Из истории физики

ПЕРЕЧИТЫВАЯ ЭЙНШТЕЙНА: ИСТОКИ СТАТИСТИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

(к столетию ранних работ А.Эйнштейна)

А.Д. Суханов

Аннотация

Сформулирован новый подход к оценке термодинамического наследия Эйнштейна. Показано, что в цикле его работ по термодинамике 1902-1910 г.г. высказаны основные идеи современной статистической термодинамики, существенно отличной от термодинамики Гиббса, основанной на статистической механике. Продемонстрировано, что выдающиеся результаты Эйнштейна в теории броуновского движения, квантовой теории излучения и в обосновании концепции корпускулярно-волнового дуализма, во многом являются приложениями его термодинамических идей к широкому кругу физических проблем.

Проанализированы некоторые итоги развития статистической термодинамики. В их числе усовершенствование вероятностного описания в пространстве макропараметров, уточнение теории броуновского движения, конкретизация квазитермодинамической теории флуктуаций, подтверждение неклассичности статистической термодинамики. Показана роль идей Эйнштейна в эволюции и последующем обобщении статистической термодинамики.

А.Д. Суханов Российский университет дружбы народов,

117198, Москва, ул. Миклухо-Маклая, 6, Российская Федерация
тел./факс (7-095) 9523583,
E-mail: ogol@oldi.ru; ogol@mx.pfu.edu.ru

Содержание

1. Введение. Статистическая термодинамика в научном наследии Эйнштейна

2. Основы статистической термодинамики

2.1."Кинетическая теория теплового равновесия и второго начала термодинамики"(июнь 1902 г.) 2.2."Теория основ термодинамики"(январь 1903 г.) 2.3. "К общей молекулярной теории теплоты"(март 1904 г.) 2.4. "Теория опалесценции в однородных жидкостях и жидких смесях вблизи критического состояния"(октябрь 1910 г.)

3. Приложения статистической термодинамики в работах Эйнштейна 3.1. Теория броуновского движения 3.2. Основы квантовой теории излучения 3.3. Концепция корпускулярно-волнового дуализма

4. Развитие статистической термодинамики
4.1.Сциллард и Мандельброт: усовершенствование статистического описания в пространстве макропараметров 4.2. Фюрт и Орнштейн: уточнение теории броуновского движения 4.3. Ландау и Лифшиц: конкретизация квазитермодинамической теории флуктуаций 4.4. Фюрт и Розенфельд: подтверждение неклассичности статистической термодинамики

5. Заключение. Идеи Эйнштейна и перспективы обобщения статистической термодинамики.

Список литературы

READING ANEW EINSTEIN:
THE ROOTS OF STATISTICAL THERMODYNAMICS

(towards centenary of Einstein's early papers) **A.D. Sukhanov**

People's Friendship University of Russia, ul. Mikluho-Maklaya 6,
117198 Moscow, Russia. Tel. (7-095) 952-35-83. E-mail: ogol@oldi.ru

Аннотация

New approach to the evolution of Einstein's thermodynamic legacy is formulated. It is shown that in Einstein's cycle of papers on thermodynamic written during 1902 - 1910 years the main ideas of modern statistical thermodynamics were clearly spoken out. These ideas are significantly different from those of Gibb's thermodynamics which is founded on the statistical mechanics. It is demonstrated that the outstanding results of Einstein in the theory of Brownian motion, quantum radiation theory and the concept of particle-wave dualism are largely the applications of his thermodynamic ideas to the wide scope of physical problems.

The some results of the development of statistical thermodynamics are analyzed. Among these are the following: refinement of the statistical description directly in the space of macroscopical parameters, more detailed characterization of Brownian motion, more complete formulation of the quasithermodynamical fluctuation theory, acknowledgement of non-classical nature of statistical thermodynamics. The role of Einstein's ideas in the next generalization of statistical thermodynamics is also shown.

Bibliography 104 references

Received 21 May 2001. Revised 21 November 2001.

"Теория производит тем большее впечатление, чем проще ее предпосылки, чем разнообразнее предметы, которые она связывает, и чем шире область ее применения. Отсюда глубокое впечатление, которое произвела на меня классическая термодинамика. Это единственная теория общего содержания, относительно которой я убежден, что в рамках применимости ее основных понятий она никогда не будет опровергнута".

А. Эйнштейн.
Автобиографические заметки. 1949 г. [1]

5 Введение. Статистическая термодинамика в научном наследии Эйнштейна.

Недавно научная общественность отметила столетие одного из самых выдающихся событий в истории цивилизации – доклада М. Планка о законе теплового излучения [2]. В нем впервые была продемонстрирована роль фундаментальных постоянных Планка $\hbar$ и Больцмана k_B, отражающих наличие квантового и теплового типов неконтролируемого воздействия окружения на материальные объекты . Однако впоследствии основное внимание физиков было сосредоточено на тех идеях Планка, что привели к современной квантовой динамике. На фоне ее бурного развития становление теории, учитывающей неконтролируемое тепловое воздействие, долгое время происходило достаточно медленно и незаметно для научной общественности. Тем не менее, сегодня уже можно говорить о появлении современной статистической термодинамики, отличной от термодинамики Клаузиуса или Гиббса. Она, как и квантовая теория, имеет столетнюю историю, но ее страницы еще не прочитаны полностью. Прежде всего, малоизвестен и недостаточно осознан тот факт, что ее основы были заложены в ранних работах Эйнштейна почти сто лет назад.

Широко известно, что дискуссии о научном наследии Эйнштейна ведутся более полувека [3]. Некоторые ее участники стремятся несколько принизить достижения Эйнштейна, считая, что не мог же он все это придумать сам и один. В связи с этим появляются многочисленные версии о заимствованиях и споры о приоритетах, которые недостойны даже упоминания.

Другая группа исследователей, отдавая должное Эйнштейну, сосредоточивает внимание на наиболее распространенных идеях теории относительности. Наконец, еще одной популярной темой является отношение Эйнштейна к квантовой теории, которое сегодня, как правило, сводится исключительно к обсуждению парадокса Эйнштейна-Подольского-Розена [4] и его следствий.

По нашему мнению, этого явно недостаточно. Особенно странным выглядит то обстоятельство, что большинство историков физики почти полностью игнорирует фундаментальный вклад Эйнштейна в развитие термодинамики. В лучшем случае отмечается лишь тот факт, что свои главные результаты в области квантовой теории он получал "в термодинамической оболочке". Самое интересное состоит в том, что в подобных суждениях авторы могут опираться на столь надежное основание, как критические оценки своих работ по термодинамике самого Эйнштейна [5].

Однако эти оценки не могут сегодня иметь решающего значения. Общеизвестна исключительная скромность Эйнштейна. Кроме того, при изобилии научных результатов он вполне мог иметь личные приоритеты, которые, кстати, менялись в течение жизни. Наконец, и это - самое главное. И Эйнштейн, и исследователи его творчества оценивали его достижения, в том числе в области термодинамики, с позиций физики той эпохи. В то же время задача историка физики, по нашему мнению, состоит в том, чтобы, прежде всего,выделить инвариантную составляющую открытий выдающегося ученого, представляющую интерес не столько для его современников, сколько для потомков, и одновременно раскрыть эволюцию его идей. Как отмечал сам Эйнштейн [6]: "Нужно найти такой способ изложения (истории науки), который показал бы процесс мышления, приведший к открытию "

Как известно, в конце 19 века существовали две существенные проблемы, привлекавшие пристальное внимание всех физиков. Первая проблема – подтверждение существования атомов и молекул. Вторая проблема – разработка молекулярно-кинетических основ термодинамики, т.е. установление взаимосвязи между микро - и макроуровнями описания природы. Сегодня первая проблема, решенная разными способами, главным образом, Эйнштейном, представляет лишь исторический интерес.

Что касается второй проблемы, то ее решение оказалось вовсе не таким, каким его ожидали видеть физики той поры. Ныне признается, что связь микро- и макроуровней описания не является жесткой, на что впервые обратил внимание как раз Эйнштейн в 1903 году. В связи с этим научные приоритеты полностью изменились. Общепризнано, что

- макроописание природы не выводится полностью из ее микроописания, а является вполне самостоятельным;

- неконтролируемое тепловое воздействие проявляет себя не только на микро-, но и на макроуровне описания.

Это значит, что термодинамики Гиббса, жестко связанной со статистической механикой в пространстве микропараметров, для макроописания уже недостаточно. Появилась необходимость в статистической термодинамике, т.е. в вероятностном описании природы непосредственно в простарнстве макропараметров, независимом от ее микроописания. Именно в это направление, на наш взгляд, Эйнштейн внес фундаментальный вклад, не оцененный по достоинству до сих пор.

Дело в том, что в имеющихся серьезных исследованиях роли термодинамики в наследии Эйнштейна [7-11] говорится только об упомянутых выше двух проблемах и в связи с этим - о применении Эйнштейном законов феноменологической термодинамики Клаузиуса и статистической механики и термодинамики Гиббса к различным задачам, включая броуновское движение и тепловое излучение. Тот факт, что Эйнштейн заложил основы еще одного фундаментального раздела теоретической физики – статистической термодинамики – остался вне поля зрения исследователей.

По-видимому, это можно объяснить тем, что вероятностное описание в термодинамике многими физиками воспринимается только через призму статистической механики Гиббса и не имеет в их глазах самостоятельного статуса. Однако точка зрения Эйнштейна по этому вопросу была совсем иной. Как он вспоминал в конце жизни, "вскоре после 1900 года, т.е. после основополагающей работы Планка, мне стало ясно, что ни механика, ни термодинамика не могут претендовать на полную точность (за исключением предельных случаев)"[12].

Основная идея, вдохновлявшая Эйнштейна на протяжении всей его жизни, – это построение целостной физической картины мира (ФКМ), – и он пытался реализовать ее различными путями. С этой точки зрения, термодинамика всегда привлекала его тем, что ее законы наиболее независимы от каких-либо модельных предположений. Но это вовсе не значит, что сама термодинамика для него - какая-то застывшая наука. В этой связи следует обратить внимание на характерную реплику Эйнштейна, приведенную в эпиграфе к данной статье: "...в рамках применимости ее основных понятий она никогда не будет опровергнута". Сами же эти понятия могут быть подвергнуты развитию и пересмотру, что и начал первым делать Эйнштейн сто лет назад.

При анализе термодинамических работ Эйнштейна особенно снисходительное отношение высказывается к его ранним работам 1900 - 1904 г.г. Обычно подчеркивается их ученический характер и отсутствие строгости в некоторых рассуждениях. С позитивных позиций отмечаются лишь несколько формул, нашедших в дальнейшем применение либо в теории броуновского движения, либо в квантовой теории излучения. По нашему мнению, к числу сколько-нибудь ученических можно было бы отнести только первые две работы Эйнштейна: "Следствия из явлений капиллярности"(декабрь 1900 г.) [13] и "О термодинамической теории разности потенциалов между металлами и полностью диссоциированными растворами их солей и об электрическом методе исследования молекулярных сил"(апрель 1902 г.)[14] .

