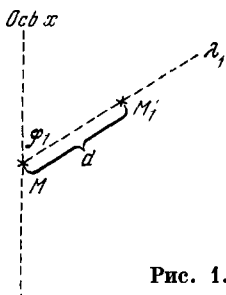


Рис. 1.

В цитированной работе я предположил, что каждый атом упруго взаимодействует с 26 соседними атомами, которые можно рассматривать равноценными по отношению к данному атому.

Вычисление собственной частоты проводилось следующим образом. Предполагалось, что 26 соседних атомов покоятся и что только рассматриваемый атом совершает незатухающие колебания, частоты которых вычисляются (из объемной сжимаемости). Однако в действительности 26 соседей не покоятся, но, подобно рассматриваемому атому, совершают колебания около своих положений равновесия. Упруго связанные с рассматриваемым атомом соседние атомы влияют на его колебания таким образом, что амплитуды вдоль координатных осей беспрестанно изменяются или, иначе говоря, колебания отклоняются от монохроматических. Наша первая задача состоит в том, чтобы оценить величину этого отклонения.

Пусть M обозначает рассматриваемую молекулу, колебания которой вдоль оси x мы изучаем; пусть x — мгновенное расстояние молекулы от ее положения равновесия. Пусть M'_1 далее обозначает соседнюю с M молекулу в положении равновесия, находящуюся, однако, в данный момент на расстоянии $d + \xi_1$ от положения равновесия M ; тогда M'_1 действует на M с силой $a(\xi_1 - x \cos \phi_1)$, направленной по MM'_1 . Компон-

³ A Einstein. Ann. Phys., 1914, 34, 170. (Статья 26).

нента этой силы вдоль оси x равна

$$a(\xi_1 - x \cos \varphi_1) \cos \varphi_1.$$

Обозначая через m массу молекулы M , получаем для M уравнение движения

$$m \frac{d^2x}{dt^2} = -x \sum a \cos^2 \varphi_1 + \sum a \xi_1 \cos \varphi_1,$$

где суммирование производится по всем 26 соседним атомам.

Вычислим теперь энергию, передаваемую данному атому соседними атомами за полупериод. Будем считать, что колебания как рассматриваемой молекулы, так и соседних молекул в течение половины периода являются чисто синусоидальными, т. е. положим

$$\begin{aligned} x &= A \sin 2\pi\nu t, \\ \xi_1 &= A'_1 \sin(2\pi\nu t_1 + \alpha_1), \\ &\dots \dots \dots \end{aligned}$$

Умножая уравнение движения на $(dx/dt) dt$ и интегрируя по половине периода, получаем для изменения энергии выражение

$$\int d \left\{ m \frac{\dot{x}^2}{2} + \sum (a \cos^2 \varphi) \frac{x^2}{2} \right\} = \sum a \cos \varphi_1 \int \xi_1 \frac{dx}{dt} dt.$$

Обозначая через Δ полное приращение энергии атома, через η_1, η_2 и т. д. — величины энергии, отдаваемой атому отдельными соседями за половину периода колебания, это уравнение можно написать в виде

$$\Delta = \sum \eta_n,$$

где

$$\eta_n = a \cos \varphi_n \int \xi_n \frac{dx}{dt} dt.$$

В соответствии с принятыми для x, ξ_1, \dots выражениями имеем при этом

$$\eta_n = \frac{\pi}{2} a \cos \varphi_n \sin \alpha_n A A'_n.$$

Отсюда ясно, что отдельные величины η_n с равной вероятностью могут быть и положительными и отрицательными, если учесть, что углы α_n меняют свои значения одинаково часто и притом независимо друг от друга. Поэтому и $\overline{\Delta} = 0$. Возьмем теперь в качестве меры изменения энергии среднее значение $\overline{\Delta^2}$. Вследствие указанных выше статистических свойств

величин η_1 и т. д. имеем

$$\overline{\Delta^2} = \sum \overline{\eta_n^2}.$$

Поскольку, как легко видеть,

$$\overline{\sin^2 \alpha_n A^2 A_n'^2} = \frac{1}{2} (\overline{A^2})^2,$$

имеем

$$\overline{\eta_n^2} = \left(\frac{\pi}{2} a\right)^2 \frac{1}{2} (\overline{A^2})^2 \cos^2 \varphi_n$$

и

$$\overline{\Delta^2} = \frac{\pi^2}{8} a^2 (\overline{A^2})^2 \sum \cos^2 \varphi_n.$$

Для приближенного вычисления суммы примем, что два из 26 атомов молекулы M' лежат на оси x , 16 атомов M' расположены под углом почти 45° (или 135°) к оси x , остальные 8 атомов лежат в плоскости yz . Тогда мы получаем $\sum \cos^2 \varphi_n = 10$, так что имеем

$$\sqrt{\overline{\Delta^2}} = \sqrt{\frac{10}{8}} \pi a \overline{A^2}.$$

Сравним теперь с этим средним приращением энергии атома среднюю энергию атома. Мгновенное значение потенциальной энергии атома равно

$$a \frac{x^2}{2} \sum \cos^2 \varphi = a \frac{x^2}{2} \cdot 10.$$

Следовательно, среднее значение потенциальной энергии есть

$$5a\overline{x^2} = \frac{5}{2} a\overline{A^2},$$

а среднее значение полной энергии E —

$$\overline{E} = 5a\overline{A^2}.$$

Сравнение \overline{E} с $\sqrt{\overline{\Delta^2}}$ показывает, что *изменение энергии за полупериод колебания по порядку величины равно самой энергии.*

Таким образом, наши формулы для x , ξ_1 и т. д., собственно, не совсем правильны даже для половины периода колебания. Тем не менее наш вывод, что энергия колебания заметно изменяется уже за время полупериода, остается в силе.

§ 2. Удельная теплоемкость простых твердых веществ и теория излучения

Прежде чем задать вопрос о следствиях из только что полученного результата, относящихся к теории удельной теплоемкости, мы напомним ход рассуждений, ведущий от теории излучения к теории удельной теплоемкости. Планк показал, что слабо затухающий вследствие излучения осциллятор с собственной частотой ν_0 в поле излучения плотностью \mathfrak{u} ($\mathfrak{u}d\nu$ = энергии излучения в области частот $d\nu$ на единицу объема) имеет среднюю энергию

$$\bar{E} = \frac{c^3 \mathfrak{u}_0}{8\pi\nu_0^2},$$

где c — скорость света в пустоте, ν_0 — собственная частота осциллятора, \mathfrak{u}_0 — плотность излучения для частоты ν_0 .

Пусть рассматриваемым осциллятором является ион, удерживаемый в положении равновесия квазиупругими силами. Пусть также в поле излучения имеются молекулы газа, находящиеся в статистическом (температурном) равновесии с излучением и испытывающие столкновения с нашим осциллятором — ионом. Вследствие этих столкновений энергия в среднем не передается осциллятору, так как иначе он нарушал бы термодинамическое равновесие между газом и излучением. Поэтому необходимо заключить, что средняя энергия, которую одни только молекулы газа могут сообщить нашему осциллятору, в точности равна средней энергии, сообщаемой осциллятору одним только излучением, и значит, равна \bar{E} . Поскольку к тому же для молекулярных столкновений в принципе несущественно, обладает рассматриваемый объект электрическим зарядом или нет, приведенное выше соотношение выполняется для каждого образования, колеблющегося почти монохроматически. Средняя энергия его связана со средней плотностью излучения \mathfrak{u} равной частоты при рассматриваемой температуре. Представляя атомы твердых тел как некие образования, колеблющиеся почти монохроматически, мы сразу получаем из формулы излучения формулу для удельной теплоемкости грамм-молекулы

$$N(dE/dT).$$

Очевидно, что это рассуждение, результат которого, как известно, противоречит результатам статистической механики, вообще не зависит ни от квантовой, ни от какой-либо другой теории излучения. Оно опирается только на 1) эмпирический закон излучения, 2) рассмотрение Планком резонаторов, основанное в свою очередь на электродинамике

Максвелла и механике, 3) представление о том, что колебания атомов с большой точностью являются синусоидальными.

По поводу второго пункта необходимо особо отметить, что уравнение колебаний осциллятора, применявшееся Планком, нельзя строго вывести, не обращаясь к механике. В самом деле, при решении задач о движении в электродинамике используется допущение, что сумма электромагнитных и иных сил, приложенных к электрону, всегда равна нулю, или — если приписывать соответствующему образованию весомую массу — что сумма электромагнитных и иных сил равна произведению массы на ускорение. Следовательно, априори существует почва для сомнений в правильности результата рассмотрения Планка хотя бы потому, что основы нашей механики в применении к быстропеременным процессам ведут к результатам, противоречащим опыту⁴, и это применение должно возбуждать недоверие и здесь. Тем не менее я думаю, что соотношение Планка, связывающее u_0 и \bar{E} , следует принять уже потому, что оно привело к правильному приближенному описанию удельной теплоемкости при низких температурах.

Напротив, в предыдущем параграфе было показано, что предположение «3» не соответствует действительности. Колебания атомов не являются гармоническими даже приближенно. Интервал частот атома настолько велик, что изменение энергии колебания в течение полупериода по порядку величины равно самой энергии. Значит, каждому атому следует приписывать не какую-то одну определенную частоту, а интервал частот $\Delta\nu$, по порядку величины равный самой частоте. Чтобы получить для удельной теплоемкости твердых тел точную формулу, надо было бы, основываясь на некоторой механической модели, провести для атома твердого тела рассмотрение, совершенно аналогичное выводу Планка для случая осциллятора с бесконечно малым затуханием. Следовало бы определить, при какой средней энергии колебания атом, обладающий электрическим зарядом, излучает в поле теплового излучения столько же энергии, сколько поглощает.

Пока я почти без успеха бился над этой программой, Нернст прислал мне корректурный оттиск работы⁵, содержащей поразительно хорошее предварительное решение задачи. Он нашел, что формула

$$\frac{3}{2} R \left[\frac{\left(\frac{\beta\nu}{T}\right)^2 e^{\beta\nu/T}}{(e^{\beta\nu/T} - 1)^2} + \frac{\left(\frac{\beta\nu}{2T}\right)^2 e^{\beta\nu/2T}}{(e^{\beta\nu/2T} - 1)^2} \right]$$

⁴ Ведь наша механика не смогла объяснить малую удельную теплоемкость твердых тел при низких температурах.

⁵ W. N e r n s t, F. A. L i n d e m a n. Sitzungsber. preuss. Akad. Wiss., 1914, 22.

превосходно изображает температурную зависимость атомной теплоемкости. То обстоятельство, что эта формула согласуется с опытом лучше, чем моя первоначальная, в соответствии со сказанным выше легко объясняется. Ведь эту формулу можно получить, предполагая, что атом совершает квазинезатухающие синусоидальные колебания половину времени с частотой ν , а другую половину времени — с частотой $\nu/2$. Значительное отклонение колебаний от монохроматических отражается этим способом самым простым путем.

Во всяком случае теперь нельзя считать ν равной собственной частоте атома; в качестве средней собственной частоты надо брать значение между ν и $\nu/2$. Следует заметить далее, что о точном совпадении тепловых и оптических собственных частот не может быть и речи, даже если собственные частоты разных атомов данного соединения почти совпадают, так как при тепловых частотах атом колеблется относительно всех соседних атомов, а при оптических частотах — только относительно соседних атомов, имеющих заряд противоположного знака.

§ 3. Вывод из соображений размерности формулы Линдемана и моей формулы для собственной частоты

Как известно, из соображений размерности можно найти прежде всего общие функциональные зависимости между физическими величинами, если известны все физические величины, входящие в рассматриваемую закономерность. Например, зная, что период колебания Θ математического маятника длиной l может зависеть только от ускорения свободного падения g , от массы маятника m и ни от чего больше, простым рассуждением на основе размерности можно получить для этой зависимости формулу

$$\Theta = C \sqrt{\frac{l}{g}},$$

где C — безразмерный числовой множитель. Но, как известно, соображения размерности могут дать и несколько больше, хотя и не вполне строго. В самом деле, безразмерные численные множители (как в нашем случае C), значение которых можно найти только с помощью более или менее детализированной математической теории, по порядку величины обычно равны единице. Правда, строго требовать этого нельзя, так как почему бы не появиться численному множителю $(12\pi)^3$ в результате математико-физического рассмотрения? Но такие случаи, бесспорно, редки. Предположим, например, что, измерив для одного единственного

математического маятника период Θ и длину l , мы получили бы по нашей формуле для постоянной C значение 10^{10} ; тогда мы стали бы относиться к нашей формуле с законным недоверием. Наоборот, если мы найдем из наших опытов для C значение около 6,3, доверие к формуле возрастет; наше основное предположение, что в искомую зависимость входят только Θ , l , g и больше никакие другие величины, станет для нас более вероятным.

Попытаемся теперь определить собственную частоту ν атома твердого тела из соображений размерности. Простейшая возможность заключается, очевидно, в том, что механизм колебаний определяется следующими величинами:

- 1) массой m атома (размерность m);
- 2) расстоянием d между двумя соседними атомами (размерность l);
- 3) силами, противодействующими изменению расстояния между соседними атомами; эти силы проявляются также при упругих деформациях; величина этих сил измеряется через коэффициент сжимаемости κ (размерность lt^2/m).

Единственное выражение для ν через эти три величины, имеющее правильную размерность, будет

$$\nu = C \sqrt{\frac{d}{m\kappa}},$$

где C — снова безразмерный численный множитель. Вводя вместо d молекулярный объем v ($d = \sqrt[3]{v/N}$), вместо m — так называемый атомный вес M ($M = Nm$), получаем

$$\nu = CN^{1/2} v^{1/2} M^{-1/2} \kappa^{-1/2} = C \cdot 1,9 \cdot 10^7 M^{-1/2} \rho^{-1/2} \kappa^{-1/2},$$

причем ρ означает плотность.

Полученная мной из молекулярно-кинетических соображений формула

$$\lambda = 1,08 \cdot 10^3 M^{1/2} \rho^{1/2} \kappa^{1/2},$$

или

$$\nu = 2,8 \cdot 10^7 M^{-1/2} \rho^{-1/2} \kappa^{-1/2},$$

согласуется с этой формулой при численном множителе C порядка единицы. Численный множитель, найденный мною ранее, удовлетворительно согласуется с опытом⁶. Так, из сжимаемости по моей формуле для меди

⁶ Относительно степени приближения, с которой выполняется эта формула, см. последний абзац этого параграфа.

находим

$$\nu = 5,7 \cdot 10^{12},$$

тогда как с помощью приведенной в § 2 формулы Нернста для удельной теплоемкости получается

$$\nu = 6,6 \cdot 10^{12}.$$

Но это значение ν нельзя считать «истинной собственной частотой». О последней мы знаем только, что она лежит между частотой ν по Нернсту и половиной ее. Пока отсутствует точная теория, напрашивается мысль считать «истинной собственной частотой» $\frac{\nu + \nu/2}{2}$, которая по Нернсту имеет для меди значение

$$\nu = 5,0 \cdot 10^{12},$$

близкое к значению, вычисленному по сжимаемости.

Обратимся теперь к формуле Линдемана⁷. Снова будем предполагать, что на собственную частоту влияет прежде всего масса атома и расстояние между соседними атомами d . Кроме того, предположим, что для твердого состояния с достаточным здесь приближением выполняется закон соответственных состояний. Тогда с добавлением еще одной характеристической постоянной вещества, независимой от названных выше двух, свойства вещества, а значит и собственная частота, будут полностью определены. В качестве этой третьей величины мы возьмем температуру плавления T_s . Разумеется, для рассуждений из соображений размерностей она прямо неприменима, так как ее нельзя непосредственно измерить в системе CGS. Поэтому мы возьмем вместо T_s в качестве меры температуры величину энергии $\tau = (RT_s/N)$. Величина τ равна одной трети энергии, которой атом обладает при температуре кипения в соответствии с кинетической теорией теплоты (R — газовая постоянная, N — число атомов в грамм-атоме). Соображения размерности сразу дают

$$\nu = C \sqrt{\frac{\tau}{md^2}} = CR^{1/2}N^{1/2} \sqrt{\frac{T_s}{Mv^{3/2}}} = C \cdot 0,77 \cdot 10^{12} \sqrt{\frac{T_s}{Mv^{3/2}}}.$$

Формула Линдемана гласит

$$\nu = 2,12 \cdot 10^{12} \sqrt{\frac{T_s}{Mv^{3/2}}}.$$

И здесь безразмерная постоянная C по порядку величины равна единице

⁷ F. L i n d e m a n n. Phys. Zs., 1910, 11, 609.

