Статистическая механика

Выше, когда речь шла об учителе Эренфеста великом Больцмане, уже упоминалось о том, что в последней четверти прошлого века подвергалась сомнению гипотеза о существовании атомов. Вместе с тем критические возражения вызывали и некоторые чисто теоретические выводы из атомно-молекулярной концепции строения вещества.

Важным этапом в научной биографии П. С. Эренфеста были исследования, посвященные контркритике этих возражений и обоснованию, защите и развитию представлений Больцмана. Сущность всех этих вопросов состояла в следующем. На основе рассмотрения взаимодействий между атомами газа Больцман, изучая механические уравнения их движения, пришел к построению функции состояния системы (газа), которая в ходе установления статистического равновесия убывала с течением времени. Значение этой функции, равное $H = \int f(v) \ln f(v) dv$ (здесь $f(v)$ — функция распределения молекул газа по скоростям v), Больцман сопоставил со взятой с обратным знаком энтропией, введенной в термодинамику помимо гипотезы об атомно-молекулярном строении вещества, чисто феноменологически. Функцию H Больцман даже обозначал в своих первых работах буквой E — первой буквой слова «энтропия». Он справедливо придавал большое значение этому результату, поскольку под безусловно правильный закон природы — закон возрастания энтропии — был подведен атомно-молекулярный фундамент. Это существенно укрепляло позиции атомной теории и придавало ей большую общность. Позднее Больцман связал свою H-функцию с вероятностью состояния физической системы. Вывод об убывании функции H получил название «H-теоремы Больцмана». Она подверглась, однако, критике со стороны ряда физиков. Полемика, возникшая в связи с ней, хотя и доставила много горьких минут обеим сторонам, имела исключительно важное значение для дальнейшего развития статистической физики, и здесь невольно напрашивается аналогия между этими спорами и знаменитой дискуссией Бора и Эйнштейна по основным вопросам квантовой механики (характерно, что Эренфест в той или иной форме участвовал в обеих дискуссиях).

Первое важное критическое замечание принадлежало венскому физику Лошмидту. В 1876 году он обратил внимание на очень простой факт. H-теорема Больцмана была выведена на основании чисто механических законов движения частиц газа. В соответствующие уравнения движения входит квадрат времени; это значит, что они не меняются при изменении знака времени. Зная начальные и граничные условия, которыми характеризуется механическая система, в равной степени можно как предсказать ее будущее, так и восстановить прошлое. Направление течения времени выбирается чисто условно и при наблюдении за развитием движения системы неизвестно, соответствует ли оно пройденному этапу ее движения (движению «вспять») или «нормальному» движению во времени — вперед. Этому замечанию можно сопоставить следующую модельную картину: производится наблюдение за некоторой механической системой, например за несколькими упругими шарами, которые с определенными начальными скоростями движутся (без трения) по плоскости, ограниченной идеально упругими стенками. В определенный момент времени фиксируются положения и скорости всех шаров. Затем из конечного положения, но с противоположно направленными скоростями начинается новое движение, при котором система в обратном порядке проходит все положения, ее характеризовавшие. При этом наблюдателю не удастся установить, является ли это движение «попятным» или же перед ним развертывается обычное движение «вперед». Ситуация здесь аналогична той, которая имеет место в классическом примере о равномерном прямолинейном движении: пассажир, сидящий в темном купе поезда, не может сказать, в каком направлении это движение происходит.

Итак, при обращении времени система пройдет в обратном порядке занимавшиеся составляющими ее атомами или молекулами положения, в то время как энтропия системы, являясь функцией состояния, будет теперь убывать (а величина *H* — возрастать) в противоречии с ее ходом, предсказываемом *H*-теоремой Больцмана. Это замечание Лошмидта получило название «парадокса обратимости».

Другое возражение против *H*-теоремы принадлежало ученику Макса Планка Э. Цермело (впоследствии занимавшемуся математической логикой). Оно получило название «парадокса повторимости» и было выдвинуто в 1896 году. Парадокс повторимости связан с теоремой, установленной в 1890 году Пуанкаре*. Согласно этой теореме механическая система, не подвергающаяся воздействиям извне и состоящая из конечного числа частиц, скорости и положения которых заключены в соответствующие конечные интервалы значений, совершает периодическое движение, т. е. по прошествии определенного времени возвращается к первоначальному состоянию (характеризующемуся данными значениями координат и скоростей частиц), или же бесконечно близко к нему приближается. Сам Пуанкаре, как отмечает Цермело в своей первой статье, не обратил внимания на противоречие, к которому приводит применение его теоремы к процессам статистической механики, хотя всегда очень много внимания уделял ее проблемам. Выведенную им теорему он приложил к обсуждению вопроса о стабильности Солнечной системы. Из теоремы Пуанкаре следует, таким образом, что и функция *H* должна периодически меняться, а не монотонно убывать.