Что же касается трех последующих работ [15-17], то они представляют собой целостную трилогию, к которой примыкает работа 1910 г. [18]. Основные идеи этих работ были выношены Эйнштейном в течение двух лет после окончания им Швейцарского политехникума в Цюрихе в июле 1900 г. Вошедшие в трилогию статьи обычно принято относить [7-11] к работам по статистической механике, выполненным якобы в духе метода Гиббса. На самом деле, сегодня есть все основания для переоценки этих работ и термодинамического наследия Эйнштейна в целом. В его работах 1902 - 1910 г.г. мы встречаемся с зарождением новой версии термодинамики – статистической термодинамики – , существенно отличной от термодинамики Гиббса, основанной на статистической механике. Следует отметить, что в существующей литературе термин "статистическая термодинамика"иногда неправомерно относят к термодинамике Гиббса. На самом деле, эти две теории качественно различаются как трактовкой нулевого начала, так и описанием флуктуаций термодинамических величин.

При дальнейшем анализе мы будем выделять, прежде всего, результаты, относящиеся к статистической термодинамике Эйнштейна. На полученных им приложениях его термодинамических идей мы будем останавливаться лишь в обзорном порядке. Наша глобальная цель – показать, что чтение раннего Эйнштейна позволяет осветить новую важнейшую грань его творческого наследия.

Дальнейшее изложение построено следующим образом. В разделе 2 проанализированы работы Эйнштейна 1902-1910 г.г. [15-18] с акцентом на тех новых идеях, которые принципиально отличают его статистическую термодинамику от термодинамики Гиббса. Раздел 3 содержит анализ приложений статистической термодинамики в работах Эйнштейна по теории броуновского движения, по основам квантовой теории излучения и по обоснованию концепции корпускулярно-волнового дуализма. Раздел 4 посвящен описанию дальнейшего развития статистической термодинамики. В заключении (раздел 5) проанализирована роль идей Эйнштейна в эволюции и последующем обобщении статистической термодинамики.

2 Основы статистической термодинамики

2.1 "Кинетическая теория теплового равновесия и второго начала термодинамики"(июнь 1902 г.)[15]

Исходная статья трилогии посвящена формулировке основ статистической механики для произвольной механической системы, подчиняющейся уравнениям Гамильтона, в условиях теплового равновесия. Следует заметить, что до момента ее публикации в научной литературе были известны только работы Максвелла и Больцмана по кинетической теории газов и Планка по тепловому излучению.

Аналогичная проблема составляет содержание знаменитой монографии Дж. Гиббса [19], сданной в печать в декабре 1901 г. и вышедшей в свет в США на английском языке в 1902 г. практически синхронно со статьей Эйнштейна [15](немецкое издание книги [20]вышло в свет в 1905 г.). Общепризнано (например, [7]), что в данном случае мы имеем дело с уникальным явлением в истории физики – одновременным и независимым созданием одной и той же науки – равновесной статистической механики и основанной на ней термодинамики - двумя учеными, каждый из которых ничего не знал об идеях другого (у обоих до середины 1902 г. не было никаких публикаций по данной теме).

Как установил Пайс [10], статья Эйнштейна [15] была написана в течение сентября – октября 1901 г. Уже в ноябре 1901 г. она была представлена им в Цюрихский университет в качестве докторской диссертации, но была отвергнута, что задержало публикацию новаторской работы на полгода. В конечном итоге, только косность профессуры университета помешала широкой научной общественности ознакомиться со статистической механикой в версии Эйнштейна до выхода в свет книги Гиббса.

Что можно извлечь сегодня из сопоставления данной работы Эйнштейна с книгой Гиббса? Первое впечатление таково, что их идейные основы абсолютно идентичны, а большинство формул совпадает с точностью до обозначений. Следует, правда, отметить, что по своему стилю они дают яркий пример различия между работами по теоретической и математической физике.

Книга Гиббса - это труд зрелого специалиста по математической физике, в котором господствует строгая логика и последовательная система доказательств. В свою очередь, статья Эйнштейна - это работа юного физика-теоретика, во многом основанная на физической интуиции. Наконец, для Гиббса его книга - это завершение многолетней работы, апофеоз того, что можно извлечь для термодинамики из исходных положений классической динамики. В то же время для Эйнштейна его статья - это только первый шаг на пути применения теории вероятностей, прежде всего, на макроуровне описания природы. Примеры такого применения он блестяще продемонстрировал как в двух последующих частях трилогии, так и в многочисленных более поздних публикациях.

По нашему мнению, здесь уместно слегка коснуться и проблемы приоритета, которая, безусловно, никогда не заботила самого Эйнштейна. Тем не менее имеются достаточно веские основания для того, чтобы создание статистической механики и основанной на ней термодинамики связывать одновременно с именами и Гиббса и Эйнштейна.

Наряду с внешним сходством анализируемой работы Эйнштейна и книги Гиббса, необходимо отметить и существующие между ними различия, имевшие далеко идущие последствия. Так, Эйнштейн, опираясь на теорему Лиувилля, сначала вводит микроканонический ансамбль для изолированной системы. Затем он переходит к каноническому ансамблю в пространстве микропараметров, как это и принято делать в современных монографиях и учебниках. В то же время Гиббс поступает наоборот, постулируя канонический ансамбль и используя теорему Лиувилля лишь неявно. Сегодня можно утверждать: хотя подход Гиббса с прагматических позиций выглядит предпочтительнее, подход Эйнштейна более фундаментален, ибо открывает путь для дальнейших обобщений.

Далее, Гиббс был занят, главным образом, обоснованием известных законов феноменологической термодинамики, исходя из статистической механики. Тесная связь с механикой проявилась в его книге, в частности, в том, что в ней главными энергетическими характеристиками совокупности частиц оказались по отдельности кинетическая и потенциальная энергии совокупности частиц, а вовсе не энергия системы в целом, как таковая.

Эйнштейна же фактически интересовало не обоснование феноменологической термодинамики самой по себе, а возможность последовательного выхода за ее рамки. В связи с этим он подчеркивал, что полученное им "...выражение для энтропии S примечательно тем, что оно зависит только от $\mathcal{E}$ и T, причем конкретное представление $\mathcal{E}$ в виде суммы кинетической и потенциальной энергий уже не появляется. Это обстоятельство позволяет предполагать, что наши результаты имеют более общее значение, чем использованные механические представления, тем более, что выражения для температуры $T^{-1} = \delta S/\delta \mathcal{E}$ обладает таким же свойством". Сегодня ясно, что в этом отношении Эйнштейн исходно смотрел гораздо дальше Гиббса, имея в виду переход к статистической термодинамике, вовсе не связанной с какой-либо динамикой. Последнюю возможность он начал реализовывать уже во второй части трилогии.

2.2 "Теория основ термодинамики"(январь 1903 г.) [16]

Начиная анализ этой работы, нельзя сразу не отметить, что само ее название претендует на чрезвычайную общность. Эйнштейн ее начинает с того, что ставит "вопрос, действительно ли необходима кинетическая теория теплоты для вывода фундаментальных положений термодинамики (законов температурного равновесия и понятия энтропии) или же для этого, быть может, достаточно предположений более общего характера". Положительный ответ на него и составляет содержание данной статьи. Фактически, в ней впервые вводится вероятностное описание в пространстве макропараметров, хотя предварительные указания на возможность подобного подхода имелись уже в первой части трилогии.

Когда сегодня обращаешься к этой работе Эйнштейна, прежде всего, необходимо понять причины недоооценки ее фундаментального характера на протяжении всех прошедших лет. По нашему мнению, к числу важнейших из них можно было бы отнести следующие. Во-первых, это господствующая со времен Ньютона убежденность большинства физиков в принципиальной выводимости макроописания природы из ее микроописания, которая окончательно утвердилась после экспериментального подтверждения существования атомов и молекул (Перрен, 1908 г. [21]). Из нее непосредственно следовало, что вероятностное (стохастическое) описание природы возможно только в пространстве микросостояний (в фазовом пространстве), и оно полностью определяет ее макроописание.

С этой точки зрения, проблема, казалось бы, была исчерпана созданием статистической механики и основанной на ней термодинамики, ассоциированными, прежде всего, с именем Гиббса. В этих условиях многие исследователи, признавая независимый вклад Эйнштейна в эту науку, не замечали при этом принципиальных различий между его же работами 1902 и 1903-1904 г.г. Между тем качественно новый подход Эйнштейна к обоснованию термодинамики без связи со статистической механикой всегда находил отклик у наиболее прозорливых ученых (Лоренц [22], Планк [23], Фок, Крылов [24]).

Во-вторых, это состояние самой математической теории вероятностей и ее приложений в физике в условиях, эквивалентных условиям теплового равновесия. До недавнего времени среди физиков господствовало убеждение в том, что каноническое распределение вида

$$dw = Z^{-1} \exp(-\beta \mathcal{E}) d\Gamma, \tag{1}$$

всегда представляет собой распределение Гиббса в фазовом пространстве. Здесь $\beta = 1/k_BT$, $d\Gamma$- элемент фазового объема , а $\mathcal{E}$ - энергия системы, рассматриваемая как случайная функция микропараметров p_i, q_i. Поэтому тот факт, что Эйнштейн вывел распределение подобного типа непосредственно в пространстве макропараметров без каких-либо ссылок на микроописание, оставался долгие годы совершенно неосознанным.

Между тем, как было показано в сороковых-пятидесятых годах 20 века в работах Хинчина [25] и Джейнса [26], фундаментальное понятие энтропии, достигающей максимума в состоянии с фиксированной средней энергией системы, может быть введено во многих пространствах состояний. Соответствующее распределение вероятностей при этом, как правило, имеет экспоненциальную форму

$$dw = Z^{-1}\exp(-\beta\mathcal{E})\Omega(\mathcal{E})d\mathcal{E}, \tag{2}$$

Поэтому не следует удивляться тому, что в фазовом пространстве оно соответствует распределению Гиббса, а в пространстве макропараметров - распределению Эйнштейна.

Но с принципиальной точки зрения дело даже не в этом. Функция $\Omega(\mathcal{E}) = \frac{d\Gamma}{d\mathcal{E}}$ по Гиббсу является вспомогательной величиной. В то же время функция $\Omega(\mathcal{E})$ в подходе Эйнштейна играет фундаментальную роль. Она, вообще говоря,задается в пространстве макропараметров и в случаях, когда ее зависимость от них явно неизвестна, может быть введена из модельных соображений или непосредственно найдена на опыте. В общем случае ее принято называть "структурной функцией", ибо именно она определяет особенности структуры любого пространства состояний. Для замкнутой системы в случае одновременной применимости макро- и микроописаний ее называют статистическим весом макросостояния.