Исследования Нернста и его учеников⁸ показывают, что эта формула, хотя она и основана на очень смелой гипотезе, дает удивительно хорошее согласие со значениями γ , определенными из удельной теплоемкости. Отсюда, по-видимому, вытекает, что для простых тел в твердом и жидком состояниях с замечательной точностью выполняется закон соответственных состояний. Формула Линдемана оправдывается, по-видимому, даже заметно лучше, чем моя формула, основанная на менее смелых допущениях. Это тем более странно, что и мою формулу, конечно, можно вывести из закона соответственных состояний. Если обе формулы — Линдемана и моя — правильны, то отношение $M/\rho_s T_m$, получаемое делением одной формулы на другую, не должно зависеть от природы вещества; впрочем, это соотношение можно вывести и прямо из закона соответственных состояний. Однако для этого отношения, принимая значения Грюнейзена для сжимаемости металлов⁹, получают значения, меняющиеся от $6 \cdot 10^{-15}$ до $15 \cdot 10^{-15}$! В сочетании с тем, что закон соответственных состояний в случае формулы Линдемана оправдывается хорошо, это выглядит довольно странно. Может быть, дело в том, что во всех определениях объемной сжимаемости металлов скрываются еще систематические ошибки? Измерение сжимаемости, видимо, из-за больших экспериментальных трудностей при всестороннем давлении не производилось. Возможно, такие измерения, проведенные в отсутствие угловых деформаций, дали бы значения κ , существенно отличные от полученных до сих пор. С точки зрения теории по меньшей мере существует такое подозрение.

§ 4. Замечания о теплопроводности изоляторов

Найденный в § 1 результат позволяет предпринять попытку приближенного вычисления теплопроводности твердых веществ, не обладающих металлической проводимостью. В самом деле, если средняя кинетическая энергия атома есть ε , то в соответствии с § 1 за половину периода колебания атом отдает соседям в среднем энергию $\alpha\varepsilon$, причем коэффициент α несколько меньше единицы. Допустим, что атомы расположены в решетке, и рассмотрим атом A , расположенный непосредственно рядом с мысленной плоскостью, не проходящей ни через один атом; тогда атом A за полу-период колебания будет передавать через плоскость в среднем энергию

$$\alpha\varepsilon \frac{g}{26},$$

⁸ Ср. в особенности W. Nernst. Sitzungsber. preuss. Akad. Wiss., 1911, 13, 311.

⁹ E. Grüneisen. Ann. Phys., 1900, 25, 848

а за единицу времени — энергию

$$\alpha \varepsilon \frac{9}{26} 2\nu.$$

Если d — наименьшее расстояние между соседними атомами, то на единицу площади с одной стороны плоскости приходится $(1/d)^2$ атомов, посылающих вместе энергию

$$\alpha \frac{9}{13} \nu \frac{1}{d^2} \varepsilon$$

через единичную площадку плоскости в одном направлении (в направлении возрастающих значений x). Так как молекулы на другой стороне слоя посылают через единичную площадку энергию

$$-\alpha \frac{9}{13} \frac{1}{d^2} \left(\varepsilon + \frac{d\varepsilon}{dx} d \right)$$

в направлении отрицательных значений x , то результирующий поток энергии будет равен

$$-\alpha \frac{9}{13} \nu \cdot \frac{1}{d} \frac{d\varepsilon}{dx}.$$

Учитывая, что $d = (v/N)^{1/2}$, и обозначая через W теплосодержание грамм-атома при температуре T , мы получаем для потока энергии выражение

$$-\alpha \frac{9}{13} \nu v^{-1/2} N^{-3/2} \frac{dW}{dT} \frac{dT}{dx}$$

и, следовательно, для коэффициента теплопроводности k

$$k = \alpha \frac{9}{13} \nu v^{-1/2} N^{-3/2} \frac{dW}{dT}.$$

Измеряя W в калориях, мы получаем k в обычных единицах ($\text{кал/см} \cdot \text{сек} \cdot \text{град}$). Если в рассматриваемой области температур вещество удовлетворяет закону Дюлонга — Пти, то, поскольку

$$\frac{dW}{dT} = \frac{3R}{\text{Тепловой эквивалент}} = \frac{3 \cdot 8,3 \cdot 10^7}{4,2 \cdot 10^7} \sim 6,$$

мы можем положить

$$k = \alpha \cdot 4N^{-3/2} \nu v^{-1/2}.$$

Плоскость

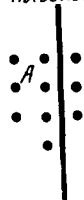


Рис. 2.

Применяя эту формулу сначала к хлористому калию (KCl), который, по Нернсту, имеет такую же теплоемкость, как и вещество с одинаковыми атомами, и принимая для ν значение $3,5 \cdot 10^{12}$, найденное Нернстом из хода теплоемкости, мы получаем

$$k = \alpha \cdot 4(6,3 \cdot 10^{-23})^{-3/2} \cdot 3,5 \cdot 10^{12} \left(\frac{74,4}{2 \cdot 2}\right)^{-1/2} = \alpha \cdot 0,0007,$$

тогда как опыт ¹⁰ дает при комнатной температуре

$$k = 0,016.$$

Таким образом, теплопроводность намного больше, чем следовало ожидать из нашего рассмотрения. По нашей формуле ¹¹ в пределах применимости закона Дюлонга — Пти значение k не должно бы зависеть от температуры. Однако по данным Эйкена действительное поведение кристаллических непроводников совсем другое; k изменяется приблизительно как $1/T$. Отсюда мы должны заключить, что механика не в состоянии объяснить теплопроводность непроводников ¹². Следует добавить, что предположение о квантовом распределении энергии также ничего не дает для объяснения результатов Эйкена.

Опираясь на важный результат Эйкена, что теплопроводность кристаллических изоляторов почти пропорциональна $1/T$, можно провести интересное рассмотрение из соображений размерности. Определим «теплопроводность в естественных единицах» $k_{\text{ест}}$ соотношением:

$$\text{Поток тепла через единицу площади в секунду} = -k_{\text{ест}} \frac{d\tau}{dx},$$

где поток тепла выражается в абсолютных единицах и $\tau = RT/N$. Величина $k_{\text{ест}}$, измеряемая в системе CGS, имеет размерность $[l^{-1} t^{-1}]$. Эта величина в одноатомном твердом изоляторе может зависеть от следующих величин: d (расстояния между соседними атомами; размерность l), m (массы атома; размерность m), ν (частоты атома; размерность t^{-1}), τ (меры температуры; размерность $m^{1/2} t^{-2}$). Если мы предполагаем, что $k_{\text{ест}}$ не зависит от других величин, то рассмотрение на основе размерности показывает, что она выражается формулой вида

$$k_{\text{ест}} = C d^{-1} \nu^1 \tau \left(\frac{m^1 d^2 \nu^2}{\tau^1}\right),$$

¹⁰ Ср. А. Е с к е н. Ann. Phys., 1911, 34, 217.

¹¹ Иди по очевидным соображениям подобия.

¹² Следует отметить, что вследствие этого рассуждения §§ 1 и 2 ставятся под сомнение.

где C означает снова постоянную порядка единицы, а φ — произвольную функцию, которая, однако, в случае механической модели при квазиупругих силах между атомами должна быть постоянной. Но, по данным Эйкена, мы должны считать φ приблизительно пропорциональной своему аргументу, чтобы величина $k_{\text{ест.}}$ была обратно пропорциональной температуре τ . Так, мы получаем

$$k_{\text{ест.}} = C m^1 d^1 v^3 \tau^{-1},$$

причем C — новая постоянная порядка единицы. Вводя вместо $k_{\text{ест.}}$ снова k , пользуясь для измерения теплового потока калориями и для измерения разности температур градусами Цельсия, а также заменяя m , d , τ их выражениями через M , v и T , мы получаем

$$k = \frac{1}{4,2 \cdot 10^7} \frac{R}{N} C \frac{M}{N} \left(\frac{v}{N} \right)^{1/2} v^3 \frac{N}{RT} = C \frac{N^{-1/2}}{4,2 \cdot 10^7} \frac{M v^{1/2} v^3}{T}.$$

Эта формула дает соотношение между теплопроводностью, атомным весом, атомным объемом и собственной частотой. Для KCl мы из этой формулы находим:

$$k_{273} = C \cdot 0,007.$$

Опыт дает $k_{273} = 0,0166$, так что C действительно порядка единицы. Это можно рассматривать как подтверждение предположений, на которых основан наш анализ размерностей. До какой степени C не зависит от природы вещества, покажет опыт; задача теории будет состоять в таком видоизменении молекулярной механики, которое давало бы как закон теплоемкости, так и, вероятно, не столь простой закон теплопроводности.

Прага, май 1911 г.

Поступила 4 мая 1911 г.

Дополнение при корректуре

Для разъяснения сказанного в конце § 2 необходимо заметить следующее. Обозначая через $\varphi(v/v_0)$ функцию, показывающую частоту появления во времени мгновенного значения v , через $\Phi(v_0/T)$ — удельную теплоемкость монохроматического осциллятора с частотой v_0 , можно выразить удельную теплоемкость немонахроматического осциллятора формулой

$$\tau = \int_{x=0}^{x=\infty} \Phi\left(\frac{v_0 x}{T}\right) \varphi(x) dx.$$

Формула Нернста получается, если функция $\varphi(x)$ принимает отличные от нуля значения только для $x = 1$ и $x = 1/2$.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ ЗАКОНА ФОТОХИМИЧЕСКОГО ЭКВИВАЛЕНТА *

Ниже выводится существенно термодинамическим путем одновременно закон излучения Вина и закон фотохимического эквивалента. Последний я понимаю как утверждение о том, что для разложения грамм-эквивалента в фотохимическом процессе необходима энергия излучения $Nh\nu$, где N — число молекул в грамм-молекуле, h — известная постоянная в формуле излучения Планка, ν — частота падающего излучения¹. Закон, в сущности, оказывается следствием предпосылки, что число разрушаемых в единицу времени молекул пропорционально плотности падающего излучения; однако надо подчеркнуть, что, как будет показано в конце работы, соотношения термодинамики и закон излучения не позволяют заменить это предположение каким-либо другим.

Из сказанного далее становится ясно, что закон фотохимического эквивалента или ведущие к нему предположения оправдываются только до тех пор, пока действующее излучение удовлетворяет закону Вина. Но для такого излучения справедливость закона едва ли можно подвергать сомнению.

§ 1. О термодинамическом равновесии между излучением и частично диссоциированным газом с точки зрения закона действующих масс

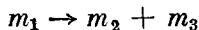
Пусть в объеме V находится смесь трех химически разных газов с молекулярными весами m_1 , m_2 , m_3 . Пусть n_1 — число грамм-молекул первого газа, n_2 — второго газа, n_3 — третьего газа². Предположим, что между

* *Thermodynamische Begründung des photochemischen Äquivalentgesetzes*. Ann. Phys., 1912, 37, 832—838. (Ср. Дополнение.— Статья 31.— *Ред*).

¹ Ср. А. Einstein. Ann. Phys., 1907, 17, 132 (Статья 7).

² Разумеется, один из газов с индексами 2 и 3 может состоять из электронов.

этими тремя видами молекул возможна химическая реакция, заключающаяся в том, что одна молекула первого типа распадается на одну молекулу второго и одну молекулу третьего типа. В условиях термодинамического равновесия реакции



и



идут с одинаковой скоростью.

Рассмотрим случай, когда распад молекул m_1 происходит исключительно под действием теплового излучения, точнее, под действием той части теплового излучения, для которой частота мало отличается от некоторой частоты ν_0 . Пусть при таком распаде в среднем поглощается энергия излучения ϵ . В этом случае при обратном процессе соединения молекул m_2 и m_3 в m_1 должно испускаться излучение с частотой около ν_0 и энергии излучения, испускаемая при процессе рекомбинации, в среднем также должна быть равной ϵ , так как иначе равновесность излучения нарушалась бы в присутствии газа — ведь число актов распада равно числу рекомбинаций.

Если смесь газов обладает температурой T , то, конечно, может существовать термодинамическое равновесие системы при условии, что находящаяся в рассматриваемом объеме излучение в окрестности ν_0 обладает такой же спектральной (монохроматической) плотностью излучения ρ , как и тепловое излучение при температуре T . Проанализируем теперь обе только что упомянутые реакции, сделав некоторые предположения об их механизме.

Пусть распад молекулы первого типа происходит так, как будто остальных молекул нет (предположение I). Отсюда следует, что при прочих равных условиях число распадающихся в единицу времени молекул первого типа пропорционально их количеству (n_1) и что это число можно считать независимым от плотностей трех газов. Кроме того, предположим, что вероятность распада молекулы первого типа в течение некоторого интервала времени пропорциональна монохроматической плотности излучения ρ (предположение II).

Следует особо подчеркнуть, что правильность второго предположения далеко не очевидна. Оно содержит утверждение, что химическое действие излучения, падающего на некоторое тело, зависит только от общего количества действующего излучения, а не от интенсивности его. Это предположение полностью исключает существование нижнего порога действия излучения и противоречит результатам двух работ Э. Варбурга³, послуживших поводом для написания настоящей статьи.

.....
E. Warburg Verhandl. Dtsch. Phys. Ges., 1908, 9, 24 и 1909, 9, 21.

Из двух предположений следует, что число Z молекул первого типа, распадающихся в единицу времени, определяется выражением⁴

$$Z = A\rho n_1. \quad (1)$$

Множитель пропорциональности A в соответствии со сказанным может зависеть только от температуры газа. Как будет показано далее, это равенство выполняется и в том случае, если спектральная плотность излучения ρ (при частоте ν_0) не соответствует температуре газа T .

Мы будем предполагать, что рекомбинация — это обыкновенный процесс второго порядка в смысле закона действующих масс и что, следовательно, число молекул первого типа, образующихся в единице объема за единицу времени, пропорционально произведению концентраций n_2/V и n_3/V , причем коэффициент пропорциональности зависит только от температуры газа, а не от плотности существующего излучения (предположение III). Таким образом, число Z' молекул первого типа, образующихся в единицу времени, есть

$$Z' = A'V \frac{n_2}{V} \frac{n_3}{V}. \quad (2)$$

Рассматриваемая система, состоящая из излучения и газовой смеси, будет всегда находиться в термодинамическом равновесии, если число актов распада Z будет равно числу актов рекомбинации Z' ; ибо в этом случае сохраняется не только количество молекул каждого типа, но и количество имеющегося излучения⁵. Это условие гласит

$$\frac{\frac{n_2}{V} \frac{n_3}{V}}{\frac{n_1}{V}} = \frac{\eta_2 \eta_3}{\eta_1} = \frac{A}{A'} \rho, \quad (3)$$

причем A и A' зависят только от температуры газа. Наше рассмотрение приводит к своеобразному следствию, что при данной температуре газа и произвольно заданной плотности излучения (а значит, и температуре излучения) возможно термодинамическое равновесие. Однако это следствие не противоречит второму началу термодинамики, так как с переносом тепла от излучения к газу неизбежно связан определенный химический процесс; с помощью рассмотренной нами системы нельзя построить вечный двигатель второго рода.

⁴ Ср. статью 31, формула (1a).— *Прим. ред.*

⁵ При чтении корректуры я заметил, что это существенное для дальнейшего заключение справедливо только при условии, что при данной температуре газа ε не зависит от ρ .