Больцман ответил на эти критические замечания. Его возражения были опубликованы, но не убедили его критиков (Цермело), а также других крупных авторитетов (среди них Анри Пуанкаре и Марселя Бриллюэна). Эрнст Цермело был в 1899—1906 годах приват-доцентом Геттингенского университета, и вполне допустимо предположить, что Эренфест обсуждал с ним эти вопросы: они были хорошо знакомы друг с другом.

Первая публикация по контркритике Лошмидта и Цермело и в защиту точки зрения Больцмана—«Об одной задаче теории вероятностей, связанной с кинетическим толкованием возрастания энтропии», датирована октябрем 1906 года и подписана Павлом Сигизмундовичем и Татьяной Алексеевной в Геттингене. Работа была, таким образом, послана в печать всего лишь через месяц после смерти Больцмана и была первой данью уважения ученика памяти учителя (в следующем номере журнала «Mathematisch-Naturwissenschaftliche Blätter», опубликовавшего эту работу Эренфестов, появился некро-

* Иногда ее называют теоремой Пуанкаре—Цермело—Каратеодори.

лог о Больцмане, написанный П.С. Эренфестом). И здесь снова можно себе представить, что развитые в этой работе взгляды Эренфест излагал Больцману во время одного из своих последних приездов в Вену (в 1905—1906 годах). Мартом 1907 года помечена другая статья Эренфестов «О двух известных возражениях против H-теоремы Больцмана». Эта статья, являющаяся развитием предыдущей, также написана в Геттингене. Именно она, я думаю, или рассказ о ее результатах на одном из тамошних семинаров произвели столь благоприятное впечатление на Феликса Клейна, что он заказал Эренфестам более обширную статью для своей «Энциклопедии математических наук».

Свою энциклопедическую статью супруги Эренфесты писали в Петербурге и закончили ее в декабре 1909 года, а дополнения к ней — в сентябре 1911 года. В следующем, 1912 году она была опубликована в четвертом томе (его четвертой части) энциклопедии. Эта статья сыграла исключительную роль в развитии статистической механики и по праву считается классической. В предисловии к ее американскому изданию, появившемуся почти полвека спустя, в 1959 году, ученик Эренфеста Дж. Уленбек и известный американский математик М. Кац пишут, что «Никто из серьезно изучающих статистическую механику не может себе позволить обойтись без этой замечательной работы». И действительно, нет ни одного учебника по статистической механике и статистической физике, в котором не излагались бы результаты, полученные в этой работе Эренфестами. Один из лучших, но уже мало известных теперешнему студенчеству учебников по теории теплоты, принадлежащий К. Шеферу, в большей своей части по существу базируется на научных и методических результатах работы Эренфестов, облекая их в более доступную для понимания форму. Влияние книги Шефера на учебную литературу по статистической физике легко проследить по позднейшим курсам. В специальном предисловии для американского издания энциклопедической статьи Эренфестов (заметим, кстати, что она была переведена и на французский язык) Т. А. Афанасьева-Эренфест пишет, что весь колоссальный труд по изучению источников — начиная с работ Кронига, Клаузиуса и Максвелла — взял на себя Павел Сигизмундович, а их совместная работа сводилась к обсуждению и выявлению логических предпосылок и основ статистической механики. Эту роль Татьяны Алексеевны подчеркивает и сам Эренфест в своем письме 1912 года к Лоренцу, а также и непосредственно в примечании к именам авторов в статье.

Энциклопедическая статья Эренфестов сравнительно невелика по объему; примерно треть ее приходится на многочисленные комментарии в виде подстрочных ссылок (их насчитывается около 300 на 80 страницах текста) — в соответствии с традиционной формой статей, публиковавшихся в энциклопедии. Надо сказать, что это изобилие поначалу затрудняет чтение, однако соответствующие трудности окупаются многочисленными и интересными сведениями, в частности исторического характера, которые содержатся в этих примечаниях.

12 февраля 1908 года, вскоре после приезда Эренфестов в Россию, на заседании физического отделения Русского физико-химического общества Т. А. Афанасьева-Эренфест выступила с докладом «Кинетическое толкование необратимых процессов», который вызвал оживленные прения. В них приняли участие и Павел Сигизмундович, и А. Ф. Иоффе, и О. Д. Хвольсон. В опубликованной позднее, но в

том же 1912 году статье Т. А. Афанасьевой-Эренфест с исключительной ясностью изложена принадлежащая Павлу Сигизмундовичу и ей контркритика Цермело и Лошмидта и на простых и четких примерах продемонстрировано существо рассматриваемых противоречий, а также дано их объяснение.

На примере серии статей Эренфестов по статистической механике можно показать умение Эренфеста вскрыть саму сущность физической проблемы, «освободив ее,—как много позднее писал Эйнштейн,—от математического наряда, чтобы лежащая в ее основе простая идея проявлялась со всей ясностью». Мы остановимся на двух моделях, введенных Эренфестами в этих их совместных работах.