Обращаясь к более подробному анализу данной работы Эйнштейна, необходимо выделить интерпретацию им вероятности макросостояния. Он определяет ее как долю от полного интервала временной эволюции системы, которую она проводит в этом макросостоянии. Конечно, нельзя отрицать, что подобная интерпретация использовалась еще Больцманом, но Эйнштейн развил ее совершенно самостоятельно. Более того, он всегда предпочитал ее другой интерпретации той же вероятности, также принадлежащей Больцману и связанной с подсчетом числа "комплексий".

В научной литературе принципиальное различие этих двух интерпретаций вероятности очень часто смазывается и тем самым искажается позиция Эйнштейна. Между тем еще на 1 Сольвеевском конгрессе в 1911 году Лоренц [27] отмечал, что подход Эйнштейна в этом вопросе отличается от подхода Гиббса. Соглашаясь с ним, Эйнштейн заметил: "Для моей точки зрения характерно, что используется временна́я вероятность состояния, определяемая чисто феноменологически. Это дает то преимущество, что в основу рассмотрения не требуется класть никакой определенной элементарной теории например, статистической механики)"[28].

Рассуждая феноменологически (т.е. в пространстве макропараметров), Эйнштейн вводит понятия теплового равновесия, энтропии и абсолютной температуры. Соответствующие формулы внешне напоминают известные формулы статистической механики, но определены в совсем другом пространстве состояний. Более того, автор считает возможным пользоваться одновременно статистическим описанием и в макро- и в микропространствах, что сегодня оказалось особенно существенным для выхода за рамки статистической термодинамики. Так, когда Эйнштейну потребовалось уточнить смысл абсолютной температуры, он рассмотрел тепловой контакт произвольной системы, состояния которой определены в макропространстве, и сосуда с идеальным газом, состояния которого определены в фазовом пространстве.

Подводя итоги, следует подчеркнуть, что большинство современников и историков творчества Эйнштейна явно недооценили фундаментальное значение его работы 1903 г. В лучшем случае ей отводилась роль еще одной попытки установления механических основ феноменологической термодинамики, мало чем отличавшейся от его же работы 1902 г. [15] или книги Гиббса [19]. На самом деле именно с января 1903 г. следовало бы вести отсчет развития статистической термодинамики как качественно нового раздела теоретической физики, никак не связанного со статистической механикой.

Свойственное статистической термодинамике вероятностное описание в пространстве макропараметров в тепловом равновесии потребовало обобщения многих понятий, встречающихся и в феноменологической термодинамике и в термодинамике Гиббса. В частности, флуктуации экстенсивных динамических величин формально имеют место и в термодинамике Гиббса. Однако будучи пропорциональными $\sim N^{-1/2}$, относительные флуктуации весьма малы. Поэтому Гиббс, как впрочем и Больцман, не относились к ним всерьез и упоминания о них носят скорее ритуальный характер. Для нас существенно, что они жестко связаны с микроописанием модельной системы из N частиц. У Эйнштейна флуктуации термодинамических величин (и экстенсивных и интенсивных) независимо от их величины приобретают самостоятельный статус и, по существу, определяют лицо новой науки. Последнее он успешно продемонстрировал уже в третьей части своей трилогии.

2.3 "К общей молекулярной теории теплоты" (март 1904 г.)[17]

Сам автор рассматривает заключительную часть трилогии в качестве существенного дополнения к работе [16]. Поэтому термин "общая молекулярная теория теплоты"следует трактовать как статистическую термодинамику, не базирующуюся на какой-либо динамике. Опираясь на результаты предыдущей работы, Эйнштейн получил выражение для энтропии изолированной системы

$$S = k_B \ln \Omega(\mathcal{E}) + const, \tag{3}$$

связав ее со структурной функцией $\Omega(\mathcal{E})$, входящей в формулу (2). Заметим, что хотя выражение, аналогичное (3), фактически было известно и Больцману, в этом случае оно было получено непосредственно в макропространстве без использования статистической механики в микропространстве.

Следующее замечание, также своевременно недооцененное, показывает всю глубину взглядов Эйнштейна и отличие его статистической термодинамики от термодинамики Гиббса. "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 общей молекулярной теории теплоты, этот закон выполняется не строго, а только с некоторым приближением , хотя и очень хорошим для доступных прямому опыту систем".

Иными словами, главное различие, которое возникает между термодинамикой Гиббса, основанной на статистической механике, и статистической термодинамикой Эйнштейна, основанной на вероятностном (стохастическом) описании в пространстве макропараметров, состоит в трактовке понятия теплового равновесия. В подходе Эйнштейна тепловой контакт обусловлен случайным обменом энергией между системой, рассматриваемой как целое, и термостатом. Последнее неминуемо приводит к флуктуациям всех термодинамических величин системы, включая температуру.

В связи с этим Эйнштейн впервые в истории физики приходит к выводу о необходимости обобщения нулевого начала термодинамики. Вместо привычного для подходов Клаузиуса или Гиббса равенства в тепловом равновесии $T = T_0$, где T и T_0 - температуры системы и термостата соответственно, Эйнштейн исходит из того, что

$$T_0 - \Delta T \leq T \leq T_0 + \Delta T, \tag{4}$$

где ΔT - величина, характеризующая флуктуацию температуры системы. Правда, Эйнштейн здесь еще не проводит явного вычисления величины ΔT , но начиная с этого момента во всех своих формулах он подразумевает под температурой только температуру термостата T_0, резонно считая, что лишь она не флуктуирует.

Еще один существенно новый момент, окончательно выясненный Эйнштейном, связан с определением и выяснением физического смысла постоянной Больцмана k_B . Как известно, сам Больцман эту постоянню явно не вводил, говоря только о пропорциональности энтропии и логарифма "вероятности макросостояния". Первым, кто оценил фундаментальную роль постоянной Больцмана, был Планк [2], который в своем законе теплового излучения ввел обе знаменитые константы - и $\hbar$ и k_B. Он же, пользуясь весьма точными экспериментальными данными по тепловому излучению, впервые вычислил эти две константы. Далее, опираясь на найденное им значение постоянной Больцмана k_B , он получил и довольно точное значение числа Авогадро $N_A = R/k_B$, где R - универсальная газовая постоянная. В дальнейшем, начиная с 1905 г., Эйнштейном было предложено несколько способов, позволивших весьма точно определить непосредственно на опыте число Авогадро. В связи с этим в глазах широкой общественности задача как бы перевернулась и определение постоянной Больцмана стало ассоциироваться именно с формулой

$$k_B = \frac{R}{N_A} = 1,38 \cdot 10^{16} \text{эрг/K}. \tag{5}$$

Вследствие этого вопреки Планку и Эйнштейну в течение многих лет в физике была распространена недобрая традиция воспринимать постоянную Больцмана только как переводной коэффициент между единицами измерения энергии и температуры.

Что касается Эйнштейна, то он с самого начала говорил о том, что эта величина имеет "Җ смысл универсальной постоянной, играющей важную роль в общей молекулярной теории теплоты"(т.е. в статистической термодинамике в целом). Поэтому Эйнштейна абсолютно не удовлетворял тот факт, что вычисление фундаментальной постоянной Больцмана согласно (5) было слишком тесно связано с конкретной физической системой и ее микроописанием в рамках статистической механики. Заметим, что такое вычисление неявно предполагает, что система содержит строго фиксированное число частиц N. Поэтому оно совершенно непригодно для систем с переменным числом частиц (или квазичастиц) и тем самым, для теплового излучения.

В анализируемой работе 1904 г. Эйнштейн дал общее, не связанное с каким-либо микроописанием определение постоянной Больцмана, что также не получило, к сожалению, должной оценки. Он исходил из своего распределения (2) в макропространстве и определил среднюю энергию $\langle\mathcal{E}\rangle$ произвольной системы в тепловом равновесии (при $V = const$)

$$\langle\mathcal{E}\rangle = \frac{\int_0^\infty \mathcal{E}\exp(-\beta\mathcal{E})\Omega(\mathcal{E})d\mathcal{E}}{\int_0^\infty \exp(-\beta\mathcal{E})\Omega(\mathcal{E})d\mathcal{E}}, \tag{6}$$

а также дисперсию энергии

$$\sigma_{\mathcal{E}}^2 \equiv (\Delta\mathcal{E})^2 = \langle(\delta E)^2\rangle = \langle\mathcal{E}^2\rangle - \langle\mathcal{E}\rangle^2 = -\left.\frac{\partial\langle\mathcal{E}\rangle}{\partial\beta}\right|_V, \tag{7}$$

где $\delta\mathcal{E}$ - отклонение случайной величины $\mathcal{E}$ от ее среднего значения $\langle\mathcal{E}\rangle$, а $\Delta\mathcal{E}$ - соответствующее среднеквадратичное (стандартное) отклонение энергии системы.

Следующий важный шаг Эйнштейна состоял в том, что он, последовательно развивая статистическую термодинамику в макропространстве, применил формулу (7) в обратную сторону. Иными словами, он использовал ее вовсе не для нахождения флуктуаций энергии по известной из кинетической теории газов постоянной k_B. Наоборот, зная, что $\beta = 1/k_BT_0$, он получил с учетом формулы (7) универсальное определение постоянной k_B через измеримые макропараметры - температуру, теплоемкость и дисперсию энергии:

$$k_B \equiv k_B \frac{(\Delta\mathcal{E})^2}{-\left.\frac{\partial\langle\mathcal{E}\rangle}{\partial\beta}\right|_V} = \frac{(\Delta\mathcal{E})^2}{T_0^2 \left.\frac{\partial\langle\mathcal{E}\rangle}{\partial T}\right|_V} = \frac{(\Delta\mathcal{E})^2}{T_0^2 C_V}. \quad (8)$$

При этом Эйнштейн подчеркивал, что "Ж величина $(\Delta\mathcal{E})^2$ есть мера тепловой устойчивости системы; чем больше $(\Delta\mathcal{E})^2$, тем менее устойчива система. Таким образом, универсальная постоянная ... k_B характеризует тепловое воздействие на систему. Последнее найденное соотношение представляет интерес потому, что оно уже не содержит ни одной величины, напоминающей о предположениях, положенных в основу теории".

Обратимся теперь к анализу исходной формулы (7) для флуктуации энергии системы. Обычно замечают (например, [10]), что аналогичная формула, как и формула (6), есть и в книге Гиббса. Не говоря уже о том, что Эйнштейн об этом не знал, важно подчеркнуть, что формулы (6) и (7) только внешне похожи на соответствующие формулы Гиббса. Хотя обычно предполагают, что физический смысл величины $(\Delta\mathcal{E})^2$ в обоих подходах один и тот же, у Эйнштейна и у Гиббса они выражены через функции распределения в разных пространствах состояний. Иначе говоря, у Гиббса мы имеем дело с флуктуациями энергии как динамической величины в фазовом пространстве, а у Эйнштейна - это флуктуации энергии как термодинамической величины в макропространстве. Кроме того, Гиббс в отличие от Эйнштейна изначально исходил из того, что температуры системы и термостата точно совпадают. Отказ от этого предположения коренным образом меняет дело.