§ 2. Условие термодинамического равновесия для системы, рассмотренной в § 1

Если S_s — энтропия находящегося в объеме V излучения, S_g — энтропия газовой смеси, то для каждого из найденных в предыдущем параграфе равновесных состояний должно выполняться условие, что для всякого бесконечно малого виртуального изменения состояний излучения и газа изменения полной энтропии системы не происходит. Рассмотрим виртуальное изменение, заключающееся в том, что количество энергии излучения $N\varepsilon$ (в окрестности ν_0) переходит в энергию газовой смеси с одновременным распадом молекулы (грамм-молекулы) первого газа. При таком виртуальном изменении температура смеси должна была бы заметно измениться. Чтобы избежать этого, мы, как известно, должны полагать, что газовая смесь постоянно может передавать тепло бесконечно большому термостату с той же температурой T . Тогда при виртуальном изменении температура газовой смеси не изменится; напротив, необходимо учесть, что термостат при виртуальном изменении приобретает в виде теплоты энергию — $(\delta E_s + \delta E_g)$, где E_s и E_g означают соответственно энергии излучения и газа. Поэтому условие равновесия гласит

$$\delta S_s + \delta S_g - \frac{\delta E_s + \delta E_g}{T} = 0. \quad (4)$$

Вычислим теперь отдельные члены этого уравнения. Для рассматриваемого здесь виртуального изменения имеем

$$\delta E_s = -N\varepsilon,$$

$$\delta S_s = -\frac{N\varepsilon}{T_s},$$

где T_s — температура, соответствующая плотности излучения ρ . Вариации величин, относящихся к газу, мы вычислим обычными методами термодинамики, считая — что для дальнейшего несущественно — удельные теплоемкости не зависящими от температуры. Получаем прежде всего

$$E_g = \sum n_1 (c_{v_1} T + b_1),$$

$$S_g = \sum n_1 \left(c_{v_1} \ln T + c_1 - R \ln \frac{n_1}{V} \right).$$

Здесь введены обозначения: c_{v_1} — теплоемкость грамм-молекулы газа при постоянном объеме, b_1 — энергия грамм-молекулы первого газа при $T = 0$, c_1 — постоянная интегрирования для энтропии первого газа.

Из этих уравнений непосредственно получаем

$$\begin{aligned}\delta E_g &= \sum \delta n_1 (c_v T + b_1), \\ \delta S_g &= \sum \delta n_1 (c_v \ln T + c_1 - R - R \ln \frac{n_1}{V}),\end{aligned}$$

причем следует положить

$$\delta n_1 = -1, \quad \delta n_2 = +1, \quad \delta n_3 = +1. \quad (4a')$$

Уравнение (4), вследствие этих значений для вариаций и уравнения (3), принимает вид

$$-\frac{N\varepsilon}{RT_s} + \ln \alpha - \ln \left(\frac{A}{A'} \rho \right) = 0, \quad (4a)$$

где для краткости сделана подстановка

$$\ln \alpha = \frac{N\varepsilon}{T} + \frac{1}{R} \sum \delta n_1 \left(c_v \ln T + c_1 - R - c_{v_1} - \frac{b_1}{T} \right). \quad (4a'')$$

Величина α не зависит от T_s .

§ 3. Следствия из условия равновесия

Запишем теперь уравнение (4a) в виде

$$\rho = \frac{A'\alpha}{A} e^{-\frac{N\varepsilon}{RT_s}}. \quad (4б)$$

Так как соотношение между T_s и ρ не может содержать T , то величины $A'\alpha/A$ и ε должны быть независимыми от T . Поскольку эти величины не зависят также от T_s , мы приходим к соотношению между ρ и T_s , соответствующему формуле излучения Вина. Отсюда мы заключаем:

Положенные в основу § 1 предположения о ходе фотохимических процессов совместимы с эмпирически известным законом теплового излучения только в том случае, если действующее излучение попадает в область применимости формулы Вина; однако в этом случае закон Вина является следствием наших предположений.

Вводя постоянную Планка, записывая формулу излучения Вина в виде

$$\rho = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} e^{-\frac{h\nu}{kT_s}}$$

и сравнивая с (4б), мы приходим к выводу, что должны выполняться соотношения

$$\varepsilon = h\nu_0, \quad (5)$$

$$\frac{A'\alpha}{A} = \frac{8\pi h\nu_0^3}{c^3}. \quad (6)$$

Таким образом, в качестве важнейшего следствия мы получаем соотношение (5), утверждающее, что *молекула газа, распадающаяся при поглощении излучения частоты ν_0 , при своем распаде поглощает (в среднем) энергию излучения $h\nu_0$* . Мы рассматривали реакцию простейшего вида, но соотношение (5) можно было бы вывести другим способом и для других реакций в газах, происходящих при поглощении света. Очевидно также, что это соотношение аналогичным образом можно доказать для разбавленных растворов. Оно, вероятно, справедливо для общего случая.

Заменяя далее с помощью (6) величину α в соотношении (4а'), учитывая уравнение (3), применяя закон излучения Вина и полагая для краткости $\eta_2\eta_3/\eta_1 = \kappa$, мы получаем

$$\ln \kappa = \frac{Nh\nu_0}{RT} - \frac{Nh\nu_0}{RT_s} + \frac{1}{R} \sum \delta n_1 \left[c_{v_1} \ln T + c_1 - (c_{v_1} + R) + \frac{b_1}{T} \right].$$

Это уравнение при $T = T_s$ переходит в известное уравнение диссоциационного равновесия газов — доказательство того, что изложенная здесь теория не противоречит термодинамической теории диссоциации.

Прага, январь 1912 г.

Поступила 18 января 1912 г.

ДОПОЛНЕНИЕ К МОЕЙ РАБОТЕ „ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ ЗАКОНА ФОТОХИМИЧЕСКОГО ЭКВИВАЛЕНТА“*

В названной выше работе¹, основываясь на некоторых подсказываемых опытом предположениях, я показал чисто термодинамическим способом, что при фотохимическом разложении молекулы газа (слабо интенсивным) излучением частоты ν_0 поглощается (в среднем) энергия излучения $h\nu_0$. Это исследование необходимо дополнить в одном существенном пункте. А именно, в этой работе предполагалось, что фотохимическое разложение газа может происходить только в бесконечно малой области частот света. Поэтому нельзя было получить ответ на вопрос, чем определяется величина поглощенной на одну молекулу энергии — частотой поглощаемого света или же собственной частотой поглощающей молекулы.

Ответ на этот вопрос можно получить только при рассмотрении случая, когда разложение молекулы происходит при облучении светом в конечной области частот. Исследование этого случая было подсказано в беседе со мной Э. Варбургом, изучавшим фотохимическое разложение озона; Варбург сообщил мне, что молекула O_3 подвергается фотохимическому разложению при облучении светом в области частот, вовсе не исчезающе малой по сравнению с ν_0 .

Итак, рассмотрим случай, когда на данную молекулу действует сколько угодно большое число элементарных областей частот, которые вместе могут образовать непрерывную конечную область; пусть $\nu^{(1)}$, $\nu^{(2)}$ и т. д. означают средние частоты этих элементарных областей. Добавим теперь к сделанным в первой работе предположениям допущение, что число распадающихся в единицу времени молекул равно сумме количеств актов распада, которые вызывались бы в единицу времени независимо каждой об-

* Nachtrag zu meiner Arbeit: «Thermodynamische Begründung des photochemischen Äquivalentgesetzes». Ann. Phys., 1912, 38, 881—884.

¹ A. Einstein. Ann. Phys., 1912, 37, 832. (Предыдущая статья).

ластью частот. Тогда для числа распадающихся в единицу времени молекул первого типа [ср. формулу (1) цитированной работы] мы получаем

$$Z = n_1(A^{(1)}\rho^{(1)} + A^{(2)}\rho^{(2)} + \dots). \quad (1a)$$

Уравнение (2) для числа Z' актов рекомбинации остается без изменений.

В рассматриваемом теперь случае тоже существует возможность «обыкновенного» термодинамического равновесия, когда излучение является излучением *абсолютно черного тела* с температурой, равной температуре газовой смеси. При заданной температуре газа также существует бесконечно большое количество составов излучения, для которых должно осуществляться «необыкновенное» термодинамическое равновесие, если отношение $\eta_2\eta_3/\eta_1$ имеет соответствующее значение. Но равенство $Z = Z'$ в рассматриваемом теперь случае уже не будет *достаточным* условием термодинамического равновесия. Чтобы это равновесие существовало, необходимо сверх того потребовать равенства поглощаемой и вновь излучаемой в единицу времени энергии света для каждой фотохимически активной элементарной области спектра излучения.

Легко показать, что случаи «необыкновенного» термодинамического равновесия должны существовать. Именно, обозначая концентрации молекул и плотности излучения соответственно через

$$\eta_{10}, \eta_{20}, \eta_{30},$$

$$\rho_0^{(1)}, \rho_0^{(2)}, \dots,$$

в случае «обыкновенного» термодинамического равновесия, причем и смесь газов, и действующее излучение в каждой отдельной элементарной области частот обладают температурой T , мы находим, что

$$\frac{\eta_{10}}{x}, \eta_{20}, \eta_{30},$$

$$x\rho_0^{(1)}, x\rho_0^{(2)}, \dots,$$

представляют собой значения концентраций молекул и плотностей излучения, при которых существует «необыкновенное» термодинамическое равновесие при произвольных значениях x , если только газовая смесь имеет температуру T . В самом деле, из (1a) и (2) следует, что условие $Z = Z'$ по-прежнему выполняется. Например, в первой области оно не зависит от величины испускаемой в единицу времени энергии излучения, поскольку η_2 и η_3 не изменяются, и оно также не зависит от поглощаемой в единицу времени энергии, так как произведение $\eta_1\rho^{(1)}$ сохраняется.

Эти состояния необыкновенного термодинамического равновесия, принадлежащие температуре смеси T , отличаются тем, что плотности $\rho^{(1)}$,

$\rho^{(2)}$ и т. д. элементарных областей относятся друг к другу так же, как плотности $\rho_0^{(1)}$, $\rho_0^{(2)}$ и т. д., соответствующие этим областям при температуре смеси T при обыкновенном термодинамическом равновесии. Если выполняется это необходимое условие необыкновенного термодинамического равновесия

$$\frac{\rho^{(1)}}{\rho_0^{(1)}} = \frac{\rho^{(2)}}{\rho_0^{(2)}} \text{ и т. д.,} \quad (5)$$

то уравнение (1а) можно преобразовать к виду

$$Z = n_1 \left[A^{(1)} \rho^{(1)} + A^{(2)} \left(\frac{\rho_0^{(2)}}{\rho_0^{(1)}} \rho^{(1)} + \dots \right) \right] = n_1 \left(A^{(1)} + A^{(2)} \frac{\rho_0^{(2)}}{\rho_0^{(1)}} + \dots \right) \rho^{(1)},$$

или, наконец, к более краткой форме

$$Z = A^{(1)*} \rho^{(2)} n_1, \quad (16)$$

где $A^{(1)*}$ зависит только от T (температуры смеси).

Используя соотношения (16) и (2) цитированной работы, вместо уравнения (3) мы получим

$$\frac{\frac{n_2}{V} \frac{n_3}{V}}{\frac{n_1}{V}} = \frac{\eta_2 \eta_3}{\eta_1} = \frac{A^{(1)*}}{A'} \rho^{(1)}. \quad (3a)$$

Если это уравнение, так же как и (5), выполняется, то существует «необыкновенное» термодинамическое равновесие.

Рассматривая случай необыкновенного термодинамического равновесия, мы должны считать допустимым виртуальное изменение системы, при котором одна грамм-молекула первого газа смеси разлагается с поглощением энергии $N\varepsilon^{(1)}$ излучения в первой элементарной области таким образом, что энергии остальных элементарных областей не изменяются. При этом виртуальном изменении должно выполняться условие $\delta_{\text{полн}} = 0$, как и в ранее рассмотренном случае, когда фотохимически активным было только излучение в одной единственной элементарной области².

При этом вычисление точно совпадает с тем, которое было проделано в цитированной работе для монохроматического излучения, с единственным

² Это было бы недопустимым только в том случае, если бы элементарные законы поглощения и испускания были такими, что поглощение или испускание излучения одной частоты обязательно сопровождалось поглощением или испусканием света других частот.

отличим, что все связанные с излучением величины надо относить к величинам первой элементарной области. В частности, вместо (5) мы получаем уравнение

$$\varepsilon^{(1)} = h\nu^{(1)}. \quad (5a)$$

Итак, из изложенных соображений следует, что энергия, поглощаемая на один распад молекулы, зависит не от собственной частоты поглощающей молекулы, но от частоты излучения, вызывающего распад. Ведь если бы это не соответствовало уравнению (5a), то, на мой взгляд, нам пришлось бы заключить, что поглощение или испускание в различных областях частот происходит не независимо, а взаимосвязанно. Тогда рассмотренное нами виртуальное изменение пришлось бы считать несовместимым с элементарными законами.

Прага, 12 мая 1912 г.

Поступила 12 мая 1912 г.

**ОТВЕТ НА ЗАМЕЧАНИЕ И. ШТАРКА
„О ПРИМЕНЕНИИ ЭЛЕМЕНТАРНОГО ЗАКОНА
ПЛАНКА...“ ***

И. Штарк опубликовал по поводу моей недавно вышедшей работы¹ замечание с целью защиты своего приоритета². Я не собираюсь обсуждать поднятый им вопрос о приоритете, так как это едва ли кого может интересовать, тем более что в случае закона фотохимического эквивалента речь идет о вполне очевидном следствии из гипотезы квантов³. Однако из замечания Штарка я вижу, что цель моей работы была разъяснена недостаточно. Следовало бы подчеркнуть, что для вывода закона фотохимического эквивалента не требуется квантовая гипотеза и что этот закон можно получить, исходя из некоторых простых предположений о фотохимическом процессе, термодинамическим путем.

Прага, 30 мая 1912 г.

Поступила 30 мая 1912 г.

.....

* *Antwort auf eine Bemerkung von J. Stark «Über eine Anwendung des Planckschen Elementargesetzes...»*. Ann. Phys., 1912, 38, 888.

¹ A. Einstein. Ann. Phys., 1912, 37, 832. (Статья 30).

² J. Stark. Ann. Phys., 1912, 38, 467.

³ Впрочем, для случая, когда фотохимически чувствительная молекула расщепляется на ионы, я сформулировал закон уже в моей первой работе о гипотезе квантов [Ann. Phys., 1905, 17, 148]. (Статья 7)].

К СОВРЕМЕННОМУ СОСТОЯНИЮ ПРОБЛЕМЫ УДЕЛЬНОЙ ТЕПЛОЕМКОСТИ *

§ 1. Связь между удельной теплоемкостью и формулой излучения

Один из самых первых и самых блестящих успехов молекулярно-кинетическая теория теплоты одержала в области удельной теплоемкости, когда была точно вычислена удельная теплоемкость одноатомного газа на основе его уравнения состояния. И вот теперь именно в теории удельной теплоемкости обнаруживается несостоятельность молекулярной механики.

В соответствии с молекулярной механикой средняя кинетическая энергия атома, не связанного жестко с другими атомами, равна $\frac{3}{2} \frac{RT}{N}$, где R — универсальная газовая постоянная, T — абсолютная температура, N — число молекул в одной грамм-молекуле. Отсюда сразу следует, что удельная теплоемкость одной грамм-молекулы одноатомного идеального газа при постоянном объеме равна $\frac{3}{2} R$, или 2,97 калорий, что очень хорошо согласуется с опытом. Если же атом движется не свободно, а колеблется около положения равновесия, то он должен иметь не только указанную среднюю кинетическую энергию, но еще и потенциальную энергию; это мы и должны предполагать для твердого тела. Чтобы расположение атомов было стабильным, потенциальная энергия, соответствующая смещению атома от его положения равновесия, должна быть положительной. Так как к тому же среднее удаление атомов от положения равновесия должно возрастать с тепловым возбуждением, т. е. с температурой, то этой

.....

* *Zum gegenwärtigen Stande des Problems der spezifischen Wärme.* Abhandl. Dtsch. Bunsengesell., 1914, 3, 330—364. (Французский текст опубликован в «Conseil de Physique, Institute Solvay, 1911. Rapports». Paris, Gauthier. 1912, 407—435.— Прим. ред.).

потенциальной энергии всегда должна соответствовать *положительная* часть удельной теплоемкости. Следовательно, согласно нашей молекулярной механике, атомная теплоемкость твердого тела должна быть всегда больше 2,97. В случае, когда силы притяжения атома к его положению равновесия пропорциональны смещению, теория, как известно, дает для атомной теплоемкости значение $2 \cdot 2,97 = 5,94$. Действительно, уже давно известно, что атомные теплоемкости твердых элементов при обычной температуре имеют значения, для большинства элементов мало отклоняющиеся от 6 (закон Дюлонга и Пти). Но не менее хорошо известно, что существуют элементы с меньшей атомной теплоемкостью. Так, Х.-Ф. Вебер уже в 1875 г. нашел, что атомная теплоемкость алмаза при -50°C равна примерно 0,76, т. е. значительно меньше, чем это предсказывается молекулярной механикой. Уже один этот результат показывает, что молекулярная механика не может дать правильных значений удельной теплоемкости твердых тел — по крайней мере при низких температурах. Кроме того, законы дисперсии показывают, что атом может содержать в себе не только одну материальную точку, но и несколько движущихся независимо от атома как целого материальных точек с электрическим зарядом (поляризованных электронов), которые — вопреки статистической механике — не дают никакого вклада в удельную теплоемкость.