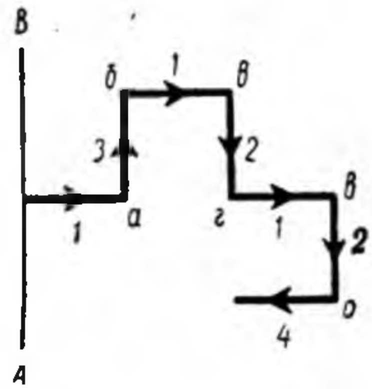

Рис. 2. Схематический путь молекулы P-типа.

Прежде всего рассмотрим модель «плоского газа», т.е. газа двух пространственных измерений. Этот газ состоит из двух типов молекул. Молекулы P-типа — материальные точки, движущиеся с постоянной скоростью и не взаимодействующие друг с другом, но взаимодействующие с Q-молекулами. Эти последние представляют собой квадраты, в беспорядке разбросанные и неподвижно закрепленные на плоскости (но так, что их плотность, т. е. число на единицу площади, примерно постоянна). Все Q-молекулы непроницаемы для P-молекул, взаимодействующих с ними по закону абсолютно упругого удара (т. е. без потери энергии), и ориентированы таким образом, что их диагонали параллельны осям x и y прямоугольной системы координат. Если принять теперь, что в начальный момент времени все P-молекулы с одинаковой скоростью c движутся в положительном направлении оси x, то легко видеть, что спустя какое-то время они за счет столкновения с Q-молекулами начнут перемещаться по всем четырем направлениям. На рис. 2 приведено схематическое изображение одного из возможных путей P-молекулы, начавшей свое движение от упругой стенки AB и испытавшей затем шесть столкновений. Таким образом, на плоскости будут двигаться P-молекулы четырех сортов, которые соответственно обозначены цифрами, помещенными на рисунке (буквами обозначены стороны квадратов Q-молекул, на которых происходит столкновение). Число P-молекул данного сорта обозначим f_i ($i = 1$ и 4 соответствует направление по и против оси x, 2 и 3— то же для оси y). В начальный момент времени ($t = 0$) $f_1 \neq 0$, $f_2 = f_3 = f_4 = 0$; в дальнейшем же f_i меняются, причем по прошествии определенного времени наступит равновесие, когда $f_1 = f_2 = f_3 = f_4$. Получившееся распределение P-молекул по скоростям (точнее, по направлению скоростей) вполне аналогично тому «упорядочению» молекулярного хаоса, которое производится при элементарном выводе основного уравнения кинетической теории газов ($pV = RT$), когда принимается, что молекулы движутся по шести направлениям (в пространстве).

Рассмотрим теперь кинетику изучаемого процесса. Из рис. 2 видно, что f_1 может уменьшаться из-за того, что P-молекулы первого типа в результате столкновений со стороной a Q-молекулы переходят в третий тип (столкновение *в* — переход во второй тип). С другой стороны, f_1 увеличивается за счет столкновений *г*, испытываемых *P*-молекулами второго типа, и столкновений *б* — испытываемых молекулами третьего типа. Если вести наблюдение над нашим плоским газом и фиксировать f_1 через промежутки времени Δt, то легко подсчитать количество ударов, которые будут приходиться на каждую из сторон *Q*-молекулы (рис. 3). Так, за данный интервал Δt соударение со стенкой *в*, приводящее к переходу $1 \to 2$, испытывают все молекулы первого типа, находящиеся в параллелограмме, одна из сторон которого равна стороне *Q*-квадрата, а другая — $c\Delta t$. Очевидно, что параллелограммы, построенные на остальных трех сторонах, имеют те же площади (удары меняют направление, а не величину скорости *P*-молекул). Спрашивается, сколько же частиц i-го типа имеется в каждом из этих параллелограммов? Здесь Эренфесты делают предположение, имеющее полную аналогию с соответствующим рассмотрением Больцмана, принявшего гораздо более сложную модель (а ведь всякое теоретическое рассмотрение базируется на той или иной модели). Предположение сводится к тому, что число *P*-молекул N_i данного типа i, которые к началу очередного интервала времени расположены в данном параллелограмме, построенном на соответствующих сторонах всех *Q*-молекул (типа *1* — на параллелограммах типа *а* и *в*, типа *3* — на *б*, типа *2* — на *г* см. рис. 3), относится к общему числу *P*-молекул i-типа, как площадь всех этих параллелограммов — к общей площади, занимаемой этим плоским газом. Таким образом, $N_i = f_i k \Delta t$, где k — коэффициент пропорциональности. Теперь уже нетрудно записать выражение для изменения числа *P*-молекул, скажем, первого типа, за Δt:

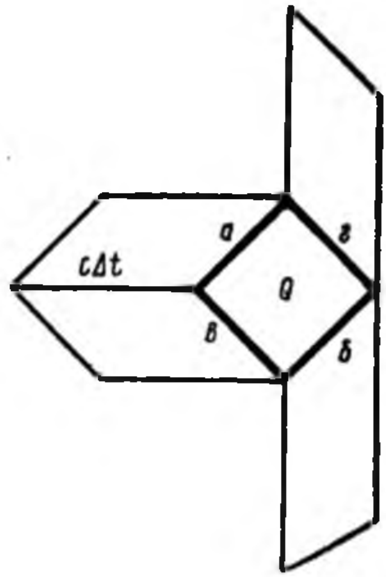

Рис. 3. Молекула *Q*-типа (к выводу *H*-теоремы Больцмана).