Чтобы в этом разобраться, проанализируем выражение $(\Delta\mathcal{E})^2 = k_B C_V T_0^2$, следующее из формулы (8), с позиций термодинамики (т.е.в макропространстве). Как следует из формулы (6), внешне совпадающей в обоих подходах, и Гиббс и Эйнштейн имели в виду, что независимыми макропараметрами здесь служат величины V и T. Соответственно, все другие макропараметры, включая дисперсию энергии $(\Delta\mathcal{E})^2$, могут быть функциями только этих величин. В подходе Гиббса формула (6) соответствует изохорически-изотермическому ансамблю ($V = const$, $T = const$). Отсюда немедленно следует, что для интерпретации дисперсии энергии по Гиббсу как термодинамической величины в таком подходе нужны дополнительные аргументы.

В пространстве макропараметров малое изменение средней энергии системы $\langle\mathcal{E}\rangle = \mathcal{E}(V,T)$ можно представить в виде

$$\delta\mathcal{E} \equiv \mathcal{E} - \langle\mathcal{E}\rangle = \left.\frac{\partial\langle\mathcal{E}\rangle}{\partial V}\right|_T \delta V + \left.\frac{\partial\langle\mathcal{E}\rangle}{\partial T}\right|_V \delta T = \left.\frac{\partial\langle\mathcal{E}\rangle}{\partial V}\right|_T \delta V + C_V \delta T, \qquad (9)$$

где $\delta T \delta V$ - малые отклонения от средней температуры T_0 и объема V_0 соответственно. В подходе Эйнштейна при $V = const$ справа остается только второе слагаемое. Тогда для квадрата этой величины получим выражение $(\delta\mathcal{E})^2 = C_V^2(\delta T)^2$.

Чтобы перейти от него к дисперсии энергии системы,следует только предположить, что температура системы T является случайной величиной. Тогда можно ввести дисперсии температуры и энергии

$$\langle(\delta T)^2\rangle \equiv (\Delta T)^2; \quad \langle(\delta\mathcal{E})^2\rangle \equiv (\Delta\mathcal{E})^2 \qquad (10)$$

по соответствующему распределению в пространстве макропараметров, конкретная форма которого в данный момент несущественна. В итоге дисперсия энергии как термодинамической величины принимает вид

$$(\Delta\mathcal{E})^2 = C_V^2(\Delta T)^2 \qquad (11)$$

Поэтому с интерпретацией формулы (7) в подходе Эйнштейна никаких проблем не возникает. Тем самым, при $V = const$ флуктуации энергии системы как термодинамической величины возможны только при наличии флуктуаций температуры, и наоборот, что исходно и предполагается в подходе Эйнштейна.

Приравнивая два выражения (11) и (8) для дисперсии $(\Delta\mathcal{E})^2$, фигурирующие в подходе Эйнштейна, сразу можно получить конкретное выражение для дисперсии температуры

$$(\Delta T)^2 = \frac{k_B}{C_V} T_0^2. \qquad (12)$$

Хотя оно и не было явно выписано Эйнштейном, это выражение фактически присутствует в его работе 1904 г. [17], ибо наличие флуктуации энергии системы можно объяснить, только допустив, что $T \neq T_0$.

Таким образом, физический смысл дисперсии энергии в двух подходах совершенно различен. У Гиббса это - дисперсия динамической величины в фазовом пространстве, а у Эйнштейна - это дисперсия термодинамической величины в пространстве макропараметров, где и производятся макроскопические измерения над системой. Отсюда следует, что непротиворечивая интерпретация выражения (7) адекватна только подходу Эйнштейна.

Интересно отметить, что допущение $T \neq T_0$ неявно подразумевается и в главе 14 книги Гиббса [19]. В качестве подтверждения укажем, что сам Гиббс даже выписал формулу, аналогичную (12), но только для дисперсии температуры термостата $(\Delta T_0)^2$. Из нее он сделал вывод о том, что для термостата $(\Delta T_0)^2 \to 0$ вследствие того, что $C_V \to \infty$. Если бы он применил формулу (12)и к системе с конечной теплоемкостью C_V, то до обобщения нулевого начала термодинамики ему бы остался только один шаг.

В конце своей статьи Эйнштейн продемонстрировал, насколько конструктивным может быть понятие флуктуаций энергии. В качестве инструмента анализа он использовал критерий больших флуктуаций энергии:

$$(\Delta \mathcal{E})^2 \simeq \langle \mathcal{E} \rangle^2. \tag{13}$$

Применяя его к анализу теплового излучения в полости объема V, он продемонстрировал оригинальный вывод закона смещения Вина в рамках статистической термодинамики. На основе закона Стефана-Больцмана $\langle \mathcal{E} \rangle = \sigma T^4 V$ с учетом (13) он показал, что этот критерий выполняется для излучения в кубической полости с линейным размером $L = 0,4 \ T^{-1}$. Нетрудно видеть, что эта величина весьма близка к максимальной длине волны теплового излучения $\lambda_{max} = 0,3 \ T^{-1}$, определяемой законом смещения Вина. Отсюда Эйнштейн сделал вывод: "Согласие это при большой общности наших исходных предположений невозможно приписать случайности".

Нужно подчеркнуть, что в течение многих лет критерии, аналогичные (13), не привлекали особого внимания экспериментаторов будучи, по-видимому, далекими от традиционных условий наблюдения макросистем. Между тем, они имеют глубокий физический смысл, обозначая границу применимости фундаментальных понятий стандартной термодинамики. Недавно [29] к подобному критерию обратились вновь, записав его непосредственно для флуктуаций температуры системы в виде $(\Delta T)^2 \simeq T^2$. Интерес к нему вызван тем, что сегодня в низкотемпературной физике существенно расширился класс объектов экспериментальных исследований [30] за счет низкоразмерных и мезоскопических систем.

2.4 "Теория опалесценции в однородных жидкостях и жидких смесях вблизи критического состояния"(октябрь 1910 г.) [18]

К большому сожалению, Эйнштейну не довелось самому написать какую-либо обзорную работу по статистической термодинамике, подобную обзорам его достижений в других разделах физики. Поэтому после работы 1904 г. его новые идеи в этой области приходится извлекать из статей, названия которых, казалось бы, весьма далеки от предмета данного исследования.

В анализируемой здесь довольно обширной работе к собственно статистической термодинамике имеют отношение только два первых кратких параграфа: 1. "Общие замечания о принципе Больцмана"; 2. "Об отклонениях от состояния термодинамического равновесия". Содержащиеся в них идеи и результаты по праву могут считаться непосредственным продолжением обсуждавшейся выше трилогии, представляя собою важнейший вклад в основы статистической термодинамики. Удивительно только то, что ведущие исследователи роли термодинамики в трудах Эйнштейна [7-11] не заметили в данной статье ничего нового, кроме анализа собственно критической опалесценции. Разумеется, сам этот анализ оказался весьма существенным для демонстрации важности учета флуктуаций и подтверждения теории броуновского движения Эйнштйна, о которой пойдет речь в п.3.1.

Следует отметить,что впервые термин "принцип Больцмана" был использован Эйнштейном в связи с формулой (3) еще в 1905 г. в первой статье о световых квантах [31]. В отличие от Планка, который в теории теплового излучения [32] использовал только ее частный случай

$$S_{h.eq.} = k_B \ln \Omega_{max} + const, \tag{14}$$

Эйнштейн трактовал эту формулу в том широком смысле, который исходно вкладывал в нее Больцман [33].

Вместе с тем, у Эйнштейна вызывала настороженность интерпретация структурной функции Ω как числа "комплексий", введенная Больцманом и использованная Планком. В частности, он отмечал: "Слово "вероятность"часто употребляется в смысле, не совпадающем с определением, даваемым ему в теории вероятностей. Особенно часто предполагается "случай равной вероятности"там, где с теоретической стороны задача является достаточно определенной, чтобы не вводить гипотез и рассуждать по дедукции"[31]. В обсуждаемой здесь работе [18] он вновь подчеркивал: "Обычно Ω приравнивается к числу разных возможных способов (комплексий)Җ Для вычисления Ω 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... Соотношение (3), не дополненное элементарной теорией, или иначе говоря, рассматриваемое с феноменологической точки зрения, выглядит бессодержательным".

Отдавая предпочтение описанию природы без обращения к модельным представлениям и интуитивно чувствуя эвристическую ценность принципа Больцмана, Эйнштейн в данной работе предложил внешне очень простое решение, при котором формула (3) без сомнения приобрела самостоятельное значение в теории. Он изменил в ней зависимость энтропии S от Ω на зависимость Ω от энтропии S, что позволило избежать обращения к статистической механике:

$$\Omega = \Omega_0 \exp \frac{S}{k_B} \tag{15}$$

Однако эта простота обманчива. Она имеет глубокий подтекст. Начиная с этого момента Эйнштейн признал принципиальную невозможность полностью вывести макроописание природы из микроописания. Положив в основу макроописания функцию $\Omega(S)$, он отказался от вычисления энтропии через характеристики фазового пространства, лежащего в основе термодинамики Гиббса, и первым начал рассматривать ее как исходный фундаментальный макропараметр. В этом случае структурная функция Ω непосредственно определяется энтропией, заданной в макропространстве, т.е. феноменологически.

В последующей работе [34] он получил важную в практических приложениях формулу для вероятности макросистеме иметь в любой заданный момент времени энтропию S:

$$w = \frac{\Omega}{\Omega_{max}} = w_{h.eq.} \exp \frac{(\delta S)}{k_B}, \tag{16}$$

где $w_{h.\ eq.}$ - равновесное значение этой вероятности.

В той же работе [31] он применил формулу (16) к термодинамическому вычислению дисперсии энергии системы в тепловом равновесии. Предположив, что энтропия системы является функций только энергии системы $\mathcal{E}$ и ограничиваясь малыми отклонениями от теплового равновесия, он представил отклонение энтропии от равновесного значения в виде

$$\delta S = S - S_{h.\ eq.} = \frac{1}{2}\frac{d^2 S}{d\mathcal{E}^2}(\delta\mathcal{E})^2. \tag{17}$$

После подстановки выражения (17)формула (16) принимает вид распределения Гаусса для флуктуаций энергии системы вблизи теплового равновесия. В нем величина $(-k_B)\left(\frac{d^2S}{d\mathcal{E}^2}\right)^{-1}$ имеет смысл дисперсии энергии $(\Delta\mathcal{E})^2$ и совпадает с выражением (7).