До недавнего времени, пока исследования Планка¹ не представили эту проблему в совершенно новом свете, мы не могли увязывать с другими свойствами вещества эти расхождения с теорией. Хотя дело еще не зашло настолько далеко, чтобы потребовать замены классической механики такой теорией, которая бы давала правильные результаты и для быстрых тепловых колебаний, однако мы узнали, каким именно способом отклонение от закона Дюлонга и Пти закономерно связано с другими свойствами веществ. Ниже я приведу беглый набросок хода мыслей в исследованиях Планка, чтобы выяснить их связь с нашей проблемой. К теории закона излучения в замкнутой полости при температурном равновесии (закона излучения черного тела) можно прийти, исследуя теоретически задачу о том, при какой плотности и при каком составе излучение будет находиться в статистическом равновесии с идеальным газом, если существуют образования, обеспечивающие возможность обмена энергией между излучением и газом. Таким образованием может быть материальная точка, удерживаемая в некоторой точке пространства силами, пропорциональными смещению ее из этой пространственной точки (осциллятор); предполагается, что такая материальная точка обладает электрическим зарядом. Предположим

¹ M. P l a n c k. Vorlesungen über die Theorie der Wärmestrahlung, p. 104—166. (См. перевод: М. П л а н к. Лекции по теории теплового излучения. Отдел четвертый. М.—Л., 1915.— *Прим. ред.*).

теперь, что в объеме, ограниченном идеальными зеркальными стенками, находятся: тепловое излучение, газ и осцилляторы указанного выше типа. Осцилляторы благодаря своему электрическому заряду испускают излучение и непрерывно получают новые импульсы от поля излучения. В то же время материальная точка сталкивается с молекулами газа и таким образом обменивается энергией с газом. Следовательно, осцилляторы осуществляют обмен энергией между газом и излучением, и распределение энергии в системе в состоянии статистического равновесия полностью определяется суммарной энергией, если мы предположим, что имеются осцилляторы всех частот.

И вот Планк, основываясь на электродинамике Максвелла и механических уравнениях движения материальной точки, показал, что — если имеются только осциллятор и излучение и нет газа — между средней энергией осциллятора \bar{E}_ν , частоты ν и плотностью излучения u_ν , существует соотношение²

$$\bar{E}_\nu = \frac{3c^3 u_\nu}{8\pi\nu^3}. \quad (1)$$

С другой стороны, из положений статистической механики вытекает следующее. Если в нашем объеме будут находиться только осцилляторы (незаряженные) и газ, то температура T и средняя энергия осциллятора \bar{E}_ν будут связаны соотношением

$$\bar{E}_\nu = \frac{3RT}{N}. \quad (2)$$

Если же осцилляторы будут взаимодействовать одновременно с излучением и газом, как это необходимо предполагать в нашем случае, то соотношения (1) и (2), справедливые в указанных частных случаях по отдельности, должны выполняться одновременно; в самом деле, невыполнение одного из этих соотношений повлекло бы за собой постоянный перенос энергии либо от излучения к резонаторам, либо от газа к резонаторам.

Исключая \bar{E}_ν из обоих этих равенств, мы получаем в качестве условия равновесия между газом и излучением соотношение

$$u_\nu = \frac{8\pi R}{c^3 N} \nu^2 T.$$

Это и есть единственная формула для плотности излучения, согласующаяся одновременно с нашей механикой и электродинамикой. Однако теперь признается всеми, что эта формула не соответствует действительности.

² Здесь рассматривается осциллятор с тремя степенями свободы.

В самом деле, в то время как она обращает интеграл $\int_0^{\infty} n_\nu d\nu$ в бесконечность, так что в соответствии с ним тепловое равновесие между излучением и веществом при отличном от нуля теплосодержании в последнем было бы вообще невозможным, опыт показывает, что в действительности статистическое равновесие существует при конечной плотности излучения.

Ввиду этого несоответствия наших теорий действительности Планк подступает следующим образом. Он отвергает соотношение (2) и тем самым основы механики, но сохраняет соотношение (1), хотя при выводе (1) также применяется механика. Свою теорию излучения он получает, заменяя (2) соотношением, при выводе которого впервые вводит гипотезу квантов. Однако нам в дальнейшем не понадобится ни соотношение (2), ни соответствующее ему соотношение и потребуется только соотношение (1). Оно показывает, какой должна быть средняя энергия осциллятора, чтобы он в среднем испускал такое же количество излучения, какое и поглощает. Но даже отказываясь от соотношения (2), мы должны допустить, что соотношение (1) выполняется не только тогда, когда осциллятор взаимодействует лишь с излучением, но и тогда, когда с осциллятором сталкиваются молекулы газа при условии равенства температур. В самом деле, если средняя энергия осциллятора при этом изменялась бы, то осцилляторы в среднем испускали бы больше излучения, чем поглощали, или наоборот. Соотношение (1) продолжает оставаться справедливым и в том случае, если взаимодействие между осцилляторами и газом определяется главным образом изменениями энергии резонаторов; следовательно, оно остается в силе, вероятно, и тогда, когда взаимодействие с осцилляторами отсутствует, например, при отсутствии заряда у осциллятора. Оно выполняется и в том случае, если с осциллятором будет взаимодействовать не идеальный газ, а какое-нибудь другое тело, лишь бы осциллятор совершал приблизительно монохроматические колебания.

Таким образом, подставляя в соотношение (1) вместо плотности излучения u_ν ту функцию ν и T , которую дают исследования излучения черного тела, мы получаем среднюю тепловую энергию как функцию ν и T для системы, совершающей приблизительно монохроматические колебания. Взяв за основу формулу излучения Планка, как подтверждаемую опытом с большой точностью, мы получаем из соотношения (1)

$$\bar{E}_\nu = \frac{3h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}, \quad (3)$$

где $k = R/N$ и h — вторая постоянная формулы Планка ($6,55 \cdot 10^{-27}$). Предполагая, что грамм-атом твердого элемента содержит N таких почти

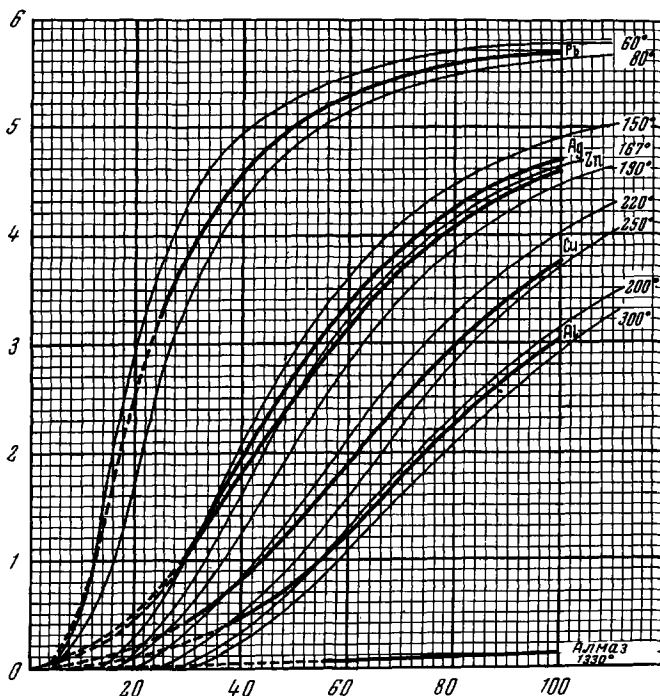


Рис. 1.

монохроматических осцилляторов, мы получаем его атомную теплоемкость c путем дифференцирования по T и умножения на N (при этом вводим обозначение $h/k = \beta$):

$$c = 3R \frac{e^{\frac{\beta v}{T}} \left(\frac{\beta v}{T} \right)^2}{\left(e^{\frac{\beta v}{T}} - 1 \right)^2}. \quad (4)$$

В какой мере правильно эта формула воспроизводит поведение удельной теплоемкости твердых элементов при низких температурах, показывает рис. 1, взятый из статьи Нернста³. На графике экспериментальные кривые проведены толстыми, теоретические — тонкими линиями; около последних указаны соответствующие значения βv .

³ W. Nernst. Zs. Elektrochem., 1911, 17, 274.

Хотя систематические отклонения экспериментальных кривых от теоретических и имеются, согласие выглядит прямо-таки поразительным, учитывая, что каждая кривая полностью определяется одним единственным параметром ν , а именно, собственной частотой атома соответствующего элемента. Таким образом, сохранение соотношения (1), которое с точки зрения теории выглядит не вполне обоснованным, полностью оправдывается на опыте. Следует особо подчеркнуть одно обстоятельство. *Подтверждение формулы (1) на опыте ничуть не доказывает правильности гипотезы квантов.* Вообще из подтверждения соотношения (1) нельзя сделать никаких выводов относительно механики, которые не были бы следствиями формулы излучения и соотношения (2).

Откуда же берутся систематические расхождения между наблюдаемой и теоретической кривыми? Почему при уменьшении температуры удельная теплоемкость стремится к нулю медленнее, чем этого требует теория? Чтобы получить правильный, по моему мнению, ответ на эти вопросы, нам придется глубже проникнуть в механизм тепловых колебаний атомов. Маделунг⁴ и вслед за ним независимо Сазерленд⁵ установили следующее. В двухатомных солях (например, KCl) вычисленная из упругих постоянных частота упругих волн, при которой длина волны по порядку величины становится равной расстоянию между молекулами, имеет такой же порядок величины, что и инфракрасные собственные частоты тел, определяемые с помощью остаточного излучения. Этот факт наводит на мысль, что силы межатомного взаимодействия, определяющие инфракрасные собственные частоты, или вообще колебания атомов около их положения равновесия, по существу, тождественны силам, противодействующим деформациям твердых тел. Основываясь на этом, Маделунг⁶ и я⁷ предприняли попытку приближенно вычислить эти собственные частоты из упругих постоянных, причем Маделунг обратил свое внимание на оптические собственные частоты простых соединений, тогда как я — на собственные частоты, определяющие удельную теплоемкость. Самая примитивная модель, которая может быть положена в основу таких вычислений, — это, вероятно, следующая. Исходя из представления о том, что атомы образуют кубическую просторанственную решетку, мы полагаем, что каждый атом имеет 26 соседей, расположенных от него на примерно одинаковом расстоянии d . Каждому изменению Δ этого расстояния d противодействует сила $a\Delta$; постоянная a определяет жесткость модельного тела.

.....
⁴ E. Madelung. Nachr. Königl. Ges. Wiss. Göttingen. Math.-phys. Kl., 1909, 20, II.

⁵ W. Sutherland. Phil. Mag., 1910, 20, 657.

⁶ E. Madelung. Phys. Zs., 1910, 11, 898.

⁷ A. Einstein. Ann. Phys., 1911, 34, 120. (Статья 29).

Как сжимаемость модельного тела k , так и собственную частоту атома ν можно представить теперь как функцию a . Частоту мы находим, полагая, что 26 соседей рассматриваемого атома удерживаются в своих положениях равновесия, а атом колеблется. Исключая из полученных двух соотношений вспомогательный параметр a , мы получаем следующее соотношение между ν и k :

$$\frac{c}{\nu} = \lambda = 1,08 \cdot 10^8 M^{1/3} \rho^{1/3} k^{1/3}. \quad (5)$$

При этом c означает скорость света в пустоте, λ — длину волны в пустоте, соответствующую частоте ν , M — вес грамм-молекулы, ρ — плотность.

С помощью этой формулы я получил для серебра $\lambda \cdot 10^4 = 73$, тогда как Нернст нашел из удельной теплоемкости $\lambda \cdot 10^4 = 90$. Хорошее согласие по порядку величины вряд ли может быть случайным, так что тождественность сил, обуславливающих степень жесткости и тепловую собственную частоту, можно считать установленной довольно надежно. Разумеется, такая формула может давать только грубое приближение, так как она не учитывает индивидуальных свойств веществ (например, характера кристаллической структуры).

С каким приближением можно выразить по формуле (5) действительные соотношения — это зависит, наконец, от того, в какой степени отдельное тело вообще можно характеризовать расстоянием D до соседних атомов, массой отдельного атома и сжимаемостью. Если это имеет место, то в качестве характерной величины, например вместо сжимаемости, можно взять другое фундаментальное свойство тела, причем формула для собственной частоты выводится из соображений размерностей. Линдеман⁸ выбрал в качестве третьей характерной величины температуру плавления T_s и получил формулу

$$\nu = 2,12 \cdot 10^{12} \sqrt{\frac{T_s}{M \nu^{1/3}}}, \quad (6)$$

причем численный множитель определен из опыта, T_s означает температуру плавления, ν — атомный объем, M — вес грамм-атома.

Точность, с какой эта формула до настоящего времени соответствует фактам, оказывается неожиданно большой. Приведу таблицу из цитированной работы Нернста (см. табл. 1).

Поставим теперь снова вопрос, почему наблюдаемая зависимость удельной теплоемкости от температуры отличается от теоретической зависимости. По моему мнению, причину следует искать в том, что тепловые колебания сильно отличаются от монохроматических, так что этим колебаниям

⁸ L i n d e m a n n. Phys. Zs., 1910, 11, 609.

Таблица 1

Элемент	$\nu \cdot 10^{-12}$ из удельной теплоемкости	$\nu \cdot 10^{-12}$ по формуле Линдемана	Элемент	$\nu \cdot 10^{-12}$ из удельной теплоемкости	$\nu \cdot 10^{-12}$ по формуле Линдемана
Pb	1,44	1,4	Cu	4,93	5,1
Ag	3,3	3,3	Al	5,96	5,8
Zn	3,6	3,3	J	1,5	1,4

соответствует, собственно, не какая-то определенная частота, а некоторый интервал частот⁹. Выше мы говорили о вычислении ν из упругих сил; при вычислении было сделано упрощающее предположение, что атомы, соседние с рассматриваемым колеблющимся атомом, находятся в покое. Но в действительности они тоже колеблются и все время влияют на движение рассматриваемого атома. Я не буду здесь заниматься исследованием истинного движения атома, а только покажу на одном простом частном случае, что о какой-либо определенной частоте не может быть и речи. Если мы представим себе, что два соседних атома колеблются вдоль линии их центров, а все остальные удерживаются в состоянии покоя, то, совершая колебания в противофазе (т. е. так, что их смещения в каждое мгновение противоположны по знаку), эти атомы, очевидно, будут иметь большую частоту, чем при колебаниях в фазе; дело в том, что упругие силы между этими двумя атомами действуют в первом, а не во втором случае. Таким образом, необходимо предположить, что тело ведет себя примерно так, как набор осцилляторов с разными частотами. И вот Нернст и Линдеман нашли, что существующим опытным данным можно достаточно хорошо удовлетворить, предполагая, что вещество ведет себя как набор осцилляторов, половина которых имеет частоту ν , а другая половина — частоту $\nu/2$. Этому предположению соответствует формула

$$c = \frac{3}{2} R \left[\frac{\left(\frac{3\nu}{T} \right)^2 e^{\frac{\beta\nu}{T}}}{\left(e^{\frac{\beta\nu}{T}} - 1 \right)^2} + \frac{\left(\frac{3\nu}{2T} \right)^2 e^{\frac{\beta\nu}{2T}}}{\left(e^{\frac{\beta\nu}{2T}} - 1 \right)^2} \right]. \quad (4a)$$

Однако в соответствии со сказанным я не думаю, чтобы эту формулу можно было считать теоретической. Точную формулу можно получить из

⁹ В этом вопросе нет единого мнения. Так, Нернст, освободивший все относящиеся к этой проблеме результаты от их призрачного теоретического бытия, не согласен со мной. (Ср., например, Sitzungsber. Berl. Akad., 1911, St. XXII).

уравнения (4) только суммированием по всей области частот от нуля до бесконечности. Все же Нернст и Линдеман достигли существенного успеха, поскольку их формула дает лучшее согласие с опытом без введения новой постоянной, характеризующей рассматриваемое вещество¹⁰.