$$\delta f_1 = k\Delta t\,(-2f_1 + f_2 + f_3).$$

Аналогично для всех других типов *P*-молекул находим:

$$\delta f_2 = k\Delta t\,(-2f_2 + f_1 + f_4);$$

$$\delta f_3 = k\Delta t\,(-2f_3 + f_2 + f_4);$$

$$\delta f_4 = k\Delta t\,(-2f_4 + f_2 + f_3).$$

Вычитая δf_4 из δf_1, имеем

$$\delta (f_1 - f_4) = -2k\Delta t\,(f_1 - f_4).$$

Переходя к бесконечно малым интервалам времени, получаем простое дифференциальное уравнение, решение которого имеет вид

$f_1 - f_4 \sim e^{-2kt}$, т. е. при $t \to \infty$ непосредственно получаем $f_1 \to f_4$. Такое же соотношение легко установить и для других пар значений f_i: все они стремятся к одному и тому же пределу $f_1 = f_2 = f_3 = f_4 = N/4$ (N — общее число P-молекул).

Эренфесты для своей модели построили H-функцию, изменение которой дает сведения о ходе процесса. Такой функцией, по аналогии с H-функцией Больцмана, они выбрали $H = \sum_{i=1}^{4} f_i \ln f_i$. Изменение H за время Δt будет равно, очевидно,

$$\delta H = \sum_i (\delta f_i \ln f_i + f_i \delta \ln f_i) = \sum_i \delta f_i (\ln f_i + 1).$$

Теперь заметим, что соударения за время Δt лишь перетасовали между собой молекулы всех четырех типов, так что суммарное изменение общего их числа равно нулю (сколько убыло одних — столько прибыло других); поэтому $\delta f_1 + \delta f_2 + \delta f_3 + \delta f_4 = 0$ и $\delta H = \Sigma \ln f_i \delta f_i$.

Подставляя сюда соответствующие значения δf_i, получаем, что δH пропорционально взятой с обратным знаком сумме членов вида $(f_1 - f_2)\ln \frac{f_1}{f_2}$. Ясно, что каждый из этих членов положителен — вне зависимости от того, выполняется ли неравенство $f_1 > f_2$ (тогда $f_1 - f_2 > 0$ и $\ln \frac{f_1}{f_2} > 0$) или, наоборот, $f_2 > f_1$ (тогда $f_1 - f_2 < 0$, но и $\ln \frac{f_1}{f_2} < 0$), значит, $\delta H < 0$ или $\delta H = 0$ (когда все f_i равны друг другу), что фиксируется записью $\delta H \leqslant 0$, совпадающей с формулой для H-теоремы Больцмана.

Теперь нетрудно установить, что введенная в модели плоского газа функция H не меняется при перемене знака времени, т. е. направления всех скоростей. Последнее означает (см. рис. 2), что P-молекулы первого типа обратятся в P-молекулы четвертого типа (и наоборот); будут иметь место и аналогичные переходы $f_2 \to f_3$ и $f_3 \to f_2$. В результате

$$H = f_1 \ln f_1 + f_2 \ln f_2 + f_3 \ln f_3 + f_4 \ln f_4 = f_4 \ln f_4 + f_3 \ln f_3 + \ldots,$$

т. е. изменения направления скоростей приведут лишь к перемене мест слагаемых в выражении H, от которой, как известно, сумма не меняется! С другой стороны, путь каждой P-молекулы при изменении знака скорости будет обращен, и, скажем, в соответствии с рис. 2, последовательно будут пройдены состояния $1 \to 3 \to 4 \to 2 \to 4$. Если мы имеем дело с ограниченным абсолютно упругой стенкой AB плоским сосудом, то и все молекулы, подобно выбранной нами, упруго отразившись от стенки, вновь окажутся принадлежащими к одной только первой группе. Это и противоречит H-теореме: величина H вернется к своему начальному значению. Вместе с тем система придет к отнюдь не наивероятнейшему состоянию. Таким образом, в чистом виде имеем воплощенными в действительность возражения Цермело о повторимости H, а не ее монотонном убывании во времени и, вместе с тем, и возражение Лошмидта (об обратимости), так как на всех этапах обратного движения каждое предыдущее значение H превосходило последующее.