В работе [18] Эйнштейн обобщил изложенный выше прием на случай зависимости энтропии от многих макропараметров λ_ν, заложив тем самым основы метода, получившего в дальнейшем название квазитермодинамической теории флуктуаций. Его рассуждения были таковы. "Допустим, что состояние некоторой системы в феноменологическом смысле определяется принципиально наблюдаемыми переменными $\lambda_1, ..., \lambda_n$. Пусть каждому состоянию соответствует некая комбинация этих величин. Если система замкнута, то ее энергияЖ как функция рассматриваемых величин сохраняетсяЖ Вероятность, не требующая для своего определения никакой элементарной теории, и есть та вероятность, которая связывается с энтропией соотношением (16). ...Рассмотрим теперь следствия соотношения (16), связывающие термодинамические и статистические свойства системыЖ именно для случая, когда область переменных состояния, для которой w принимает рассматриваемые значения, можно считать бесконечно малой."

Иными словами, вблизи теплового равновесия вероятность того, что макропараметры $\lambda_1, ..., \lambda_n$ заданы в соответствующих малых интервалах

$d\lambda_\nu$, согласно Эйнштейну равна

$$dw = \exp\left(\frac{\delta S}{k_B}\right) d\lambda_1 ... d\lambda_n, \tag{18}$$

где энтропия $S = S(\lambda_1, ..., \lambda_n)$. Далее он заметил: "Для таких малых отклонений от термодинамического равновесия Җ величина δS имеет наглядный смысл. Если мы представим, что интересующие нас состояния Җ создаются обратимым образом с помощью внешнего воздействия, то согласно термодинамике для всякого элементарного процесса выполняется уравнение сохранения энергии:

$$d\langle \mathcal{E} \rangle = \delta A + T dS, \tag{19}$$

где $\langle \mathcal{E} \rangle$ означает энергию системы, а δA- подводимую к системе элементарную работу. Нас интересуют только ... состояния, ... принадлежащие одному значению энергии. При переходе из такого состояния в следующее соблюдается условие $d\langle \mathcal{E} \rangle = 0$. Далее, заменяя в предыдущем уравнении температуру T температурой T_0 , соответствующей термодинамическому равновесию, мы совершаем пренебрежимо малую ошибку".

В итоге, согласно Эйнштейну, из формулы (16) следует, что

$$\delta S = -\frac{\delta A}{T_0}, \tag{20}$$

"Җпричем δA - работа, которую нужно затратить согласно термодинамике, чтобы перевести систему из состояния термодинамического равновесия в рассматриваемое состояниеҖ Выберем теперь параметры λ_ν так, чтобы они обращались в нуль как раз при термодинамическом равновесии. Тогда δA в некоторой окрестности можно разложить в ряд Тейлора по $\delta\lambda_\nu$ и при соответствующем выборе $\delta\lambda_\nu$ это разложение будет иметь вид

$$\delta A = \frac{1}{2} \sum a_\nu (\delta\lambda_\nu)^2, \tag{21}$$

причем все a_ν положительныҖ Для малых значений $\delta\lambda_\nu$ в выражении для δA можно пренебречь членами более высокой степени, чем вторая.

В этом случае соотношение (18) приобретает вид гауссовой функции ...

$$dw = const\exp\left(-\frac{1}{2k_B T_0}\sum a_\nu(\delta\lambda_\nu)^2\right)d\lambda_1...d\lambda_n\text{''}, \tag{22}$$

где при $\langle\lambda_\nu\rangle = 0$ величины $\delta\lambda_\nu = \lambda_\nu$.

Следует признать, что сам Эйнштейн, к сожалению, ограничился только выводом общей формулы (22), не рассмотрев в дальнейшем конкретные возможные наборы величин, определяющих макросостояние системы. Между тем, формула (22) открывает возможность вычисления дисперсий любых (экстенсивных и интенсивных) макропараметров и их корреляторов, аналогичного вычислению дисперсии энергии по формуле (17). Подробнее этот вопрос будет изложен в разделе 4.

Итак, выводом распределения (22) Эйнштейн фактически завершил создание основ статистической термодинамики. В подходе Эйнштейна все макропараметры являются равноправными, способными одновременно флуктуировать в пространстве макропараметров. Последовательное сопоставление подходов Гиббса и Эйнштейна к термодинамическим флуктуациям можно найти в недавнем обзоре [35].

3 Приложения статистической термодинамики в работах Эйнштейна

3.1 Теория броуновского движения [36-39]

Цикл работ Эйнштейна по этой проблеме является его общепризнанным фундаментальным вкладом в теоретическую физику и, более того, считается его главной "статистической"теорией. Как писал М. Борн [40]: "Эти исследования Эйнштейна больше, чем все другие работы, убедили физиков в реальности атомов и молекул, в справедливости кинетической теории теплоты и в фундаментальной роли вероятности в законах природы". Более того, Пайс убедительно показал [10], что эти работы остаются до сих пор наиболее цитируемыми как из работ самого Эйнштейна, так и из всех работ по теоретической физике первого десятилетия 20 века.

И тем не менее, традиционные оценки анализируемых статей Эйнштейна, по нашему мнению, сегодня нуждаются в серьезной корректировке. Сейчас видно, что теория броуновского движения Эйнштейна в широком смысле слова – это вовсе не самостоятельная теория, как это принято считать. Это последовательная реализация фундаментальных принципов его статистической термодинамики. В ней в роли системы, находящейся в состоянии теплового контакта с термостатом при температуре T_0, могут оказаться и большой, и малый макрообъекты и даже микрообъект. При этом каждый из них может описываться вероятностными законами в "своем"пространстве состояний, а макрообъекты - дополнительно и в пространстве микросостояний.

Ниже мы не будем касаться тех достижений Эйнштейна, которые отмечает в этих работах большинство исследователей. Отметим лишь, что в его диссертации "Новое определение размеров молекул"(апрель 1905 г.) [36] сегодня нам представляется наиболее ценной формула для коэффициента диффузии

$$D = \frac{k_B}{6\pi\eta r}, \tag{23}$$

где η - коэффициент вязкости жидкости, а r - размер молекулы или броуновской частицы. Установленная в формуле (23) зависимость между коэффициентом диффузии D и коэффициентом вязкости η ценна не только сама по себе. Дело в том, что уже в следующей работе Эйнштейну удалось связать коэффициент диффузии с дисперсией координаты броуновской частицы.

В работе "О движении взвешенных в покоящейся жидкости частиц, требуемом молекулярно-кинетической теорией теплоты"(май 1905 г.) [37] Эйнштейн заложил основы теории броуновского движения. Он начал ее с утверждения о том, что "согласно молекулярно-кинетической теории теплоты взвешенные в жидкости тела малых размеров вследствие молекулярного теплового движения должны совершать движения такой величины, что легко могут быть обнаружены под микроскопомЖ Если рассматриваемое движениеЖ действительно будет наблюдаться, то классическая термодинамика не может считаться вполне справедливой уже для областей, различимых под микроскопом". Последнюю фразу сегодня можно понимать как призыв к использованию в подобных задачах более общей, чем феноменологическая термодинамика теории — статистической термодинамики.

Далее, опираясь на результаты своих основополагающих работ [15] и [16], Эйнштейн показывает, что выражения для закона осмотического давления Вант-Гоффа и для коэффициента диффузии являются общими и для малых концентраций растворенных молекул и для взвешенных в жидкости тел малых размеров. Главное – это возможность описывать системы в тепловом равновесии, равноправно используя пространства микро- и макросостояний.

Рассматривая затем броуновское движение как процесс диффузии,для вычисления нормированной плотности числа частиц $n(q,t)$ Эйнштейн воспользовался решением уравнения диффузии в одномерном случае

$$n(q,t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} \exp\left(-\frac{q^2}{4Dt}\right), \tag{24}$$

справедливым при условии, что диффузионный поток определяется законом Фика. В результате, учитывая, что $\langle q \rangle = 0$, он получил выражение для дисперсии координаты броуновской частицы

$$(\Delta q(t))^2 = \langle q^2(t) \rangle = \int q^2 n(q,t) dq = 2Dt. \tag{25}$$

После этого он писал: "Перейдем теперь к более точному исследованию беспорядочного движения, вызываемого молекулярным тепловым движением и являющегося причиной Җявления 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 малымиҖ". Тем самым, вся информация о динамике соударений была выражена им через плотность вероятности $\rho(q)$, где координата броуновской частицы q трактовалась им как макропараметр. Он оказался совершенно не зависящим от конкретного процесса соударений за исключением самых общих условий, изложенных выше. С современной точки зрения, этот вывод Эйнштейна означает, что он рассматривал диффузию как марковский процесс еще до того, как была опубликована теория марковских цепей [41], и установил тем самым, взаимосвязь между случайным смещением одной броуновской частицы и диффузией совокупности таких частиц.

В заключительной работе этого цикла "К теории броуновского движения"(декабрь 1905г) [38] Эйнштейн воспользовался "... более общим выводом ... для того, чтобы показать, каким образом броуновское движение связано с основами молекулярной теории теплоты...". Более того, он выбрал в качестве наблюдаемой характеристики физической системы, находящейся в тепловом равновесии, произвольный параметр α, предположив, что в отличие от феноменологической термодинамики в статистической термодинамике эта характеристика может изменяться спонтанно. В итоге им было показано, что случайные изменения параметра α подчиняются закону, аналогичному соотношению (25)

$$\langle \alpha^2 \rangle = 2k_B T_0 b \tag{26}$$

Здесь $\langle \alpha^2 \rangle$ - дисперсия параметра α при $\langle \alpha \rangle = 0$, а b - "подвижность системы по отношению к параметру α".

Для броуновского движения эта величина имела вид $b = \tau/m$, где m- масса частицы, а τ - время релаксации ее скорости за счет вязкого трения при отсутствии других воздействий. В связи с выводом формулы (26) Эйнштейн также подчеркнул: "Ж 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". С учетом формулы (26) коэффициент диффузии для броуновского движения принял вид

$$D = \frac{k_B T_0}{m}\tau \tag{27}$$

Замечательно, что Эйнштейн немедленно применил общую формулу (26) к задаче, внешне совершенно непохожей на броуновское движение. "Беря, например, в качестве b величину, обратную электрическому сопротивлению замкнутого кругового тока, получаем среднее количество электричества, проходящего за время t через какое-нибудь поперечное сечение; это соотношение, в свою очередь, связано с предельным случаем закона излучения черного тела для больших длин волн и высоких температур", т.е. с выражением для средней энергии осциллятора $\langle \varepsilon \rangle = k_B T$. Внимательный читатель сегодня может догадаться, что речь идет о формуле, аналогичной опубликованной в 1927 г. формуле Найквиста

[42]. Великий ученый даже не приводит ее въявь только потому, что не видит в тот момент возможности для ее опытной проверки.