Разумеется, формула (4) или (4а) дает нам также возможность вычислить удельную теплоемкость химических соединений в твердом состоянии. При этом для каждого типа атомов надо лишь составить выражение типа (4а) и затем эти выражения сложить. Соединения обычно имеют инфракрасные собственные частоты, которые можно обнаружить по оптическому полюсам поглощения в инфракрасной области и по металлическому отражению в соответствующих областях. Как показал Друде, эти инфракрасные частоты соответствуют колебаниям заряженных тяжелых атомов. Следовательно, это колебания таких же объектов и под действием таких же сил, какие мы только что изучали. Существует только одно отличие — силы, приводящие в движение атомы при облучении, в противоположность силам, определяющим тепловое взаимодействие, обнаруживают известную упорядоченность в пространстве, так что фазы одинаково заряженных соседних атомов не могут быть независимыми. Поэтому, конечно, нельзя утверждать, что оптические собственные частоты тождественны тепловым частотам; но во всяком случае они не должны различаться слишком сильно.

Этот вывод теории также подтверждается. Действительно, по Нернсту, он позволяет удовлетворительно объяснить молекулярную теплоемкость KCl и NaCl в предположении, что в каждом из этих веществ атом металла и атом галогена имеют одинаковую частоту; сравнение собственных частот, вычисленных из удельной теплоемкости, с центрами тяжести полос инфракрасного поглощения, как показывают взятые из статьи Нернста значения (см. табл. 2),

Таблица 2

ν из удельной теплоемкости	ν из остаточных лучей
218	203 и 232
287	303 и 265

¹⁰ Точные исследования удельной теплоемкости твердых бинарных соединений из очень тяжелого и легкого атомов представляли бы, возможно, большой интерес, так как легкие атомы, вероятно, совершают колебания, близкие к монокроматическим, требуемым теорией.

говорит о том, что ожидаемое согласие и притом очень хорошее действительно существует. Дальнейшее теоретическое и экспериментальное изучение этой взаимосвязи между тепловыми и оптическими свойствами изоляторов еще приведет, вероятно, к очень интересным результатам. В частности, надо надеяться, что мы узнаем что-нибудь о сущности поглощения излучения, так как в области инфракрасных колебаний можно рассчитывать на понимание не только оптической, но и тепловой стороны явления. Особенно большой интерес представляло бы исследование температурной зависимости поглощательной способности.

Однако описанные выше большие достижения ни в коей мере не должны затуманивать тот факт, что относительно законов периодического движения атомов и вообще относительно законов механики для случая, когда сравнительно малые скорости сопровождаются большими производными скоростей по времени, мы находимся еще в полном неведении. Это отчетливо проявляется, как только мы пытаемся применить к объекту с отличным от гармонического движением способ рассмотрения, который привел нас к температурной зависимости средней энергии синусоидально колеблющихся систем. Такая проблема всегда сводится к нахождению средней энергии объекта (обладающего электрическим зарядом) в поле излучения черного тела. Но при решении этой задачи нам не обойтись без той самой механики, непригодность которой неопровержимо доказана! То обстоятельство, что рассуждения Планка правильно дают (или кажется, что дают) соотношение (1), на котором основывается теория удельной теплоемкости, при современном положении вещей мы должны приписывать не более, чем счастливой случайности. Действительно, совершенно аналогичные рассуждения приводят в других случаях к неверным результатам.

В самом деле, если мы представим себе свободно движущийся в объеме с излучением осциллятор, например, одноатомную молекулу с собственной частотой в ультрафиолетовой области, то, исследуя колебания и силы, действующие на осциллятор со стороны излучения, мы можем вычислить среднюю кинетическую энергию поступательного движения осциллятора¹¹. В этом случае эта средняя кинетическая энергия должна принимать значение, которое дает для молекулы газа кинетическая теория газов. Но указанное рассмотрение, если исходным пунктом считать эмпирически известный закон излучения (например, формулу Планка), дает для кинетической энергии поступательного движения слишком малые значения. Таким образом, ясно, что ко всякому новому применению формулы излучения для объяснения тепловых свойств вещества следует относиться с недоверием; ведь всякий раз при таком применении приходится опираться

¹¹ A. Einstein, L. N o r f. Ann. Phys. 1910, 33, 1105. (Статья 21).

на безусловно неприменимую во всех случаях механику и на электродинамику, быть может, также требующую изменения.

Несмотря на эти принципиальные сомнения, следует попытаться применить указанный метод к вращательному движению жесткой двухатомной молекулы вокруг оси, перпендикулярной линии центров атомов. Предполагая, что атомы обладают противоположными электрическими зарядами, можно ограничиться рассмотрением вращения вокруг оси, фиксированной в пространстве.

Я пытался решить эту задачу, но не достиг цели ввиду математических трудностей¹². Решение дало бы сведения о том, при каких температурах следует ожидать отклонений отношения удельных теплоемкостей от значения $7/5$.

§ 2. Теоретические замечания о гипотезе квантов

Обратимся теперь к самому важному, но по сути дела еще нерешенному вопросу. Как надо переделать механику, чтобы она описывала формулу излучения Планка и тепловые свойства вещества? Уже в фундаментальной работе Планка¹³ о формуле излучения содержится самое главное, что мы знаем по этому вопросу; а именно, к согласующейся со всеми выполненными до настоящего времени опытами формуле для средней энергии осциллятора как функции температуры мы приходим, предполагая, что осциллятор может принимать только такие значения энергии, которые являются целочисленными кратными величине $h\nu$ ($0 \cdot h\nu$, $1 \cdot h\nu$, $2 \cdot h\nu$ и т. д.).

Согласно статистической механике вероятность dW того, что энергия (линейного) осциллятора при температуре T лежит между E и $E + dE$, задается формулой

$$dW = \text{const } e^{-\frac{E}{kT}} dE.$$

В соответствии с только что приведенной гипотезой, в тесной связи с этим результатом следовало бы положить для значений энергии, кратных $h\nu$,

$$W = \text{const } e^{-\frac{E}{kT}},$$

¹² Другой интересный путь для решения этого вопроса предложил Нернст (W. Nernst. Zs. Elektrochem., 1911, 17, 270). Мы еще вернемся к этому в § 4.

¹³ M. P l a n c k. Ann. Phys., 1900, 1, 69.

а для всех остальных значений энергии — $W = 0$. Для средней энергии осциллятора получается $\bar{E} = \Sigma EW$ или, поскольку должно выполняться соотношение $\Sigma W = 1$,

$$\bar{E} = \frac{\Sigma EW}{\Sigma W} = \frac{0 \cdot e^{-\frac{0}{kT}} + h\nu e^{-\frac{h\nu}{kT}} + 2h\nu e^{-\frac{2h\nu}{kT}} + \dots}{e^{-\frac{0}{kT}} + e^{-\frac{h\nu}{kT}} + e^{-\frac{2h\nu}{kT}} + \dots} = \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}.$$

Вот это-то выражение, которое было найдено Планком и по его теории должно заменить формулу (2), и дает совместно с соотношением (1) формулу излучения Планка.

Насколько эта гипотеза выглядит простой и насколько просто с ее помощью получается формула Планка, настолько при ближайшем рассмотрении кажется странным и противоречащим нашим взглядам ее содержание. Возьмем атом алмаза при 73°K ; что можно сказать о процессе колебаний атомов, исходя из гипотезы Планка? Полагая вместе с Нернстом $\nu = 27,3 \cdot 10^{12}$, мы получаем из формулы для осциллятора ¹⁴:

$$\frac{\bar{E}}{h\nu} = e^{-18,6}.$$

Следовательно, средняя энергия осциллятора \bar{E} составляет исчезающе малую долю (около 10^{-8}) энергии кванта $h\nu$. В данный момент из каждых 10^8 атомов совершает колебания только один, тогда как все остальные атомы находятся в полном покое. Каким бы твердым ни было убеждение, что наша механика неприменима для таких движений, подобная картина все же выглядит очень странной.

К этому я хочу добавить еще одно замечание. По Эйкену ¹⁵, алмаз при низких температурах проводит тепло ненамного хуже меди, причем температурная зависимость теплопроводности во всяком случае не очень сильная. Попытаемся представить себе картину теплопроводности с точки зрения квантовой теории. Для этого мы должны иметь представление о том, как распространяются кванты. Так как при низких температурах они разделены друг от друга большими расстояниями, то, вероятно, они будут распространяться независимо один от другого. Далее, если можно говорить о синусоидальном колебательном движении атома, квант должен быть связан с атомом по крайней мере в течение половины периода колебания. Если же он перейдет к другому атому, то, по всей вероятности, к со-

¹⁴ Здесь я использую для вычислений первоначальную, а не улучшенную Нернстом формулу, чтобы обеспечить возможность ясной теоретической интерпретации; это допустимо, так как речь идет только о грубой оценке.

¹⁵ E i s k e n. Zs. Phys., 1911, 12, 1003.

седнему и притом по законам случая. Я не буду приводить здесь простой расчет, который можно проделать, основываясь на этом представлении, но замечу только, что поток тепла должен быть пропорционален пространственной производной плотности квантов; следовательно, при низких температурах

$$\text{Поток тепла} \sim \frac{d}{dx} \left(e^{-\frac{h\nu}{kT}} \right) \sim -\frac{1}{T^2} e^{-\frac{h\nu}{kT}} \frac{dT}{dx},$$

$$\text{Теплопроводность} \sim \frac{1}{T^2} e^{-\frac{h\nu}{kT}}.$$

Таким образом, в противоположность экспериментальным данным Эйнена теплопроводность при низких температурах должна была бы экспоненциально приближаться к нулю¹⁶. Чтобы избежать такого заключения, пришлось бы сделать совсем невероятные предположения о движении квантов. Видно, что квантовая теория в ее простейшей форме лишь с трудом может быть приведена в удовлетворительное согласие с опытом.

При таком положении вещей уместно попытаться выяснить статистические свойства тепловых явлений, исходя из известных к настоящему времени тепловых свойств тел. При этом мы будем опираться на общую теорему Больцмана о связи между статистической вероятностью и энтропией состояний

$$S = k \ln W + \text{const.}$$

Теорема Больцмана сразу дает статистическую вероятность отдельных состояний, которые может принимать замкнутая в себе система, если ее энтропия S задана.

Применим теорему к твердому телу с теплоемкостью c , находящемуся в (тепловом) контакте с резервуаром с бесконечно большой теплоемкостью и температурой T . Предположим, что в идеальном тепловом равновесии тело обладает энергией E . Однако его мгновенная энергия будет отклоняться от E большей частью на весьма малую величину ϵ , и так же будет вести себя его мгновенная температура, которую мы будем обозначать через $T + \tau$; это — необходимое следствие беспорядочности тепло.....

¹⁶ Проделав указанный расчет, я нашел для теплопроводности в качестве верхней границы формулу

$$\frac{9}{13} v - \frac{1}{3} N - \frac{2}{3} v c,$$

дающую по сравнению с опытом слишком малые значения; впрочем, этот результат получается и без гипотезы квантов.

вого движения. Энтропия, соответствующая определенному значению ϵ или τ , получается из соотношения

$$dS = \frac{cd\tau}{T + \tau} - \frac{cd\tau}{T},$$

откуда, выбирая соответствующим образом постоянные интегрирования и отбрасывая члены выше второй степени по τ , находим

$$S = -\frac{c\tau^2}{T^2} = -\frac{\epsilon^2}{2cT^2}.$$

Отсюда по теореме Больцмана получаем

$$W = \text{const } e^{-\frac{\epsilon^2}{2kcT^2}}.$$

Средний квадрат $\overline{\epsilon^2}$ отклонения энергии от среднего значения E , таким образом, дается формулой

$$\overline{\epsilon^2} = kcT^2.$$

Это соотношение является совершенно общим. Применим теперь его к идеальному химически простому твердому телу с частотой ν , состоящему из n грамм-атомов. Для этого тела мы должны положить

$$c = 3nR \frac{\left(\frac{h\nu}{kT}\right)^2 e^{\frac{h\nu}{kT}}}{\left(e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1\right)^2}.$$

Подставляя это выражение для c в предыдущую формулу и исключая T с помощью соотношения

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

мы получаем простое соотношение:

$$\left(\frac{\epsilon}{E}\right)^2 = \frac{h\nu}{E} + \frac{1}{3Nn} = \frac{1}{Z_q} + \frac{1}{Z_f},$$

если мы обозначим через $Z_q = E/h\nu$ среднее число имеющихся в теле планковских «квантов», а через $Z_f = 3nN$ — общее число степеней свободы всех атомов системы.

Из этого соотношения видно, что относительные флуктуации энергии системы, создаваемые беспорядочным тепловым движением, соответствуют

двум совершенно разным причинам, которые выражаются двумя слагаемыми в правой части. Относительная флуктуация, соответствующая второму слагаемому, которая по нашей механике вообще должна быть единственной, обусловлена тем, что число степеней свободы тела конечное¹⁷; она не зависит от величины энергии. Однако относительная флуктуация, соответствующая первому слагаемому, вовсе не связана с числом степеней свободы тела. Она зависит только от собственной частоты и от величины средней энергии, причем, если эта энергия очень велика, среднеквадратичная флуктуация обращается в нуль. Эта флуктуация точно соответствует значению, получаемому на основе гипотезы квантов, согласно которой энергия состоит из квантов величиной $h\nu$, распространяющихся независимо друг от друга; в самом деле, пренебрегая вторым слагаемым, последнее соотношение можно записать в виде

$$\sqrt{\left(\frac{e}{E}\right)^2} = \frac{1}{\sqrt{Z_q}}$$

Однако раньше мы видели, что это представление трудно привести в согласие с экспериментальными данными по теплопроводности. Из этой формулы видно также, что относительная флуктуация, соответствующая первому слагаемому, не имеет ничего общего с отдельным атомом или, по крайней мере, с размерами отдельного атома. Такая флуктуация могла бы иметь место в том случае, если бы, независимо от носителей энергии, многообразие возможных распределений энергии становилось тем меньше, чем меньше распределяемая энергия. Молекулярное движение при малой величине полной энергии должна происходить так, как будто существует лишь небольшое число степеней свободы. Неправильное в существующей квантовой теории, может быть, в том и заключается, что это ограничение возможных состояний понимается как свойство отдельной степени свободы. Но главное в квантовой теории, по-видимому, все-таки остается; когда энергия E становится сравнимой с $h\nu$, относительная флуктуация оказывается по порядку величины равной 1, т. е. флуктуация энергии становится сравнимой с самой энергией, или вся энергия начинает попеременно существовать и не существовать, так что она ведет себя как нечто не беспрельдно делимое. Однако ограниченные кванты с определенной величиной энергии существовать вовсе не обязаны.

¹⁷ Это легко получается из уравнения

$$dW = \text{const } e^{-\frac{E}{kT}} dE_1 dE_2 \dots dE_{3n},$$

в котором индексы относятся к отдельным степеням свободы.

Теперь возникает вопрос: исчерпывается ли выведенным флуктуационным равенством термодинамическое содержание формулы излучения Планка, или формулы Планка для осциллятора (3)? Легко видеть, что это действительно имеет место. Ведь подставляя в выражение для $\overline{\epsilon^2}$ наше следствие из теоремы Больцмана

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

мы получаем формулу (3) интегрированием. Механика, которая давала бы наше соотношение для квадратичной флуктуации энергии идеального твердого тела, приводила бы, таким образом, с необходимостью к формуле излучения Планка.

Обратимся теперь к вопросу, в какой степени мы вынуждены приписывать особую количественную структуру (в широком смысле) также и излучению. Я изучал этот вопрос многими разными способами и всегда получал одинаковые результаты.

Рассмотрим снова тело K с теплоемкостью c , находящееся в состоянии непрерывного теплообмена с окружающей средой U , обладающей бесконечной теплоемкостью и температурой T . Вследствие беспорядочности элементарных тепловых движений энергия тела K флуктуирует около своего среднего значения E , так что в общем случае она отклоняется от последнего на переменную величину ϵ . Как найдено выше на основании принципа Больцмана, средний квадрат этого отклонения задается равенством

$$\overline{\epsilon^2} = kcT^2.$$

Предположим теперь, что теплообмен между U и K происходит исключительно благодаря тепловому излучению. Пусть поверхность тела K будет полностью отражающей, за исключением некоторой части f ; эта часть является абсолютно поглощающей (черной) для интервала частот dv , а в остальном — полностью отражающей. Поверхность f непрерывно воспринимает излучение из U и излучает в U . Энергия излучения, испускаемая f в некоторый определенный момент времени, будет больше или меньше энергии, поглощаемой f , в зависимости от того, больше или меньше T температура тела K ; поэтому температура K будет приближаться к значению T . Существующие согласно принципу Больцмана флуктуации температуры или энергии тела K происходят вследствие беспорядочных флуктуаций процесса излучения во времени; последние должны быть по величине такими, чтобы получались как раз упомянутые флуктуации температуры K , и, следовательно, они могут быть вычислены.