В ответах Больцмана с самого начала была указана причина, обусловливающая существование этих парадоксов. В 1896 году во II томе своих «Лекций по теории газов» он писал: «В результате движения газовых молекул друг относительно друга эта величина (т. е. H — *В. Ф.*) всегда уменьшается. Содержащаяся в этом односторонность процесса, очевидно, не является следствием уравнений движения, которым подчиняются молекулы». В другом месте Больцман, возражая Цермело, привел классический для теории вероятностей пример. Пусть производится 6000 бросаний игральной кости (кубика, на шести сторонах которого проставлены цифры от единицы до шестерки). Тогда наиболее вероятно будет, что единицы, двойки и т. д. выпадут примерно по 1000 раз. Однако поскольку вероятность того, что 6000 раз выпадет, скажем, единица, не равна нулю, а просто фантастически мала (равна $(^1/_6)^{6000} \approx 10^{-4680}$), такой результат не исключен. Это значит, что надо произвести 10^{4680} испытаний по 6000 бросаний каждое, чтобы (с большой вероятностью) реализовался искомый эффект. Цифра, повторяю, совершенно фантастическая. Недаром Больцман, как говорят, возражая Цермело на одном из устных диспутов, воскликнул: «Долго же Вам придется ждать» (окончания цикла Пуанкаре). Макс Планк, учитель Цермело, пишет (в своей «Научной автобиографии»), что и в печати «... Больцман ответил молодому Цермело с большой остротой, которая отчасти задела также и меня, так как работа Цермело появилась с моего одобрения. Так вышло, что всю жизнь как при последующих встречах, так и в своих публикациях и в нашей частной переписке Больцман сохранял со мной раздраженный тон, и лишь в последние годы его жизни, когда я рассказал ему об атомистическом обосновании своего закона излучения, этот тон уступил место дружескому согласию».

Результатом критики (в основном Лошмидта) явилась более четкая формулировка Больцманом его H-теоремы (как замечает Макс Планк, Больцман в более явном виде сформулировал то, что с самого начала неявно подразумевал). Вывод о монотонности убывания H-функции был заменен утверждением о преимущественном ее убывании как наиболее вероятном, наряду с которым допускалось также и возрастание H на определенных этапах развития системы. Таким образом, возрастание H оказывалось не невозможным, а только мало вероятным. Это была знаменитая флюктуационная теория Больцмана, имевшая, помимо чисто физического, еще и большое философское значение (с ее помощью опровергалась теория тепловой смерти Вселенной).

Обратимся теперь ко второй модели Эренфестов, которая также фигурирует в их энциклопедической статье и по праву считается «одной из наиболее поучительных моделей во всей физике»*. Эта модель позволяет примирить, казалось бы, взаимно исключающие представления о преимущественном убывании и периодичности, которые характерны для вероятностной формулировки H-теоремы и временном ходе H-функции (и равной ей с обратным знаком энтропии).

Модель Эренфестов называют иногда «моделью урн», иногда «лотерейной моделью». В нее действительно входят две урны — A и B, N пронумерованных шаров и, наконец, лотерея: некий ящик,

---

* М. Кац. Вероятность и смежные вопросы в физике, М., «Мир», 1965, стр. 96.

в который помещено N пронумерованных «лотерейных билетов», номер каждого из которых соответствует номеру одного из N шаров. Модель работает следующим образом. В начальный момент времени все N шаров помещаются в урну A. Затем начинает разыгрываться лотерея: вытаскивается наугад какой-либо билет, шар с соответствующим номером перекладывается из урны A в урну B, а билет вновь помещается в ящик (и тщательно перемешивается с остальными). Первый шаг в игре закончен. После этого вновь вытаскивается лотерейный билет. Вероятность того, что его номер соответствует любому из шаров урны A, составляет $(N-1)/N$, т.е. при $N \gg 1$ близка к достоверности; вероятность того, что вновь будет вытащен билет с номером шара, находящегося теперь в урне B, напротив, мала и равна $1/N$. Так или иначе шар с номером, соответствующим вытащенному билету, вновь перекладывается из урны в урну, а билет вновь отправляется в ящик. Эта процедура может продолжаться сколь угодно долго. Очевидно, по прошествии некоторого времени, когда в игре будет пройдено много шагов, в каждой урне окажется примерно поровну (по $N/2$) шаров. Но также очевидно, что относительно этого равновесия будут происходить флюктуации. Это можно продемонстрировать следующим образом.

Сколькими же способами можно осуществить ситуацию, при которой в одной из урн, скажем урне B, оказалось бы n шаров (из общего их числа N)? Число это равно числу сочетаний из N элементов по n: $C_N^n = \frac{N!}{(N-n)!n!}$ и известно из школьного курса алгебры. Заимствуя терминологию статистической физики, скажем, что ситуация, при которой в урне B имеется n шаров—определенное макросостояние, а каждый из способов, которым эта ситуация может реализоваться, называется микросостоянием (простейший пример: один — любой — шар в урне B — макросостояние. Оно может быть осуществлено N различными способами: в урне B может быть шар № 1, или № 2 и т. д. Каждая такая ситуация — микросостояние). По знаменитой формуле Больцмана энтропия пропорциональна числу способов, которыми может реализоваться макросостояние. Это число называют термодинамической вероятностью; в отличие от обычной вероятности ее значение может намного превосходить единицу. Итак, $S \sim \ln C_N^n$. Возрастание S во времени (т. е. по мере увеличения числа пройденных шагов в лотерейной игре) соответствует приближению к наиболее вероятному распределению. Подсчитаем $\ln C_N^n$, воспользовавшись формулой Стирлинга, согласно которой (при больших значениях P) $\ln P! = P \ln P - P$. При этом, если N, $N-n$ и n — большие числа, S как функция от n (N считается постоянным) оказывается равным

$$S(n) \sim \ln N! - \ln (N-n)! - \ln n! =$$
$$= -(N-n) \ln (N-n) - n \ln n + \text{const}.$$