В этой же статье [38], Эйнштейн ясно указал границы применимости созданной им теории. Он привел убедительные аргументы в пользу того, что полученныая им общая формула (26) справедлива только при условии $t \gg \tau$. Эту оценку он получил из анализа понятия скорости броуновской частицы. Напомним, что мгновенная скорость $v(t)$ является случайной функцией и потому в строгом смысле не может быть определена как производная dq/dt , где q - случайное координата частицы . Иными словами, понятие мгновенной скорости как индивидуальной характеристики частицы, используемое и в динамике Ньютона и в статистической механике Гиббса, в теории броуновского движения принципиально неприменимо.

В этих условиях Эйнштейн предложил вместо мгновенной скорости использовать эффективную скорость v_{eff} изменения случайной координаты q броуновской частицы, которую он определил формулой

$$v_{eff} = \frac{\Delta q(t)}{t} \tag{28}$$

и, использовав выражение (25), получил для нее выражение вида

$$v_{eff} = \left(\frac{2D}{t}\right)^{1/2}. \tag{29}$$

При этом он отметил, что и эта величина "для бесконечно малого t окажется бесконечно большой, что, очевидно, невозможноЖ". Продолжая анализ выражения (29), он показал, что как само это выражение, так и вся развитая им теория имеют смысл только для промежутков времени $t \gg \tau$. Впрочем, следует заметить, что таким условием Эйнштейн неявно пользовался уже тогда, когда к описанию броуновского движения применил решение уравнения диффузии (24).

Еще раз к обсуждению сложного понятия эффективной скорости движения броуновской частицы Эйнштейн обратился в статье "Теоретические замечания о броуновском движении"(январь 1907 г.) [39]. Здесь он прямо указал на то, что ее отождествление с тепловой скоростью $v_T = \sqrt{\frac{k_B T}{m}}$ для промежутков времени $t \gg \tau$ противоречит опыту. Это означало, что вычисление эффективной скорости броуновской частицы, фактически, выходит за пределы равновесной статистической механики Гиббса. В дальнейшем задача вычисления эффективной скорости как средней скорости по соответствующему ансамблю была окончательно решена в рамках статистической термодинамики. Результаты, достигнутые в этом отношении последователями Эйнштейна, будут кратко изложены в п. 4.2.

Рассмотрение совокупности работ Эйнштейна по броуновскому движению позволяет заключить следующее. Вопреки распространенному мнению сам он видел значение созданной им теории для дальнейшего развития физики не только и не столько в подтверждении реальности атомов и молекул и тем самым, в обосновании молекулярно-кинетических основ термодинамики. Фактически, в этих исследованиях он получил гораздо более общие результаты. Главное, что он продемонстрировал, это необходимость вероятностного описания природы на макроуровне, основанного на обобщении нулевого начала термодинамики. При этом флуктуации характеристик броуновской частицы оказались наглядным индикатором наличия флуктуаций температуры макрообъекта в тепловом равновесии.

Об этих своих работах Эйнштейн писал в 1917 г.: "Познание сущности броуновского движения привело к внезапному исчезновению всяких сомнений в достоверности больцмановского понимания термодинамических законов. Стало ясно, что термодинамическое равновесие в точном смысле слова вообще не существует, что скорее каждая надолго предоставленная самой себе система совершает беспорядочные колебания вокруг состояния идеального термодинамического равновесия."[43]. Не хотелось бы повторяться, но под "больцмановским пониманием" Эйнштейн всегда имел в виду статистическую термодинамику, основанную на обобщении нулевого начала, а вовсе не более узкий "молекулярно-кинетический" подход Гиббса.

3.2 Основы квантовой теории излучения [31],[44-46]

С точки зрения темы данной статьи, в этих работах нас интересует только влияние общих представлений статистической термодинамики становление квантовой теории. Мы покажем, как на основе принципа Больцмана в широком смысле слова ему удалось устранить противоречия между экспериментальными данными и теоретическими следствиями из классической динамики и электродинамики.

Первая работа Эйнштейна на эту тему, в которой было сформулировано первоначальное понятие о фотоне, называлась "Об одной эвристической точке зрения, касающейся возникновения и превращения света"(март 1905 г.)[31]. В ней он последовательно применил общий закон взаимосвязи вероятности макросостояния w и энтропии S , названный им принципом Больцмана. Однако при этом он опирался только на инвариантное временно́е понятие вероятности w ,по-прежнему избегая ее трактовки как числа комплексий.

Прежде всего, Эйнштейн использовал формулу для средней энергии осциллятора вещества в тепловом равновесии $\langle\varepsilon\rangle = k_B T$, следующую из классической теоремы о равнораспределении энергии. Он сравнил ее с формулой для $\langle\varepsilon\rangle$, полученной в свое время Планком на основе теории Максвелла. Из сопоставления этих формул следовало, что

$$\rho_\varepsilon(\nu) = \frac{8\pi\nu^2 k_B}{c^3} T. \tag{30}$$

В связи с этим Эйнштейн констатировал, что формула (30) противоречит опыту, ибо она приводит к бессмысленной бесконечности ("ультрафиолетовая катастрофа"), если с ее помощью попытаться найти полную энергию излучения, проинтегрировав плотность $\rho_\varepsilon(\nu)$ по всему диапазону частот.

Чтобы обойти эту трудность, Эйнштейн предложил действовать в духе статистической термодинамики и вычислить вероятность w через энтропию S, которую можно было бы получить из опыта. Тогда, используя для нахождения энтропии закон излучения Вина, дающий прекрасное согласие с опытом при высоких частотах, Эйнштейн нашел выражение для вероятности w того, что одно и то же равновесное тепловое излучение занимает два возможных объема V и V_0 . Оказалось, что это выражение имеет достаточно простой вид

$$w = \left(\frac{V}{V_0}\right)^{\langle\varepsilon\rangle/h\nu}, \tag{31}$$

где $h = 2\pi\hbar$. Следует подчеркнуть, что при выводе формулы (31) для вероятности w оказалась весьма существенной зависимость энтропии теплового излучения от объема, на которую впервые обратил внимание Эйнштейн еще в своем анализе флуктуаций энергии в фундаментальной работе [17]. Сравнение формулы (31) с аналогичной формулой для идеального газа или разбавленного раствора, позволило Эйнштейну сформулировать его гениальную гипотезу: "Монохроматическое излучение малой плотности (в пределах применимости закона излучения Вина) в смысле теории теплоты ведет себя так, как будто оно состоит из независимых друг от друга квантов энергии величиной $h\nu$ ". Так родилась концепция фотона!

В двух последующих работах на эту тему -"К теории возникновения и поглощения света"(март 1906 г.) [44] и "Теория излучения Планка и теория удельной теплоемкости"(ноябрь 1906 г.) [45] - Эйнштейн продолжил выяснение принципиальных основ гипотезы Планка и одновременно расширил сферу ее применимости. При этом он последовательно использовал положения своей статистической термодинамики (особенно, работ [16] и [17]), и, в частности, фундаментальную формулу (2) для вероятности в пространстве макропараметров. Итоги этого исследования были представлены Эйнштейном в докладе "К современному состоянию проблемы удельной теплоемкости"на I Сольвеевском конгрессе в 1911 г [46].

Напомним, что до начала 1906 г. гипотеза Планка сводилась только к утверждению, согласно которому при взаимодействии электрического диполя (осциллятора или резонатора вещества) и равновесного теплового излучения определенной частоты ν эти две системы могли обмениваться энергией, не меньшей, чем элементарная порция энергии $h\nu \neq 0$. Что касается энергии каждой из этих систем - осциллятора вещества или монохроматического электромагнитного излучения -, то в соответствии с представлениями классической физики считалось, что каждая из них по-прежнему может принимать любое сколь угодно малое значение.

Но уже в 1906 г. Эйнштейн, опираясь на результаты работы [16], показал [44], что к закону излучения Планка можно придти, последовательно применяя общую формулу (2). При этом необходимо предположить, что "Ж энергия элементарного резонатора может принимать только целочисленные значения, кратные величине $h\nu$; энергия резонатора при поглощении и испускании меняется скачком, а именно на целочисленное значение, кратное величине $h\nu$ Ж Если энергия резонатора может меняться только скачкообразно, то для определения средней энергии резонатора, находящегося в поле излучения, нельзя применять обычную теорию электричестваЖ". Иными словами, в рамках статистической термодинамики Эйнштейн первым пришел к фундаментальным выводам о необходимости квантования энергии любого осциллятора и о том, что энергия микрообъекта может изменяться только скачком на величину $h\nu$.

В работе [45] Эйнштейн дал еще один, более прозрачный вывод закона излучения Планка. Он по-прежнему исходил из формулы (2) работы [16], но на этот раз применил ее в микропространстве. Далее он сделал модельное предположение о том, что плотность числа состояний $\Omega(\varepsilon)$ имеет вид разрывной функции, отличной от нуля только в тех случаях, когда энергия ε принимает дискретный ряд значений $nh\nu, n = 0, 1, 2, \ldots.$ На современном языке это означает, что

$$\Omega(\varepsilon) = \sum_n \delta(\varepsilon - nh\nu), \tag{32}$$

так что Эйнштейн фактически использовал δ-функцию на двадцать с лишним лет раньше Дирака.

Подстановка выражения (32) в общую формулу для средней энергии (2) сводит соответствующие интегралы к суммам, что немедленно дает формулу для средней энергии осциллятора, согласованную с законом излучения Планка

$$\langle\varepsilon\rangle = \frac{\sum nh\nu \exp(-nh\nu/k_BT)}{\sum \exp(-nh\nu/k_BT)} = \frac{h\nu}{\exp(h\nu/k_BT) - 1}. \tag{33}$$

Отсюда непосредственно следует идея дискретности состояний микросистем или, по крайней мере, тех микросистем, которые можно было бы моделировать осциллятором. Одновременно это означает, что энергия перехода между такими состояниями $\Delta\varepsilon = \varepsilon_n - \varepsilon_{n-1} = h\nu$.

Между прочим, к подобным системам относятся и реальные двухатомные молекулы и даже атомы в модели Томсона. Конечно, о реальных атомах этого сказать нельзя, ибо их энергетические уровни можно приближенно считать эквидистантными лишь для сильно возбужденных состояний. Тем не менее, зародыш основных положений теории Бора можно найти уже в работе Эйнштейна [45], на что указывал и автор этой теории [47].

Сам же Эйнштейн применил эту идею к анализу гармонических колебаний кристаллической решетки. На основе модели (32) он подсчитал, что молярная теплоемкость кристалла при низких температурах $C_V \to 0$. Хотя темп убывания теплоемкости при $T \to 0$, найденный Эйнштейном, не соответствовал полностью опыту, само это утверждение сыграло огромную роль в установлении окончательной формулировки третьего начала термодинамики (тепловой теоремы Нернста).