Одно важное свойство флуктуаций излучения, испускаемого и поглощаемого f , можно найти и без вычислений; а именно, то свойство, что оба

вида флуктуаций в среднем должны быть равными. В самом деле, это очевидно в частном случае, когда напротив поверхности f располагается на очень малом расстоянии точно такая же поверхность f' ; ведь в этом случае испускаемое f' излучение, очевидно, флуктуирует по такому же закону, как излучение, испускаемое f , а излучение, испускаемое f' , тождественно излучению, поглощаемому f . Если же среда U будет произвольной, то флуктуации энергии, поглощаемой f , не могут быть иными, чем в только что рассмотренном случае; ибо излучение, испускаемое f , флуктуирует независимо от того, как расположена среда U , и суммарный эффект этих двух видов флуктуаций (т. е. флуктуация энергии K) также не зависит от расположения U . Таким образом, наше утверждение доказано. Из совершенно аналогичного рассуждения следует также, что флуктуация излучения, пронизывающего указанным выше образом плоскость, расположенную где-нибудь в пространстве с тепловым излучением, должна быть равна флуктуации испускания излучения равновеликой граничной поверхностью абсолютно черного тела.

Если мы обозначим через s энергию излучения, испускаемого или поглощаемого в среднем за определенный промежуток времени поверхностью f при температуре T , то s будет функцией температуры, связанной с u , уравнением

$$s = \frac{1}{4} Lu_v f d\nu t$$

(L — скорость света в пустоте).

Однако энергия, испускаемая или поглощаемая в произвольно выбранный промежуток времени t , будет отличаться от s на σ_e или σ_a , причем σ_e и σ_a с равной вероятностью (одинаково часто) будут принимать как положительные, так и отрицательные значения. Время t мы выберем настолько большим, чтобы σ_e и σ_a были малы по сравнению с s , но все же настолько малым, чтобы отклонение τ температуры тела K от своего среднего значения изменялось за время t лишь на незначительную долю своей величины.

Пусть теперь ϵ будет отклонением энергии тела от ее среднего значения E в произвольный момент времени; тогда в следующий промежуток времени t величина ϵ будет изменяться вследствие поглощения на величину

$$s_T + \sigma_a,$$

и вследствие испускания на величину

$$-\left(s_{T+\frac{\epsilon}{c}} + \sigma_e\right),$$

причем с достаточным приближением можно положить

$$s_{T+\frac{\epsilon}{c}} = s_T + \frac{ds}{dT} \frac{\epsilon}{c}.$$

Таким образом, отклонение ε энергии от среднего значения за время t будет:

$$\varepsilon - \frac{ds}{dT} \frac{\varepsilon}{c} + \sigma_a - \sigma_e.$$

Так как средний квадрат ε не должен зависеть от времени, то имеем

$$\overline{\left(\varepsilon - \frac{ds}{dT} \frac{\varepsilon}{c} + \sigma_a - \sigma_e \right)^2} = \overline{\varepsilon^2}.$$

Учитывая, что величиной

$$\left(\frac{ds}{dT} \right)^2 \frac{\varepsilon^2}{c^2}$$

можно пренебречь, поскольку она пропорциональна t^2 , и далее, что

$$\overline{\varepsilon \sigma_a} = 0,$$

а также

$$\overline{\varepsilon \sigma_e} = 0$$

и

$$\overline{\sigma_a \sigma_e} = 0,$$

мы получаем

$$\overline{\sigma^2} = \frac{ds}{dT} \frac{\overline{\varepsilon^2}}{c},$$

полагая еще

$$\overline{\sigma_a^2} = \overline{\sigma_e^2} = \overline{\sigma^2}$$

(равенство этих двух величин было доказано выше).

Подставляя сюда найденное из теоремы Больцмана значение $\overline{\varepsilon^2}$, имеем

$$\overline{\sigma^2} = kT^2 \frac{ds}{dT}.$$

Флуктуации теплового излучения, таким образом, оказываются независимыми от теплоемкости тела K , как и должно быть. Выражая s с помощью указанного выше соотношения через u , заменяя u по формуле излучения Планка, дифференцируя по T и, наконец, заменяя опять T величиной s , мы получаем

$$\left(\frac{\sigma}{s} \right)^2 = \frac{h\nu}{s} + \frac{c^2}{2\pi\nu^2 f d\nu t}.$$

Это уравнение описывает относительный средний квадрат флуктуаций энергии излучения, проходящего через f за время t в одном направлении, и притом — как мы видели выше — как в случае, когда f находится

в непосредственной близости к черной стенке, так и в случае, когда f удалена на большое расстояние от стенок, ограничивающих объем.

Здесь средний квадрат относительных флуктуаций также складывается из двух частей, что указывает на две взаимно независимые причины флуктуаций. Второе слагаемое вполне понятно; оно может быть точно вычислено из волновой теории. Соответствующие этому слагаемому флуктуации энергии излучения, пронизывающего поверхность f за время t , объясняются тем, что среди бесконечно большого числа плоских пучков лучей, на которые можно разложить пронизывающее поверхность f излучение, имеются пучки с почти одинаковыми направлениями и частотой (и поляризацией), интерферирующие между собой, так что в зависимости от фазовых углов они преимущественно взаимно усиливаются или ослабляются в рассматриваемых областях пространства и времени. Но так как эти фазовые углы разных пучков должны быть абсолютно независимы, то вероятностное рассмотрение дает для среднего квадрата этих флуктуаций точное значение. В том, что результат совпадает со вторым слагаемым, я убедился путем непосредственного вычисления. Впрочем, и без вычислений очевидно, что этот средний квадрат относительных флуктуаций, обусловленных интерференцией, не должен зависеть от амплитуды всего процесса, т. е. от s , а также, что эти флуктуации тем слабее, чем меньше длина волны (и значит, чем больше ν) и чем больше размеры пространственно-временной и частотной области, на которую приходится энергия s .

Однако первое слагаемое нашего выражения для среднего квадрата флуктуаций волновая оптика объяснить не может. Оно соответствует неравномерностям распределения энергии излучения, тем более значительным, чем меньше величина энергии s . К подобным флуктуациям приводит представление, что энергия излучения распределяется в виде локализованных квантов величиной $h\nu$. Однако на основе этого представления кажется совершенно невозможным объяснить явления дифракции и интерференции света. Здесь, как и при рассмотрении теплового движения в твердом теле, мы стоим перед неразрешимой загадкой. Все же мы можем, по-видимому, констатировать, что наша электродинамика согласуется с фактами не лучше, чем механика.

Этот безрадостный результат принуждает нас критически оценить основы проведенных выше рассуждений. Наиболее очевидный выход из положения дало бы предположение, что теорема Больцмана нуждается в исправлении, поскольку формула для среднего квадрата флуктуаций энергии (ϵ^2) неправильна. Но такая модификация не помогает. Ведь для малых значений ν теория дает квадрат флуктуаций $\bar{\sigma}^2$ при заданной температуре в полном согласии с волновой теорией; это согласие исчезло бы при изменении формулы для ϵ^2 .

Затем можно было бы представить себе, что $\bar{\epsilon}^2$ зависит от механизма теплообмена между K и окружающей средой. Если бы это было так, то представление Больцмана о сущности необратимых процессов оказалось бы принципиально неверным, так как «вероятность состояния» зависела бы от таких обстоятельств, от каких энтропия в соответствии с опытом не зависит (от способа теплообмена между K и окружающей средой).

Далее можно предположить, что теплота, воспринятая при облучении K , не точно равна энергии падающего на K излучения, так что флуктуации тепла, воспринятого K , не равны флуктуациям излучения в заданной области длин волн, падающего на поверхность f . Подобное предположение не обязательно равносильно нарушению закона сохранения энергии, так как не исключается возможность, что может происходить накопление энергии в теле. Конечно, при этом возникает задача составить представление о механизме такого накопления, аналогичная нашей задаче о картине чрезвычайной неравномерности пространственного распределения энергии. Отбрасывая гипотезу накопления, мы вынуждены были бы решиться на отказ от закона сохранения энергии в его теперешней форме, полагая, что он может соблюдаться только статистически, аналогично следствиям из второго начала термодинамики¹⁸. Кто же осмелится с определенностью ответить на эти вопросы? Я стремился здесь только показать, насколько фундаментальны корни тех трудностей, в которые вовлекает нас формула излучения, даже если мы будем смотреть на нее как на нечто заданное эмпирически.

§ 3. Гипотеза квантов и общий характер относящихся к ней опытов

Положительное содержание исследований предыдущего параграфа можно сформулировать следующим образом. Если тело получает или отдает тепловую энергию посредством квазипериодического механизма, то статистические свойства этого процесса оказываются такими, как если бы энергия распространялась целыми квантами величиной $h\nu$. Как бы мало

¹⁸ К сказанному в тексте я добавлю еще, что формулу для среднего квадрата флуктуаций энергии можно применить также к объему с излучением, ограниченному рассеивающими, но не поглощающими свет стенками и способному обмениваться излучением в интервале частот $d\nu$ с некоторым телом. При этом, разумеется, мы опять получим для флуктуаций формулу аналогичной структуры. В этом случае я считаю гипотезу накопления немыслимой, так что здесь, по-видимому, остается только выбор между $h\nu$ -структурой излучения и отказом от строгого выполнения закона сохранения энергии.

мы ни были знакомы с механизмом, посредством которого природа осуществляет это свойство явлений, во всяком случае следует ожидать, что, во-первых, при исчезновении такой энергии периодического характера возникают порции энергии в виде отдельных квантов величиной $h\nu$ и что, во-вторых, для того чтобы могла возникать энергия периодического характера вблизи частоты ν , необходимо располагать энергией в виде отдельных квантов величиной $h\nu$. В частности, излучение в интервале частот $\Delta\nu$, способное вызывать какое-нибудь действие, например, определенную химическую реакцию, при определенной плотности действующего излучения, будет вызывать такое же действие и при очень малой плотности излучения.

Эти выводы подтверждаются, по-видимому, без исключений, причем надо обратить внимание на то, что в соответствии с привычными нам теоретическими представлениями мы должны были ожидать совершенно противоположного поведения. Казалось бы, необходима определенная минимальная энергия электромагнитных колебаний, чтобы, например, вызвать фотохимический распад молекулы; при меньшей плотности излучения сотрясение молекулы, вызванное электромагнитными волнами, не смогло бы повлечь за собой ее распад. С другой стороны, по нашим представлениям непонятно, почему излучение с более высокой частотой способно производить элементарные процессы с большей энергией, чем излучение с более низкой частотой. Короче, мы не понимаем ни специфической роли частоты, ни отсутствия специфической роли у интенсивности. Кроме того, не раз уже обращалось внимание на то, что, по нашим теоретическим представлениям, непонятно, почему свет, — не говоря уже о рентгеновских лучах и γ -лучах, — какой бы малой ни была его интенсивность, способен ускорять электроны с такой силой, что они вылетают из тел с хорошо известными высокими скоростями. В частности, при фотоэлектрическом эффекте кинетическая энергия вылетающих электронов по порядку величины равна произведению $h\nu$ для действующего излучения, и даже оказывается, что при отсутствии резонансных явлений эта кинетическая энергия растет примерно пропорционально $h\nu$ и, соответственно, ν . Перед лицом этих фактов трудно не поддаться впечатлению (особенно, если вспомнить о больших флуктуациях электропроводности воздуха, облучаемого γ -излучением), что при поглощении энергия существует в виде больших квантов и что образование вторичной энергии тоже происходит совсем не равномерно в пространстве и времени. Те скачки, которые вызывают у нас такое отвращение в теории Планка, в природе, по-видимому, действительно существуют.

Трудности, мешающие созданию удовлетворительной теории этих фундаментальных явлений, выглядят в настоящее время непреодолимыми. Откуда берет электрон в куске металла, облученном рентгеновскими

лучами, большую кинетическую энергию, которую мы наблюдаем у вторичных катодных лучей? Ведь поле рентгеновских лучей действует, вероятно, на весь металл; почему же только малая часть электронов приобретает скорость этих катодных лучей; как получается, что поглощенная энергия проявляется лишь в областях чудовищно малых размеров? Чем отличаются эти области от остального металла? Напрасно задавать и эти и многие другие вопросы.

Интересным является вопрос о том, обладает ли поглощение характером беспорядочного процесса с точки зрения поглощаемого излучения. Этот вопрос равносителен вопросу, остаются ли два когерентных пучка вполне когерентными, если каждый из них ослабляется вследствие поглощения на одинаковую часть своей величины. Вероятно, каждый будет предполагать, что когерентность сохранится полностью; однако хорошо было бы знать это точно.

Другой вопрос, экспериментальный ответ на который был бы, конечно, желателен. Мы все, пожалуй, предполагаем, что высокие скорости электронов, выходящих из облучаемых ультрафиолетовыми или рентгеновскими лучами тел, создаются одним единственным элементарным актом. Однако у нас, собственно, нет доказательств этого. Априори можно было бы думать, что электроны приобретают эти высокие скорости позднее благодаря столкновениям с большим числом облученных молекул. Если бы это было действительно так, то, уменьшая эффективную толщину облучаемого слоя, мы смогли бы уменьшать скорости выхода. К тому же в этом случае — особенно при облучении слабыми рентгеновскими лучами — от начала облучения до образования вторичных лучей должно было бы проходить известное время, быть может, легко измеримое. Подобными экспериментами, если бы они оказались положительными, можно было бы неопровержимо доказать, что такие высокие скорости электронов не обусловлены распределением энергии излучения в виде квантов.

Наконец, было бы чрезвычайно важно проверить со всей достижимой точностью, действительно ли совсем не зависят от интенсивности возбуждающего света вторичные эффекты, возникающие при поглощении излучения. Ведь в настоящее время следует считать, что температура пучка лучей малой интенсивности и высокой частоты слабо зависит от интенсивности. Таким образом, если бы температура пучка лучей (с учетом влияния телесного угла пучка или без учета этого влияния) определяла, например, распределение скоростей электронов в фотоэлектрическом эффекте, то проявилась бы также и незначительная, но все же измеримая зависимость этого распределения скоростей от интенсивности облучающего света.

§ 4. Вращение молекул газа

Гипотеза Зоммерфельда¹⁹

Известны еще две интересные попытки связать постоянную Планка h с механическими свойствами элементарных образований. Во-первых, Нернст пытался приближенно определить вращательную энергию молекул газа как функцию температуры. Во-вторых, Зоммерфельд вычислил электромагнитное излучение, испускаемое при торможении электронов катодных лучей, а также при ускорении β -частиц, основываясь на гипотезе $L\tau = h$; при этом L — кинетическая энергия частицы, τ — время столкновения и h — постоянная Планка. Посмотрим, в какой мере обе эти задачи можно решить с помощью формулы излучения, без особых гипотез. Однако при этом нам придется довольствоваться грубыми приближениями.

Как и Нернст, мы предположим для упрощения, что все молекулы рассматриваемого двухатомного газа обладают определенной, для всех молекул одинаковой частотой вращения ν , так что соотношение между вращательной энергией E , частотой и температурой не будет существенно отличаться от аналогичного соотношения для линейного осциллятора. Приближенно имеем

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

Обозначая через I момент инерции относительно оси, проходящей через центр тяжести молекулы перпендикулярно линии центров ее атомов, мы должны положить в соответствии с механикой

$$E = \frac{1}{2} I (2\pi\nu)^2.$$

Эти два равенства содержат искомое соотношение между E и T ; надо только исключить из них ν ²⁰. Нернст и Линдеман²¹ уже указывали на то, что большой интерес представляло бы исследование поглощения инфракрасного излучения в двухатомных газах, молекулы которых, вероятно, такие, как HCl, обладают электрическим моментом. В подобных слу-

¹⁹ A. S o m m e r f e l d. Sitzungsber. Königl. Bayer. Akad. Wiss., Phys. Kl., 1911.