Как уже говорилось, по Больцману состоянию равновесия соответствует максимальное значение S. Из этого условия легко определить значение n, соответствующее максимуму S: надо взять производную S по n и приравнять ее нулю. Это дает

$$\frac{dS}{dn} = \ln (N-n) + 1 - \ln n - 1 = \ln \frac{N-n}{n} = 0,$$

откуда следует, что $\frac{N-n}{n} = 1$, т. е. $n = \frac{N}{2}$ Формально получили результат, которого, конечно, и следовало ожидать, без всяких формул и представлений об энтропии. Наиболее вероятным состоянием в модели урн будет такое, при котором в каждой урне будет одинаковое число $n = N/2$ шаров. Вместе с тем, очевидно, что от этого состояния равновесия будут непрерывно совершаться отклонения. Если на каком-либо шаге игры $n = N-n = N/2$, то уже следующий шаг с неизбежностью приведет не к наиболее вероятному распределению шаров: $(\frac{N}{2} - 1)$ в одной урне и соответственно $\frac{N}{2} + 1$ — в другой. Модель Эренфестов демонстрирует, таким образом, неизбежность флюктуаций энтропии около положения равновесия.

На рис. 4. представлены значения Δ — разности числа шаров в урнах A и B в зависимости от числа пройденных шагов s. Эта разность равна $\Delta = n - (N-n) = -N + 2n$. Рисунок заимствован из статьи Эрвина Шредингера и К. Кольрауша, опубликованной в 1926 году, т. е. в том году, когда Шредингером было сформулировано основное уравнение квантовой механики, носящее его имя.

В отношении рассматриваемой модели Эренфестов можно повторить то

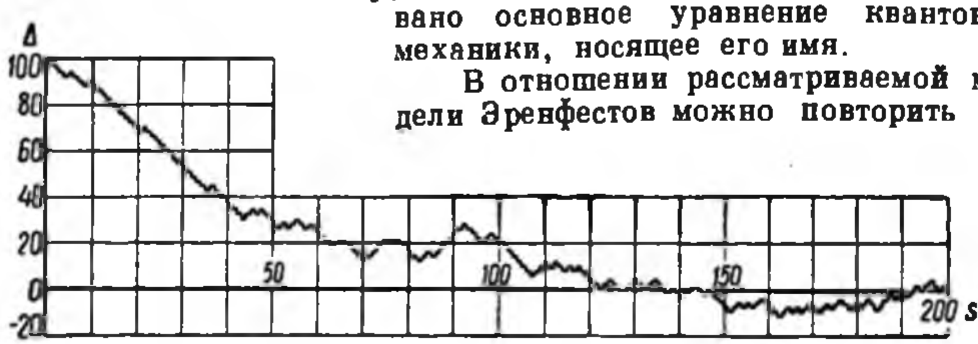

Рис. 4. Ступенчатая H-кривая (Δ-кривая).

же, что было сказано Больцманом в его более простом примере с игральной костью. Если начать игру в лотерею Эренфестов с равного числа шаров в обеих урнах, то вероятность того, что последующие шаги приведут к такому распределению, когда в одной из урн окажутся все N шаров, а в другой — ни одного, хотя и очень мала, но все же не равна нулю. Нужно просто очень долго ждать осуществления этого распределения (по поводу аналогичных ситуаций Больцман говорил, что «их малая вероятность практически совпадает с невозможностью»). Таким образом, опровергается возражение Цермело.

Зависимость Δ от s имеет вид ступенчатой кривой. Каждое перекладывание шара изменяет Δ на 2 (было n и $N-n$; $\Delta_1 = 2n - N$; стало $n \pm 1$: $N-n \mp 1$; значит, $\Delta_2 = n \pm 1 - (N-n \mp 1) = 2n - N \pm 2 = \Delta_1 \pm 2$).