3.3 Концепция корпускулярно-волнового дуализма [34], [49-53]

Последующие новаторские работы Эйнштейна в области квантовой теории относятся к 1909, 1916 и 1924 г.г. Наряду с другими достижениями их объединяет сквозная идея – концепция корпускулярно-волнового дуализма–, выдвинутая и обоснованная им в рамках статистической термодинамики. Казалось бы, потребность во введении концепции корпускулярно-волнового дуализма при описании света должна была отчетливо проявиться у Эйнштейна уже в связи с его работой 1905 г [31]. Однако о фотоне как о своеобразной частице, обладающей энергией $h\nu$ и импульсом $h\nu/c$, речи там не было, хотя у него по-видимому уже лежала на столе основная статья по СТО [48], из которой можно было бы установить взаимосвязь между энергией и импульсом фотона. Его осторожность можно объяснить тем, что в своем анализе он тогда опирался только на эксперименты по равновесному тепловому излучению. Между тем, наблюдаемые свойства излучения определялись только средней энергией, тогда как его средний импульс равнялся нулю.

Картина совершенно изменилась, когда Эйнштейн в целях более тонкого анализа теплового излучения стал использовать методы теорий флуктуаций и броуновского движения, описанные выше. Результаты этого анализа были опубликованы в статье "К современному состоянию проблемы излучения"(январь 1909 г.)[34] и в докладе на конференции в Зальцбурге "О развитии наших взглядов на сущность и структуру излучения"(сентябрь 1909 г)[49].

В дальнейшем Эйнштейн применил их к вычислению дисперсии энергии теплового излучения в спектральном интервале $d\nu$(при $V = const$). Получив из формулы (8) выражение для $(\Delta\mathcal{E}_\nu)^2$ и учтя, что в данном случае теплоемкость $C_V = \frac{\partial \rho_{\mathcal{E}}(\nu)}{\partial T} V d\nu$, он пришел к выражению

$$(\Delta \mathcal{E}_\nu)^2 = k_B T^2 V \left. \frac{\partial \rho_{\mathcal{E}}(\nu)}{\partial T} \right|_V d\nu. \tag{34}$$

Далее он воспользовался для спектральной плотности энергии $\rho_{\mathcal{E}}(\nu)$ выражением, следующим из подтвержденного опытом закона Планка,

$$\rho_{\mathcal{E}}(\nu) = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \frac{h\nu}{\exp(h\nu/kT) - 1}. \tag{35}$$

В результате он получил формулу, сыгравшую огромную роль в развитии квантовой физики,

$$(\Delta \mathcal{E}_\nu)^2 = \left(h\nu \rho_{\mathcal{E}}(\nu) + \frac{c^3 \rho_{\mathcal{E}}^2(\nu)}{8\pi\nu^2} \right) V d\nu. \tag{36}$$

Как объяснил Эйнштейн, применение классической теории излучения, опирающейся на уравнения Максвелла, могло бы привести только ко второму слагаемому в формуле (36), возникающему вследствие интерференции электромагнитных волн в тепловом равновесии (точный расчет этого выражения в классической теории вскоре был дан Лоренцем [22]). В то же время "Ж первое слагаемое, если бы оно было единственным, дает такие флуктуации энергии излучения, как будто излучение состоит из независимо движущихся точечных квантов с энергией $h\nu$ ".

Для подтверждения своих представлений о световых квантах Эйнштейн тут же рассмотрел вопрос о флуктуациях светового давления, а значит, и импульса излучения в тепловом равновесии. С этой целью он изучил броуновское движение зеркала в полости, заполненной тепловым излучением. Применив общий метод, изложенный выше, для дисперсии импульса зеркала $(\Delta p_\nu)^2$ в спектральном интервале $d\nu$ Эйнштейн получил формулу

$$(\Delta p_\nu)^2 = \frac{1}{c} \left(h\nu \rho_{\mathcal{E}}(\nu) + \frac{c^3 \rho_{\mathcal{E}}^2(\nu)}{8\pi\nu^2} \right) f\tau d\nu \tag{37}$$

где f - площадь зеркала, τ - промежуток времени, в течение которого его импульс изменяется за счет регулярного и хаотического воздействий излучения.

Как писал Эйнштейн, "...большое сходство этого соотношения с выведенной Җ формулой (36) для дисперсии энергии $(\Delta\mathcal{E}_\nu)^2$ бросается в глазаҖ В соответствии с современной теорией это выражение должно было бы сводиться опять ко второму слагаемому (флуктуации вследствие интерференции). Если бы существовало только одно первое слагаемое, то флуктуации светового давления полностью объяснялись бы предположением, что излучение состоит из движущихся независимо мало протяженных комплексов с энергией $\varepsilon = h\nu$. В данном случае Җ обе названные причины флуктуаций выглядят взаимно независимыми ...".

В докладе [49], сделанном в Зальцбурге и обобщавшем проведенные ранее исследования, Эйнштейн высказался еще более определенно: "Наши теперешние основы теории излучения должны быть отброшеныҖ Я считаю, что следующая фаза развития теоретической физики даст нам теорию света, которая будет в каком-то смысле слиянием волновой теории света с теорией истеченияҖ Нельзя считать несовместимыми обе структуры (волновую и квантовую)Җ". Удивительно, насколько Эйнштейн еще в 1909 г. предчувствовал основные черты концепции корпускулярно-волнового дуализма.

Эйнштейн впервые явно ввел импульс фотона в знаменитой работе "К квантовой теории излучения"(вторая половина 1916 г.) [50]. В ней на этот раз в роли "зеркала", совершающего броуновское движение в полости, заполненной равновесным тепловым излучением, использовались молекулы идеального газа, обладающие внутренними степенями свободы с дискретными значениями энергии. В результате оказалось, что тепловое равновесие в системе в целом устанавливается только в том случае, если излучение света молекулами носит "игольчатый"характер. Как писал Эйнштейн, "Җ если молекула теряет энергию без внешнего возбуждения (спонтанное излучение), то этот процесс ... является направленным. Спонтанного излучения в виде сферических волн не существует. В элементарном процессе спонтанного излучения молекула получает импульс отдачи, величина которого равна $h\nu/c$, а направление определяетсяҖ лишь случайностью".

Можно сказать, что эта работа Эйнштейна завершила формирование концепции корпускулярно-волнового дуализма для света, что было достигнуто им исключительно в рамках статистической термодинамики. Именно работы Эйнштейна вдохновили де Бройля, по его собственному признанию [54], в 1923г. на их обобщение и распространение на микрочастицы вещества, включая электроны. Как известно, поддержка Эйнштейна сыграла в дальнейшем важную роль в признании идей де Бройля научной общественностью.

Отметим при этом, что первая большая статья де Бройля называлась "Попытка построения теории световых квантов"(1 октября 1923 г.) [55]. Из ее содержания видно, что первоначальной целью де Бройля было лишь построение последовательной теории световых квантов, в которой нашло бы место и объяснение привычного явления интерференции света. При этом де Бройль предположил, что фотоны обладают очень малой массой $m \sim 10^{-50}$. Это предположение сразу же уравняло фотоны с другими микрочастицами.

Чтобы объяснить сочетание у фотонов корпускулярных и волновых свойств, де Бройль высказал идею волны, сопровождающей фотон и связанной с вероятностью его обнаружения. Здесь следует подчеркнуть, что для безмассовых фотонов обе эти идеи — сопровождающей "призрачной"волны и ее связи с вероятностью обнаружения — неоднократно высказывались ранее Эйнштейном. Заслуга де Бройля состоит, прежде всего, в том, что он, начав с "массивного"фотона, распространил их на другие микрообъекты с $m \neq 0$.

Между тем, Эйнштейн, опираясь на идеи де Бройля, а также на результаты работы Бозе по статистике световых квантов [56], также встретившей у него горячий отклик, вновь применил статистическую термодинамику к анализу еще одной серьезной проблемы. Речь идет о выяснении смысла статистического метода, лежащего в основе вывода закона излучения Планка. По общему мнению Планк использовал метод комплексий, предложенный Больцманом, "неправильно", но при этом получил удивительно правильный результат. Как установил Бозе, успех метода Планка был связан с неожиданным выбором независимой подсистемы: в фотонном газе независимыми являются не сами фотоны, а нормальные моды излучения, или одночастичные состояния,

Поскольку идеи де Бройля и Бозе оказались очень близки Эйнштейну, он сразу распространил их на вырожденный идеальный газ молекул в серии статей "Квантовая теория одноатомного идеального газа"(сентябрь и декабрь 1924 г.г.) [51], [52] и "К квантовой теории идеального газа" (январь 1925 г.)[53] .

Для темы данной статьи важно, прежде всего, то, что в работе [52] Эйнштейн вновь воспользовался теорией флуктуаций. Он придал формуле (36) вид выражения для дисперсии числа частиц (или числа заполнения одночастичного состояния) n_ν:

$$(\Delta n_\nu)^2 = n_\nu + \frac{n_\nu^2}{\mathcal{Z}_\nu}. \tag{38}$$

Здесь

$$\mathcal{Z}_\nu(\varepsilon) = 2\pi\frac{V}{h^3}(2m)^{3/2}\varepsilon^{1/2} \tag{39}$$

- число одночастичных состояний, фактически имеющее смысл структурной функции $\Omega(\varepsilon)$ причем $\varepsilon = p^2/2m$ и предполагается, что у молекул только одно состояние поляризации.

По сравнению с тепловым излучением роли слагаемых в формуле для флуктуаций теперь кардинально переменились. Первое слагаемое в правой части формулы (38) - это знакомое выражение, описывающее согласно распределению Пуассона флуктуации обычных (различимых) частиц. Второе слагаемое учитывает взаимную неразличимость частиц. В связи с этим по аналогии с тепловым излучением, а также учитывая идеи де Бройля, Эйнштейн предположил, что оно отражает наличие у молекул своеобразных волновых свойств, носящих вероятностный характер.

Тем самым, концепция корпускулярно-волнового дуализма получила подтверждение не только для фотонов, но и для атомов. Как отмечал Шредингер [57], эти работы Эйнштейна наряду с идеями де Бройля послужили существенным толчком к созданию им волновой механики. В дальнейшем работы Эйнштейна [51-53]вместе с его работами по квантовой теории излучения сыграли важную роль и в появлении ее статистической интерпретации, данной Борном [58].

Однако и это еще не все. Второе слагаемое в формуле (38) Эйнштейн трактует как указание на статистическую зависимость между невзаимодействующими молекулами вырожденного газа. Этот факт, по его мнению, "Җ косвенно выражает известную гипотезу о загадочном взаимном влиянии молекулҖ"[52]. Это влияние позже стало трактоваться как корреляция, отражающая принцип тождественности бозонов одного сорта, находящихся в одном и том же одночастичном состоянии. Подчеркнем, что эта корреляция, как и большинство его прозрений в квантовой теории, была предугадана Эйнштейном в рамках статистической термодинамики еще до создания квантовой механики.