²⁰ Вместо второго из этих равенств Нернст принимает соотношение $\beta\nu = a\sqrt{T}$. Однако оно может выполняться только в том случае, когда удельная теплоемкость не зависит от температуры.

²¹ N e r n s t, L i n d e m a n n. Zs. Elektrochem., 1911, 17, 826.

чаях можно было, пользуясь законом Кирхгофа, определить из коэффициентов поглощения коэффициенты излучения для разных частот и отсюда — числа молекул с определенной скоростью вращения, т. е. статистический закон вращательного движения. Правда, частично поглощение пришлось бы приписывать относительным колебаниям двух атомов.

Обратимся теперь к гипотезе Зоммерфельда, касающейся элементарных столкновений.

Если что и остается от молекулярной механики в нетронутым виде, так это кинетическая теория одноатомных газов, поскольку здесь механизм столкновений не имеет значения. Но мы все же можем почерпнуть кое-какие сведения о столкновениях из формулы излучения, применяя способ, совершенно аналогичный предложенному для осциллятора; к сожалению, и здесь нам придется пока отказаться от точной теории.

Как и в § 1, представим себе, что в некотором объеме тепловое излучение и одноатомный газ находятся в тепловом равновесии. Однако здесь возможность теплообмена между газом и излучением пусть обеспечивается тем, что отдельные молекулы газа обладают электрическим зарядом. Сталкиваясь с другими молекулами или со стенкой, эти молекулы испускают и поглощают излучение. Предполагается, что столкновения настолько редки, что каждое столкновение можно считать изолированным событием. По теории Максвелла нетрудно определить испускаемое при столкновении излучение, если задана скорость излучающего атома как функция времени.

По закону Кирхгофа

$$u_\nu = \frac{8\pi}{c} \frac{\epsilon_\nu}{\alpha_\nu},$$

если ϵ_ν означает коэффициент излучения, α_ν — коэффициент поглощения среды. При фиксированном значении ν величина u_ν вплоть до некоторой температуры практически равна нулю и затем быстро растет. По формуле Вина и Планка условие того, что u_ν или ϵ_ν отличается от нуля, гласит

$$\frac{h\nu}{kT} < Z,$$

где Z — некоторое число порядка 1. Так как произведение kT с точностью до незначительного множителя равно средней энергии поступательного движения газовой молекулы, это условие можно записать также в виде

$$h\nu < ZE.$$

Таким образом, заряженные молекулы, если E — энергия их поступательного движения, должны сталкиваться таким образом, чтобы при этом не возникало излучение с частотами, противоречащими этому условию.

Если бы столкновения были мгновенными, то по теории Максвелла это условие нарушалось бы, так как в испускаемом при столкновении излучении должны были бы присутствовать также сколь угодно высокие частоты. Следовательно, мгновенных столкновений не может быть; столкновения должны происходить в конечное время так, чтобы частоты, большие ν , не появлялись. Легко показать, что время столкновения τ , удовлетворяющее этому условию, по порядку величины равно $1/\nu_{\text{макс}}$. Поэтому предыдущее соотношение можно также записать в виде

$$h\nu = E\tau \times \text{Число порядка единицы.}$$

Это и есть гипотеза Зоммерфельда, позволяющая правильно, по крайней мере по порядку величины, вычислять долю энергии катодных лучей, превращаемую в энергию рентгеновских лучей.

Таким образом, чтобы из формулы излучения вывести гипотезу Зоммерфельда, надо лишь предполагать, что излучение строго определяется энергией электронов. Если эти рассуждения соответствуют действительности, то заряженное элементарное образование, например, электрон, при столкновении теряет лишь очень малую долю своей кинетической энергии, если речь идет о таких скоростях электронов, которые имеются в случае фотоэлектрического эффекта (нерезонансного) или у не слишком быстрых катодных лучей. Если ускорение электронов излучением рассматривать как процесс, обратный таким явлениям испускания, то приходится полагать, что подобное ускорение также должно происходить в несколько этапов. Тогда, как уже было указано выше, следовало бы ожидать, что при прочих равных условиях, например, в фотоэлектрическом эффекте, из очень тонких облучаемых эффективных слоев должны выходить электроны с меньшими скоростями, чем из более толстых слоев.

ДИСКУССИЯ

Эйнштейн. Пожалуй, мы все согласны, что так называемая квантовая теория наших дней представляет собой полезный вспомогательный инструмент, но не является теорией в обычном смысле этого слова, во всяком случае это не теория, которая в настоящее время может развиваться в связанной форме. С другой стороны, выяснилось также, что классическая механика, выражаемая уравнениями Лагранжа и Гамильтона, уже не может рассматриваться как схема, пригодная для теоретического описания всех физических явлений (ср., в частности, доклад Г. А. Лоренца).

Тогда возникает вопрос: каким общим законам мы можем еще доверять в обсуждаемой нами области? Прежде всего мы все согласны, что закон сохранения энергии должен соблюдаться.

Второй принцип, в котором, по-моему, мы должны быть безусловно уверены, это принцип Больцмана, определяющий энтропию через вероятность. Слабый проблеск теоретического света, который мы увидели сегодня в вопросе о статистически равновесных состояниях в процессах осцилляторного характера, обязан этому принципу. Но по поводу содержания и области применимости этого принципа существуют еще самые различные точки зрения. Поэтому сначала я кратко изложу свое мнение.

Если изолированная физическая система обладает заданной энергией, то эта система может еще находиться в самых различных состояниях, характеризующихся некоторым числом принципиально наблюдаемых величин (например, объемом, концентрациями, энергиями частей системы и т. д.). Обозначим все эти состояния, совместимые с заданным значением энергии системы, через Z_1, Z_2, \dots, Z_l . Если мы переведем систему в одно из этих состояний (Z_a), то согласно термодинамике система, проходя последовательно через определенные состояния Z_b, Z_c , должна стремиться к конечному состоянию Z_g , состоянию термодинамического равновесия, в котором она пребывает длительное время. Однако из статистической теории, с одной стороны, и из опытов по броуновскому движению — с другой, мы знаем, что это представление есть только более или менее грубое, приближенное описание *среднего* поведения системы. В действительности необратимый характер, придаваемый явлениям этим описанием, является лишь кажущимся; «застывания» системы в состоянии термодинамического равновесия также не происходит. Напротив, с течением времени в вечном чередовании система все снова и снова проходит через все без исключения состояния Z_1, \dots, Z_l .

Кажущуюся однозначную последовательность состояний от некоторого состояния Z_a и заключительное кажущееся застывание в состоянии термодинамического равновесия Z_g Больцман объясняет тем, что в подавляющем большинстве случаев за состоянием Z_a следует более вероятное состояние Z_b . Из всех состояний Z_b, Z_b', Z_b'' , в которые может перейти Z_a за очень короткое время τ , состояние Z_b будет наступать практически всегда, потому что по сравнению с состоянием Z_a и всеми прочими состояниями Z_b', Z_b'' и т. д. оно обладает чудовищно большой вероятностью. Значит, кажущаяся однозначная последовательность состояний в действительности заключается в том, что последовательно наступают все более вероятные состояния.

Однако такое рассуждение приобретет какую-нибудь убедительность только после того, как мы выясним, что следует понимать под «вероятностью» состояния. Если система, предоставленная самой себе, проходит в бесконечной последовательности через состояния Z_1, \dots, Z_l (в разном порядке), то каждое состояние будет встречаться во времени с определенной частотой.

Пусть существует часть τ_1 очень продолжительного времени T , в течение которой система находится в состоянии Z_1 ; если дробь τ_1/T для больших T стремится к определенному пределу, то мы будем называть этот предел вероятностью W_1 первого состояния и т. д. Таким образом, вероятность W состояния понимается как временная частота его появления в системе, предоставленной самой себе в течение бесконечно долгого времени. При таком понимании примечательно, что в преобладающем большинстве случаев, когда исходным является некоторое определенное состояние, существует следующее состояние, занимаемое системой, — если она предоставлена самой себе бесконечно долгое время — чаще, чем другие состояния. Напротив, если мы откажемся от такого физического определения W , то утверждение, что в подавляющем большинстве случаев система будет переходить из данного состояния в более вероятное состояние, является бессодержательным или — если W приравнивается какому-либо произвольно выбранному математическому выражению — оказывается произвольным.

Если W определяется указанным способом, то уже из самого определения вытекает, что система, предоставленная самой себе (изолированная) в любом состоянии, в большинстве случаев должна переходить последовательно во все более вероятные состояния, и отсюда следует, что вероятность W и энтропия S связаны соотношением Больцмана

$$S = k \ln W + \text{const.}$$

Отсюда следует, что вероятность W — насколько вообще обеспечивается характер одностороннего протекания процессов — со временем должна всегда возрастать и что не может быть не зависимой от S функции, обладающей этим же свойством. То, что взаимосвязь между S и W должна быть именно такой, как в соотношении Больцмана, следует из условий:

$$S_{\text{полн}} = \sum S, \quad W_{\text{полн}} = \prod (W).$$

справедливых для энтропии и вероятности состояний систем, образованных из нескольких подсистем.

Если определить W указанным образом как временную частоту, то соотношение Больцмана превращается в прямое физическое высказывание. Оно является соотношением между принципиально наблюдаемыми величинами, т. е. оно не может быть или правильным, или неправильным. Обычно соотношение Больцмана применяют так: исходя из некоторой конкретной элементарной теории (например, молекулярной механики), определяют теоретическим путем вероятность состояния и из нее с помощью соотношения Больцмана находят энтропию, чтобы, наконец, определить термодинамические свойства системы. Однако можно поступать и наоборот: из эмпирически известных термодинамических свойств системы

находить значения энтропии отдельных состояний и по ним с помощью соотношения Больцмана вычислять их вероятность.

Для разъяснения этого способа применения принципа Больцмана может служить следующий пример. Пусть в цилиндрическом сосуде находится жидкость, а в жидкость помещена частица, вес которой больше веса вытесненной ею жидкости на P . Согласно законам термодинамики, частица должна погрузиться на дно и остаться там. В соответствии с представлениями кинетической теории теплоты, частица будет беспрестанно менять свою высоту над дном, никогда не приходя в состояние покоя. Чтобы поднять частицу на высоту z над дном, надо совершить работу Pz . Для того чтобы энергия системы при этом не изменялась, необходимо отнять от системы эквивалентное этой работе количество тепла, так что энтропия системы в зависимости от высоты z положения частицы выразится формулой

$$S = \text{const} - \frac{Pz}{T}.$$

Отсюда по соотношению Больцмана вычисляем вероятность того, что частица в любой заданный момент времени находится на высоте

$$W = Ce^{-\frac{Pz}{kT}}.$$

Это и есть закон, действительно найденный Перреном на основе своих наблюдений. Ясно, что это соотношение будет выражать установленное Перреном положение вещей только в том случае, если вероятность W определяется указанным выше образом.

Приведенный простой пример служит также прекрасной иллюстрацией понимания необратимых процессов Больцманом. В самом деле, если вес P не слишком мал, то для достаточно больших z показатель Pz/kT вследствие малости постоянной k ($= R/N$) будет иметь заметную величину; тогда W будет иметь малое значение и с ростом z будет очень быстро убывать. Если мы переместим частицу вверх на некоторую высоту над дном сосуда и затем предоставим ее самой себе, то в подавляющем большинстве случаев она будет падать в почти перпендикулярном направлении и с почти постоянной скоростью на дно (необратимый процесс в смысле термодинамики). С другой стороны, несмотря на это, мы знаем, что частица, хотя и очень редко, может сама подниматься на любую высоту над дном сосуда.

Лоренц. Эйнштейн говорит о вероятности определенной высоты частицы z . Но для большей строгости мы должны выразить вероятность того, что частица находится между z и $z + dz$, в виде $W dz$. И это различие немаловажно, так как оно влечет за собой одну трудность. Вместо z в качестве координаты с таким основанием можно взять какую-нибудь функцию этой переменной, например $z' = z^2$. Тогда придется ввести вероят-

ность W' , определенную следующим образом:

$$W'dz' = Wdz,$$

или

$$W' = \frac{W}{2z}.$$

Это привело бы к значению энтропии $S' = k \ln W'$, отличающемуся от $S = k \ln W$ на переменную величину $k \ln 2z$. Но это же недопустимо.

Эйнштейн. Действительно, строго можно говорить не о вероятности того, что частица (или ее центр тяжести) находится на высоте z , но только о вероятности того, что она находится в интервале высот между z и $z + dz$.

Однако это обстоятельство вовсе не означает, что соотношение Больцмана $S = k \ln W$ не может иметь точного смысла. Ведь легко видеть, что замечание, сделанное Лоренцом по поводу вероятности, относится также и к энтропии. В самом деле, строго можно говорить не об энтропии какого-то определенного *состояния*, но лишь об энтропии интервала состояний.

Для того чтобы показать это на очень простом примере, представим себе цилиндрический сосуд, наполненный, как и прежде, жидкостью; пусть в нем взвешена частица, переменную высоту которой над дном мы снова будем обозначать через z . Для упрощения я буду предполагать, что вес частицы точно компенсируется выталкивающей силой. Мы спрашиваем теперь: какова энтропия состояния, характеризуемого тем, что центр тяжести частицы находится на некоторой определенной высоте z ? Чтобы найти энтропию этого состояния, надо реализовать его обратимым способом, что возможно следующим образом. Представим себе два сита, не пропускающих частицу; пусть одно из них находится первоначально на высоте $z = 0$, другое — на высоте $z = l$. Начнем передвигать эти два сита с двух сторон бесконечно медленно к высоте $z = z_0$. Когда этот процесс окончится, частица будет на высоте $z = z_0$. При этом процессе мы должны совершить механическую работу, чтобы преодолеть осмотическое давление частицы. Если мы сблизим эти сита до расстояния δ , то эта работа будет равна $+ \frac{RT}{N} \ln \frac{l}{\delta}$. Чтобы удержать частицу на высоте $z = z_0$, мы должны приписать S нулевое значение и, значит, совершить логарифмически бесконечно большую работу. Легко также видеть, что энтропия имеет значение

$$- \frac{\text{Работа}}{T},$$

так что следует положить

$$S = \text{const} + \frac{R}{N} \ln \delta.$$

Таким образом, с исчезновением δ энтропия S также становится бесконечной. Интервалу dz , следовательно, соответствует энтропия

$$S = \text{const} + \frac{R}{N} \ln dz.$$

С другой стороны, вероятность W для интервала dz равна

$$W = \text{const } dz.$$

Таким образом, в действительности независимо от выбора интервала dz , соотношение Больцмана здесь выполняется:

$$S = \frac{R}{N} \ln W + \text{const.}$$

С большой вероятностью можно заключить, что соотношение Больцмана выполняется точно, если S и W относятся к одной и той же области состояний.

Пуанкаре. При определении вероятности выбор дифференциала как множителя не произволен; необходимо брать элемент фазового объема.

Лоренц. Эйнштейн не следует методу Гиббса; он говорит просто о вероятности определенного значения координаты z .

Эйнштейн. Для этой точки зрения характерно, что используется (временная) вероятность состояния, определенного чисто феноменологически. Благодаря этому достигается то преимущество, что в основу рассмотрения не требуется класть никакой определенной элементарной теории (например, статистической механики).

Пуанкаре. В каждой теории, вводимой взамен обычной механики, вместо элемента фазового объема в качестве дифференциала надо применять и н в а р и а н т н ы й элемент.

Вин. По-моему, соотношение между энтропией и вероятностью можно составить, только обращаясь к излучающим атомам.

Эйнштейн. Рассмотрение, аналогичное только что указанному для случая взвешенной частицы, можно провести также для излучения, заключенного в полости. Представим себе ящик с идеально отражающими или абсолютно белыми с внутренней стороны стенками и общим объемом V , в котором заключено излучение с энергией E и частотой, близкой к ν . Разделим внутреннее пространство ящика на две части объемом V_1 и V_2 также отражающей или белой перегородкой с отверстием в ней. Обычно излучение будет распределяться по объемам V_1 и V_2 так, чтобы энергии излучения E_1 и E_2 в этих объемах были пропорциональны этим объемам. Однако вследствие нерегулярности процесса излучения возможны будут также и все остальные распределения, совместимые с данным значением полной энергии E . Каждому из распределений (E_1 , E_2) будет соответствовать вероятность W . Каждому из распределений будет также соответствовать определенное значение энтропии S . Значения W и S должны удовлетворять соотношению Больцмана. Так как энтропию каждого такого распределения можно определить из закона излучения, то с помощью соотношения Больцмана можно найти и статистическую вероятность W для каждого состояния. Если излучение имеет настолько слабую интенсивность, что оно подчиняется

закону излучения Вина, то оказывается, что статистический закон распределения имеет такую структуру, как будто излучение состоит из точечных образований, каждое из которых обладает энергией $h\nu$. В частности, для вероятности того, что вся энергия E локализована в (частичном) объеме V_1 , получается выражение

$$W = \left(\frac{V_1}{V}\right)^{\frac{E}{h\nu}}.$$

Этот результат весьма интересен, так как его невозможно согласовать с волновой теорией излучения. Это видно и без вычислений из следующих соображений подобия.