Рассмотрим участок кривой, соответствующий большому числу шаров. Проведем три прямых, параллельных оси абсцисс, на высотах $\Delta+2$, Δ, $\Delta-2$. С каждой из этих прямых совпадает определенное число ступенек нашей Δ-кривой. Назовем это число Z; очевидно, оно зависит от значения Δ. Число переходов нашей кривой со ступенек, расположенных на высоте Δ, на ближайший нижний уровень $\Delta-2$, равно числу обратных переходов с $\Delta-2$ на Δ (если бы это было не так, то Δ-кривая, раз опустившись на уровень $\Delta-2$, никогда не смогла бы подняться на уровень Δ). Таким же образом справедливо и утверждение о том, что число переходов со ступенек Δ на ближайший верхний уровень $\Delta+2$ равно числу обратных переходов (в противном случае Δ-кривая, раз поднявшись на уровень $\Delta+2$, никогда больше не пересекла бы прямую $\Delta=\text{const}$). Эти два «закона о постоянстве чисел пересечения» позволяют связать значения $Z_{\Delta+2}$, Z_Δ и $Z_{\Delta-2}$ друг с другом в так называемые рекуррентные формулы. Для этого достаточно подсчитать вероятности перехода со ступеньки Δ на $\Delta+2$ и на $\Delta-2$. Напомним, что значению Δ соответствовало следующее расположение шаров в урнах: n — в урне B и $N-n$ — в урне A. Пусть для определенности $n > N/2$. Естественно, что вероятность того, что номер вытащенного лотерейного билета будет соответствовать номеру шара, имеющемуся в B, равна n/N. Этой же величине равна и вероятность того, что со ступеньки Δ произойдет опускание на ступеньку $\Delta-2$. Напротив, $(N-n)/N$ будет равно вероятности подъема со ступеньки Δ на ступеньку $\Delta+2$. Вероятность опускания со ступеньки $\Delta+2$ на ступеньку Δ будет подобным же образом равна $(n+1)/N$, а вероятность подъема с $\Delta-2$ на Δ равняется $(N-n+1)/N$ (для этого номер вытащенного лотерейного билета должен соответствовать шару урны B). Теперь запишем равенство чисел перехода:

$$\text{для } \Delta \rightleftarrows \Delta+2\text{: } Z_\Delta(N-n)/N = Z_{\Delta+2}(n+1)/N;$$

$$\text{для } \Delta \rightleftarrows \Delta-2\text{: } Z_\Delta\, n/N = Z_{\Delta-2}\,(N-n+1)/N.$$

На рис. 5 изображены три прямые $\Delta+2$, Δ, $\Delta-2$ и на них помещены четыре возможных типа окружения ступеньки, расположенной на высоте Δ, ее соседями. Теперь не представляет труда подсчитать число ступенек с каждым из этих типов окружений; поделив полученное число на общее число ступенек на высоте Δ, Z_Δ, получим вероятность того, что наугад выбранная ступенька Δ-кривой на высоте Δ будет принадлежать к одному из четырех типов *а*, *б*, *в* и *г* рис. 5.

Число трехзвенных цепочек типа *а*, Z_a, со 2-м звеном—ступенькой на высоте Δ, очевидно, равно числу ступенек, расположенных на уровне $\Delta-2$, помноженному на вероятность перехода со ступеньки $\Delta-2$ на ступеньку Δ и помноженному, далее, на вероятность опускания со ступеньки Δ на ступеньку $\Delta-2$ (это простейший пример так называемой цепочки Маркова); таким образом, подставляя сюда значение $Z_{\Delta-2}$, выраженное по приведенной выше формуле через Z_Δ, найдем искомые вероятности:

$$\frac{Z_a}{Z_\Delta} = \frac{Z_{\Delta-2}}{Z_\Delta}\,\frac{N-n+1}{N}\,\frac{n}{N} =$$

$$= \frac{N-n+1}{N}\,\frac{n}{N}\,\frac{n}{N}\,\frac{N}{N-n+1} = \left(\frac{n}{N}\right)^2.$$

Аналогично, для числа трехзвенных цепочек типа *б*, *в* и *г* получим соответственно

$$\frac{Z_б}{Z_\Delta} = \frac{n(N-n)}{N^2};$$

$$\frac{Z_в}{Z_\Delta} = \frac{n(N-n)}{N^2} = \frac{Z_б}{Z_\Delta}; \qquad \frac{Z_г}{Z_\Delta} = \left(\frac{N-n}{N}\right)^2.$$

Поскольку вывод этих формул производился в предположении $n > N/2$, то оказывается, что на любом уровне Δ наиболее часто будут встречаться максимумы *а*; число подъемов *в* совпадает с числом опусканий *б* и, наконец, наиболее редко будут встречаться минимумы *г*. Это значит, что наша Δ-кривая всегда будет преимущественно опускаться в соответствии с наиболее вероятным ходом *H*-кривой.

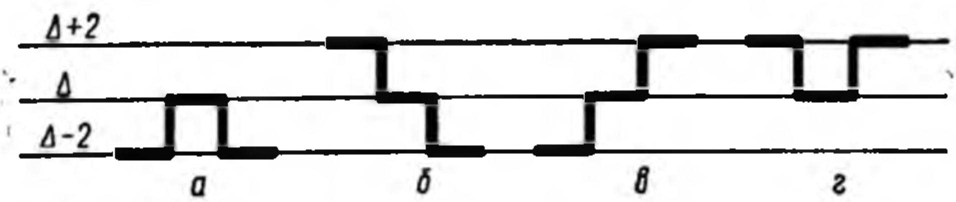

Рис. 5. Четыре типа элементов Δ-кривой.