Пусть для определенного значения полной энергии E_0 задано распределение излучения. Если теперь я умножу все компоненты электрического и магнитного полей на постоянный коэффициент α , то возникает новое векторное поле, соответствующее уравнениям Максвелла, обладающее тем же интервалом частот, что и первоначальное, и такое же неупорядоченное, как и исходное. В этом последнем поле все плотности энергии точно в α^2 раз больше, чем в первоначальном. Отсюда сразу следует, что распределение энергии $\alpha^2 E_1$, $\alpha^2 E_2$ столь же вероятно, т. е. встречается столь же часто, как в первоначальном поле излучения распределение энергии E_1 , E_2 . Отсюда получается, что согласно волновой теории в ее современной форме частота появления (вероятность) определенного отношения E_1/E_2 не должна зависеть от полной энергии E . Но это противоречит выражению для W , найденному нами из энтропии излучения с помощью соотношения Больцмана.

Гипотеза квантов — это временная попытка интерпретировать выражение для статистической вероятности W излучения. Представляя себе излучение составленным из малых порций энергии $h\nu$, мы даем тем самым наглядную интерпретацию вероятностного закона для излучения малой интенсивности. Я подчеркиваю временный характер этого вспомогательно-го представления, которое, по-видимому, несовместимо с экспериментально проверенными следствиями волновой теории. Но так как из приведенных соображений вытекает, на мой взгляд, что локализация энергии в поле излучения, которая получается из нашей теперешней теории электромагнетизма, в случае разреженного излучения не соответствует действительности, мы наряду с необходимой нам электродинамикой Максвелла должны допускать в какой-нибудь форме и гипотезу квантов.

Планк. Я также считаю, что во всех случаях выполняется соотношение

$$S = k \ln W + \text{const},$$

как общее выражение того принципа, что второе начало термодинамики в своей основе имеет вероятностный характер. Поэтому энтропия некото-

рого состояния всегда также дает немедленно и его вероятность. Но, с другой стороны, я не думаю, что существует совершенно общее, применимое также вне классической динамики определение вероятности, позволяющее вычислить вероятность совершенно произвольного состояния, основываясь только на временных (или пространственных) флуктуациях состояния и не принимая во внимание независимые друг от друга элементарные области равной вероятности. В частности, с точки зрения гипотезы квантов, существуют, по-видимому, состояния, характер которых слишком сложен, чтобы гарантировать простую связь вероятности с флуктуациями, к которой ведет рассмотрение элементарных областей.

Что касается, в частности, теплового излучения в пустоте, то, по моему мнению, его энтропию (и соответственно вероятность) вообще нельзя выводить только из флуктуаций энергии свободного излучения, а следует учитывать или само излучающее вещество, или поглощение излучения (ср. мой доклад, стр. 84). Иначе за сложными событиями невозможно распознать обуславливающие их равновероятные элементарные события.

Лоренц. Мне все-таки кажется, что следовало бы всегда говорить о вероятности того, что энергия одной из половин рассмотренного объема попадает в интервал от ξ до $\xi + d\xi$. Такую вероятность можно было бы измерять интервалом времени, в течение которого это распределение энергии действительно существует. Если теперь предположить, с одной стороны, что определенному распределению энергии, отклоняющемуся от равномерного распределения, соответствует определенная вероятность, и если, с другой стороны, исходить из того, что тем самым обуславливается вполне определенное значение энтропии, то я не вижу, почему нельзя применить теорему Больцмана.

Ланжевэн. Если для излучения можно определить как вероятность, так и энтропию, то, по-видимому, будет трудно избежать указанного общего соотношения Больцмана для этих двух величин. Когда мы рассматриваем систему, состоящую из материи и эфира, то вероятность какой-либо конфигурации равна произведению вероятностей состояния материи и эфира, взятых по отдельности; общая энтропия равна сумме частных энтропий, и поэтому по соображениям, приведенным Планком в его докладе, должна существовать пропорциональность между энтропией и логарифмом вероятности; множителем пропорциональности как для эфира, так и для материи будет постоянная Больцмана.

Пуанкаре. Как раз на этом основано как понятие вероятности, так и понятие энтропии.

Лоренц. Первый член в формуле Эйнштейна $h\nu/E$, по-видимому, действительно абсолютно несовместим с уравнениями Максвелла и господствующими представлениями об электромагнитных явлениях. Это ясно как из аргументации Эйнштейна, так и из следующих соображений. Пусть

P означает диск, находящийся в объеме, заполненном черным излучением. Рассмотрим теперь энтропию излучения, исходящего из диска в определенном направлении и содержащегося в некоторый момент времени t в некотором ограниченном объеме v . Эта энергия черпается из энергий E_1 и E_2 , которые имелись в предыдущий момент времени t' в двух объемах v_1 и v_2 , равных по отдельности v и расположенных по обе стороны диска: один на той же стороне, что и v , другой — на противоположной. Обозначая общее среднее значение E , E_1 и E_2 через E_0 , отклонения от этого среднего значения через α , α_1 , α_2 и пренебрегая флуктуациями, возникающими в объеме v вследствие интерференции отраженных и проходящих лучей, получаем $\overline{\alpha_1^2} = \overline{\alpha_2^2}$; для $\overline{\alpha^2}$ мы должны найти то же значение.

Между тем выполняются соотношения (r означает коэффициент отражения):

$$\begin{aligned} E &= rE_1 + (1 - r)E_2, \\ \alpha &= r\alpha_1 + (1 - r)\alpha_2, \\ \overline{\alpha^2} &= [r^2 + (1 - r)^2] \overline{\alpha_1^2}, \end{aligned}$$

причем последнее значение меньше $\overline{\alpha_1^2}$. Этот результат получается потому, что мы молчаливо предполагали, что при определенной частоте и определенном угле падения всегда отражается одна и та же доля излучения.

Нерст. Нельзя ли объяснить температурные флуктуации тем, что при очень низких температурах отсутствует электрическое сопротивление?

Вин. Трудности с флуктуациями, пожалуй, можно устранить, предполагая, что в атомах происходит накопление энергии, непосредственно не ведущее к повышению температуры. Такие явления могли бы происходить в процессе теплопроводности.

Эйнштейн. Прежде всего, эта гипотеза ничего не дает для объяснения вытекающего из принципа Больцмана закона распределения излучения между двумя сообщающимися объемами. Далее очевидно, что она абсолютно неприменима к идеальным одноатомным газам; а ведь тело, обозначенное K , может состоять из таковых, причем суть последних рассуждений от этого не изменится.

Ланжевэн. Я, так же как и Планк, полагаю, что условия не тождественны, когда тело в полости один раз находится очень близко к стенке или когда в другой раз оно удалено от стенки. В последнем случае флуктуации излучения и поглощения на поверхности стенок и малого тела независимы друг от друга; поэтому вероятность обоих событий равна произведению отдельных вероятностей. Если же поверхности располагаются очень близко одна от другой, то находящаяся между ними среда не может воспринимать энергию, и статистическое рассмотрение уже нельзя проводить обычным образом.

Камерлинг-Оннес. Эйнштейн, основываясь на представлениях Нернста, но другим способом, нашел, что ожидаемое при 0°C отклонение молекулярной теплоемкости водорода при постоянном давлении от теплоемкости двухатомного газа составит 4%. Я хочу вернуться к замечанию об удельной теплоемкости водорода, сделанному в докладе Нернста. Упомянутое там вычисление дает, что при 14°K водород должен обнаруживать заметное отклонение от значения для одноатомного газа, и это побудило меня и Кеезома начать экспериментальную проверку. Здесь следует заметить, что эта проверка кажется перспективной, так как даже при 0°C согласно вычислениям следует ожидать отклонений, уже обнаруженных в упомянутых Нернстом экспериментальных результатах Пира. Согласно более точному, но проведенному еще способом Нернста вычислению, отклонения составили бы около 3% молекулярной теплоемкости при постоянном объеме. Результат Пира дает примерно 4%.

Лоренц. Быть может, интересно рассказать, какой результат получается, если применить представление об элементах энергии к твердому шару, способному вращаться вокруг своего диаметра.

Если ν означает число оборотов в секунду, то энергия равна $q\nu^2$, где q — постоянная. Гипотеза, согласно которой эта энергия должна быть кратной величине $h\nu$, ведет к следующим формулам

$$q\nu^2 = nh\nu, \quad \nu = n \frac{h}{q}, \quad q\nu^2 = n^2 \frac{h^2}{q},$$

где n означает целое число.

Поэтому шар мог бы вращаться только с определенными скоростями, образующими арифметическую прогрессию, а возможные значения энергии относились бы друг к другу как квадраты целых чисел.

Впрочем, этому замечанию нельзя придавать большого значения. При применении гипотезы элементов энергии можно ограничиться системами, в которых определенная, обусловленная характером соответствующего процесса частота задана заранее.

Пуанкаре. Нернст приводит формулу, в которой частота пропорциональна \sqrt{T} .

Эйнштейн. Однако эта формула противоречит конечному результату, к которому пришел сам Нернст, и потому должна быть изменена.

Пуанкаре. При заданной температуре ν будет распределяться по определенному закону; какой результат для удельной теплоемкости мы получили бы, если бы учитывали все значения ν в соответствии с их относительной частотой появления?

Газенёрль. В осцилляторной модели Нернста, в которой легкий атом вращается вокруг более тяжелого атома на постоянном расстоянии (Zs. Elektrochem, 1911, 17, 825), не существует какой-либо определенной соб-

ственной частоты колебания; если же вычислить энергию последнего в предположении, что в фазовом пространстве имеются определенные элементарные области, то мы получим выражение вида

$$\frac{c}{\frac{c'}{T} - 1},$$

где c и c' зависят только от момента инерции, а частота ν не встречается.

Примечание Гагенёря. Эту формулу нетрудно вывести. Вся энергия является кинетической и имеет значение

$$E = C_1 (\dot{\theta}^2 + \sin^2 \theta \dot{\varphi}^2) = C \left(p_1^2 + \frac{1}{\sin^2 \theta} p_2^2 \right)$$

(θ и φ означают сферические координаты; $p_1 = \frac{\partial E}{\partial \dot{\theta}}$, $p_2 = \frac{\partial E}{\partial \dot{\varphi}}$; C_1 и C_2 — постоянные).

Используя формулы статистической механики в форме Гиббса, находим

$$e^{-\frac{\Psi}{\Theta}} = \int_0^\pi d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi \int_{-\infty}^{+\infty} dp_1 dp_2 e^{-\frac{C}{\Theta} \left(p_1^2 + \frac{1}{\sin^2 \theta} p_2^2 \right)} = \frac{4\pi^2}{C} \Theta,$$

откуда следует

$$\bar{E} = -\Theta^2 \frac{d}{d\Theta} \left(\frac{\Psi}{\Theta} \right) = \Theta.$$

Введем теперь фазовый объем

$$V = \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi d\theta \iint dp_1 dp_2,$$

причем интегрирование по p_1 и p_2 следует производить в пределах от 0 до значений, определяемых уравнением

$$C \left(p_1^2 + \frac{1}{\sin^2 \theta} p_2^2 \right) = E.$$

Простое вычисление дает

$$V = \frac{4\pi^2}{C} E, \quad E = \frac{C}{4\pi^2} V,$$

$$e^{-\frac{\Psi}{\Theta}} = \int_0^\infty e^{-\frac{1}{\Theta} \frac{C}{4\pi^2} V} dV = \frac{4\pi^2}{C} \Theta.$$

По квантовой теории вместо интеграла надо писать сумму

$$e^{-\frac{\Psi}{\Theta}} = \sum_{x=0}^{x=\infty} h e^{-\frac{1}{\Theta} \frac{C}{4\pi^2} xh} = \frac{h}{1 - e^{-\frac{1}{\Theta} \frac{Ch}{4\pi^2}}}.$$

Это дает

$$\bar{E} = -\Theta^2 \frac{d}{d\Theta} \left(\frac{\Psi}{\Theta} \right) = \frac{Ch}{4\pi^2} \frac{1}{e^{\frac{1}{\Theta}} \frac{Ch}{4\pi^2} - 1}.$$

Величина h здесь не совпадает с постоянной Планка; она имеет здесь размерность квадрата действия.

Чтобы установить, можно ли этот результат согласовать с формулой излучения Планка, необходимо исследовать также связь между энергией резонатора и энергией излучения, в данном случае, вероятно, не такую простую, как для резонатора Планка. Вычисление такой связи, по-видимому, осложняется серьезными математическими трудностями.

Ланжевен. Как показывает рассмотрение элементов фазового объема Планком на основе его гипотезы, введение элементов энергии представляется оправданным только тогда, когда система обладает определенной частотой, независимой от запасенной энергии. В случае вращения ситуация совсем другая: здесь период зависит только от кинетической энергии; потенциальной энергии вообще нет. Поэтому применение гипотезы квантов энергии к вращению мне кажется произвольным.

Линдеман. Предположение, что двухатомная молекула, вращающаяся с частотой ν , может воспринимать только кванты величиной $h\nu$, пожалуй, недопустимо. Если бы это действительно было так, то молекула газа, нагреваемая от абсолютного нуля благодаря первому столкновению, которое она испытывает, получила бы частоту ν_1 . Так как затем она могла бы принимать только целочисленные кратные величине $h\nu_1$ энергии, то ее частота после второго столкновения была бы $\nu_1 \sqrt{1+n_1}$, после третьего — $\nu_1 \sqrt{1+n_1} \sqrt{1+n_2}$ и т. д.

То, что данная молекула будет взаимодействовать с другой молекулой с точно таким же по величине, но противоположно направленным моментом вращения, крайне маловероятно. Значит, в конце концов, скорости вращения станут такими большими, что молекулы не смогут ими обмениваться, т. е. атомная теплоемкость была бы равна $(3/2)R$.

Введение квантов отнюдь не произвольно, но безусловно необходимо, и, пожалуй, следует придерживаться формулы

$$\frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} = (2\nu)^2 I$$

или какой-нибудь аналогичной, так как иначе мы вступаем в конфликт с законами излучения; однако эту формулу едва ли можно вывести с обычными представлениями квантовой теории.

Лоренц. Я вспоминаю беседу, которую я недавно имел с Эйнштейном. Мы говорили о простом маятнике, который можно укорачивать, сжимая нить двумя пальцами и передвигая их вдоль нее. Если вначале маятник имел элемент энергии, точно соответствующий его периоду колебаний, то к концу опыта его энергия, очевидно, будет меньше, чем элементы энергии, соответствующие его новой частоте.

Эйнштейн. Когда длина маятника изменяется бесконечно медленно и непрерывно, энергия колебаний остается равной $h\nu$, если вначале она была равна $h\nu$; энергия колебаний изменяется пропорционально ν . То же самое относится к незатухающему электрическому колебательному контуру и к свободному излучению.

Лоренц. Этот в высшей степени странный результат устраняет упомянутую трудность. Вообще гипотеза квантов энергии во всех случаях, когда частоту можно менять произвольно, ведет к интересным проблемам.

Варбург. Можно увеличить частоту колеблющегося маятника на нити, не затрачивая работы, заставляя, как в опыте Галилея, скользить точку крепления нити вниз по твердому стержню, когда маятник проходит положение равновесия, и закрепляя эту точку, когда маятник поднимается.

Этот доклад на Сольвеевском конгрессе содержит первое подробное изложение теории теплоемкости. Дискуссия, состоявшаяся после доклада, сыграла большую роль в установлении современных представлений о квантах и термодинамической вероятности. Кроме того в этом докладе было впервые указано на необходимость существования верхней границы в спектре тормозного излучения (§ 4).