Предположим теперь, что мы начали следить за ходом кривой, начиная с какого-то шага s_n, и движемся по оси времени (оси шагов) вспять, т. е. справа налево (s_n, s_{n-1}, s_{n-2} ...). При этом подъемы *в*, наблюдавшиеся при прямом движении, обратятся в спуски *б*, и наоборот. Их вероятности (и, соответственно, числа), как было показано, равны друг другу. Однако минимумы *г* остаются минимумами, а максимумы *а* максимумами и при понятном движении. Поэтому в каком бы направлении мы ни двигались, кривая будет преимущественно опускаться. Парадоксальный, но справедливый вывод! С его помощью на примере Δ-кривой опровергается возражение Лошмидта.

Психологически рассмотрение Δ-кривой рис. 4 не позволяет легко примириться с этим выводом. Причина этого заключается в том, что первый шаг, начало опыта, происходит из искусственным образом организованного неравновесного состояния, когда все шары оказались в урне *А*. Процесс заполнения этой урны не нашел своего отражения на рисунке (можно сказать так: пусть в начальный момент времени в обеих урнах было поровну шаров. Затем начали перекладывать шары из урны *А* в урну *В*. Каждый такой шаг соответствовал бы подъему по оси ординат кривой на две единицы до тех пор, пока не пришли бы к точке $\Delta = N$. Потом в дело вступила бы лотерея. И на полной кривой, включающей «безлотерейную» часть и ту часть, которая изображена на рисунке, действительно число подъемов и опусканий равнялось бы друг другу на любом уровне Δ, а не только при сравнительно малых Δ как это имеет место на кривой рис. 4).

Если вернуться от модели Эренфестов непосредственно к газам, то аналогичная ситуация будет выглядеть так. Имеем сосуд, разделенный перегородкой на две части. Одна из них заполнена молекулами газа, а из другой газ откачан. Откроем перегородку — плотность газа за ничтожные доли секунды выравняется. Время возвращения такой системы к первоначальному состоянию, когда все молекулы газа снова соберутся в одну половинку сосуда, чудовищно велико, вероятность этого—очень мала, но не равна нулю! Насилие над системой, аналогичное произведенному насилию над моделью урн, свелось к тому, что в начальный момент времени газ был откачан из половины сосуда; начальное состояние было неравновесным. Именно этим вмешательством и определяется направленность процесса во времени, о которой говорилось выше.

Все эти вопросы могут показаться довольно простыми, что объясняется их нарочитой схематизацией. Проблемы статистической механики и ее обоснования в действительности гораздо более тонкие и не все они решены даже сейчас. Мы специально завуалировали здесь эти тонкости. И роль работы Эренфестов в установлении принципиальных, логических основ статистической механики далеко не исчерпывается тем, о чем было рассказано. Ими была установлена возможность трактовки H-кривой, а не Δ-кривой в виде ступенчатой функции, а именно для таких ступенчатых функций справедливы выводы о преимущественном убывании кривых. Эренфесты на нескольких примерах показали, что Больцманом при выводе некоторых соотношений были введены определенные гипотезы, тогда как сам Больцман полагал, что соответствующее рассмотрение было свободно от гипотез. Эренфесты — все в той же работе — аргументированно указали на несправедливость эргодической гипотезы Больцмана.

Ввиду важности этого последнего заключения скажем о нем хотя бы несколько слов. Эргодическая гипотеза Больцмана сводилась к тому, что при постоянстве энергии системы и числа n составляющих ее частиц, изображающая ее точка, т. е. точка в $2n$-мерном фазовом пространстве (пространстве координат и импульсов), проходит по мере течения времени через любую точку поверхности постоянной энергии, отвечающей заданному значению полной энергии системы. Эргодическая гипотеза играла очень большую роль в статистической физике. С ее помощью устанавливалась эквивалентность рассмотрения усредненных во времени функций координат и импульсов и этих же функций, усредненных по так называемому ансамблю систем (среднее по совокупности систем, обладающих одной и той же энергией)*. Эренфесты первыми привели аргументы о невозможности существования эргодических систем. Доказательство этой невозможности было получено в 1913 году, вскоре после того, как энциклопедическая статья Эренфестов была опубликована. Они заменили эргодическую гипотезу «квазиэргодической», согласно которой изображающая точка с течением времени может как угодно близко подойти к данной точке поверхности энергии. Для «квазиэргодических» систем, существование которых также было доказано позднее, остаются в силе все выводы статистической механики.

Именно статья в энциклопедии оказала определяющее влияние на дальнейшую научную карьеру Эренфеста.

* Вместо того чтобы рассматривать развитие одной системы во времени, один из основателей статистической механики Дж. Гиббс ввел представление об ансамбле систем.