4 Развитие статистической термодинамики

4.1 Сцилард и Мандельброт: усовершенствование вероятностного описания в пространстве макропараметров

Проведенный нами анализ свидетельствует о том, что фундаментальные достижения Эйнштейна в области статистической термодинамики, быть может, кроме теории броуновского движения, не были в должной мере оценены его научными современниками. В связи с этим дальнейшее развитие статистической термодинамики как целостного фундаментального раздела теоретической физики проходило довольно медленно.

Среди имен продолжателей идей Эйнштейна первым следует назвать Л. Сциларда. Как вспоминал свидетель этих событий Е. Вигнер [65], "Җ в том, что Эйнштейн вел семинар по статистической механике, заслуга, в основном, принадлежит СцилардуҖ Этот семинар был уникальным событием для многих участников; в ходе его Сцилард, по-видимому, сформулировал основное направление своей диссертационной работы". В связи с этим, следует отметить, что обычно в литературе подчеркиваются заслуги Эйнштейна в представлении научной общественности новаторских работ де Бройля и Бозе. Не меньшую роль он сыграл и в успехе защиты диссертации Сцилардом в 1922 г.

Дальнейшая судьба этой важнейшей работы по статистической термодинамике оказалась достаточно печальной. Не встретив должного отклика, она не была продолжена самим автором и пребывала в безвестности до середины 50-х годов, когда интерес к статистической термодинамике, по крайней мере у математиков, возродился снова. Между тем, по нашему мнению, работа Сциларда "О распространении феноменологической термодинамики на флуктуационные явления"[60], безусловно, заслуживает специального более подробного анализа [61]. Здесь целесообразно отметить только главное.

Основная идея Сциларда состояла в том, что "Җ в системе, находящейся в тепловом равновесии, ее макропараметры изменяются со временем, т.е. флуктуируютҖ Второе начало термодинамики не только способно дать информацию о средних значениях этих флуктуирующих макропараметров, но и о законах, управляющих отклонениями от этих средних значенийҖ Можно показать, что анализ в рамках ... термодинамики способен привести к пониманию этих законов, получение которых обычно связывают с применением принципа Больцмана".

Иными словами, целью Сциларда был вывод того же распределения в пространстве макропараметров, которое было получено и проанализировано Эйнштейном в работах [16], [17]. Однако он отказался от прямого использования принципа Больцмана даже в широком смысле слова и ввел вероятностное описание непосредственно для макропараметров, входящих в первое и второе начала термодинамики. Справедливости ради следует отметить, что впервые подобный подход к основам статистической термодинамики был также предложен Эйнштейном в его работе "К квантовой теории"(июль 1914 г.)[62], послужившей Сциларду, по его же словам, первоначальным толчком. В ней были "... рассмотрены две проблемы, находящиеся в тесной взаимосвязи друг с другом, так как они показывают, в какой степени можно вывести чисто термодинамическим путем ... формулу излучения Планка и теорему Нернста, не обращаясь к принципу Больцмана..."

Развивая идеи работы Эйнштейна [62], Сцилард, по существу, предложил вместо единственного цикла Карно рассматривать ансамбль таких циклов с несколько отличающимися характеристиками, что, разумеется, более отвечает экспериментальной ситуации. В этом случае все макропараметры, относящиеся к циклу Карно, - количество тепла, температура, энтропия и т.д. - оказываются флуктуирующими. Соответствующие им средние значения и дисперсии могут быть вычислены по каноническому распределению в пространстве макропараметров, совпадающему с распределением, использовавшимся Эйнштейном в работах [16], [17]. При этом и температура, и выражения для дисперсий, и сама постоянная Больцмана определялись Сцилардом чисто макроскопически. В конце концов, по полученному распределению он вычислил и среднюю энтропию, показав, что соответствующее выражение согласуется с формулой Эйнштейна, основанной на принципе Больцмана.

В итоге автор отметил: "Очевидно, что построение статистической термодинамики на основе второго начала из чисто термодинамических соображений вполне возможноЖ Путь, предложенный Эйнштейном, конечно, более предпочтителен. Однако мы также достигли цели и показали, что второе начало нисколько не теряет своего точного характера даже при учете флуктуаций". Переформулировка выводов Эйнштейна, данная Сцилардом, окончательно проявила их макроскопический смысл. В связи с этим каноническое распределение вероятностей (2) в пространстве макропараметров, в отличие от аналогичного распределения Гиббса (1) в фазовом пространстве, на наш взгляд, по праву следовало бы называть распределением Эйнштейна-Сциларда.

В должной мере роль работы Сциларда в развитии статистической термодинамики после Эйнштейна была осознана много лет спустя, когда Б. Мандельброт [63] проанализировал ее с позиций современной теории вероятностей и математической статистики. В частности, его развернутая работа "О выводе оснований статистической термодинамики из чисто феноменологических принципов"[64] даже по названию перекликается со статьей Сциларда [60]. В ней Мандельброт на новом уровне, но, к сожалению, также без ссылок на работы Эйнштейна подтвердил идеи, положенные ранее в основание статистической термодинамики. Аналогичный анализ, но с более физических позиций, был дан в статье Л. Тисзы и П. Квая [65].

Анализ Мандельброта подтвердил, что центральное место в распределении (2) принадлежит структурной функции $\Omega(\mathcal{E})$, где $\mathcal{E}$-энергия системы в целом в пространстве макропараметров. Поэтому она, вообще говоря, не нуждается в какой-либо механической интерпретации на микроуровне, т.е. в фазовом пространстве. Наконец, Мандельброт показал, что в статистической термодинамике первое и второе начала сохраняют свою форму, но при этом имеют смысл соотношений уже между случайными величинами в пространстве макропараметров. В итоге единственным принципиальным отличием статистической термодинамики Эйнштейна от феноменологической термодинамики Клаузиуса и термодинамики Гиббса оказывается обобщенное нулевое начало, предложенное им еще в 1903 г.

4.2 Фюрт и Орнштейн: уточнение теории броуновского движения

Наибольший прогресс при жизни Эйнштейна был достигнут в развитии теории броуновского движения и ее математическом обосновании.По этой проблематике наиболее известный обзор принадлежит Чандрасекару [66]. В нем проанализированы известные работы М. Смолуховского [67], Л. Орнштейна [68], Р. Фюрта [69] и других авторов, которые во многом уточнили и развили результаты Эйнштейна. Наше внимание по-прежнему будут привлекать только те из них, результаты которых способствовали дальнейшему развитию основ статистической термодинамики, заложенных Эйнштейном.

К их числу, прежде всего, относится опубликованная в 1933 году работа Р. Фюрта [70]. В ней автор обращается к сложнейшей проблеме определения понятия эффективной скорости броуновского движения, на которую в свое время обратил серьезное внимание Эйнштейн. В рамках статистической термодинамики в качестве такой величины было бы естественно выбрать какую-либо среднюю характеристику ансамбля броуновских частиц, отличную от тепловой скорости v_T. Как предположил Фюрт, для этой цели наиболее пригодна дрейфовая скорость v_{dr} потока броуновских частиц. В простейшем случае ее как случайную величину можно найти из закона Фика для одномерной диффузии

$$v_{dr} \equiv \frac{j}{n} = -\frac{1}{n}\, D\, \frac{\partial n}{\partial q}. \tag{40}$$

Здесь j- плотность диффузионного потока частиц, а $n = n(q,t)$ - нормированная плотность числа частиц, имеющая знакомый вид (24). Заметим, что подобная (40) величина изначально присутствовала и в теории Эйнштейна, но не была им явно востребована.

Пользуясь определением (40), Фюрт по известной функции $n(q,t)$ вычислил средние характеристики дрейфовой скорости. Он получил, что при $t \gg \tau$ величина $\langle v_{dr}\rangle = 0$, а дисперсия дрейфовой скорости

$$(\Delta v_{dr.}(t))^2 = \langle v_{dr.}^2\rangle = \int dq\; n(q)\; v_{dr.}^2(q) = \frac{D}{2t} \tag{41}$$

Удивительно, но в данном случае средние квадратичные отклонения в ансамбле броуновских частиц $\Delta q(t)$ вида (25)и $\Delta v_{dr}(t)$ оказываются связанными напрямую соотношением

$$\Delta v_{dr}(t) = \frac{d}{dt}\Delta q(t), \tag{42}$$

напоминающим связь $v = \frac{dq}{dt}$ между мгновенными значениями скорости и координаты в классической динамике. Нетрудно видеть, что среднеквадратичное отклонение дрейфовой скорости $\Delta v_{dr.}$ вида (42) лишь численным коэффициентом "два"отличается от значения эффективной скорости v_{eff} (29), которое интуитивно приписал броуновской частице Эйнштейн . Тем самым, благодаря интерпретации Фюрта физический смысл этой величины полностью прояснился.

Развитие теории броуновского движения в работах [71-72], начатое Орнщтейном [68], позволило распространить исходные идеи Эйнштейна на любые промежутки времени, включая $t \ll \tau$. В частности, оказалось, что дрейфовая скорость $v_{dr} \equiv j/n$ как случайная величина и ее среднеквадратичное отклонение $\Delta v_{dr}(t)$ сохраняют смысл характерных величин для потока броуновских частиц и при малых значениях t. При этом наиболее общее выражение для величины $\Delta v_{dr}(t)$ по-прежнему подчиняется соотношению Фюрта (42), но не имеет каких-либо особенностей при $t \to 0$, приближаясь в этом пределе к тепловой скорости v_T. Последняя играет роль начальной скорости расплывания совокупности броуновских частиц.

4.3 Ландау и Лифшиц: конкретизация квазитермодинамической теории флуктуаций

Следующий интересный вопрос касается дальнейшей судьбы квазитермодинамической теории флуктуаций Эйнштейна. Хотя Эйнштейн вывел общее выражение (22) для вероятности флуктуаций любых макропараметров вблизи теплового равновесия еще в 1910 году, в своих работах он использовал его только для вычисления дисперсий энергии, импульса и числа частиц. Что касается дисперсии температуры, то соответствующее выражение у него присутствовало лишь неявно. В связи с этим потенциальная возможность использовать то же выражение (22) для вычисления дисперсий любых макропараметров, в том числе интенсивных, долгое время оставалась нереализованной. Между тем, как неоднократно отмечалось выше, именно в этом пункте статистическая термодинамика по своим следствиям резко отличается не только от феноменологической термодинамики, но и от термодинамики Гиббса.

Ситуация существенно изменилась в конце тридцатых годов , когда Л.Д. Ландау начал развивать статистическую теорию ядра и ядерных реакций. Вводя понятие "температуры ядра", он, конечно, понимал, что при относительно небольшом количестве нуклонов даже в тяжелых ядрах, когда $N \sim 240$, флуктуации температуры должны быть значительными и поэтому их обязательно нужно учитывать. Именно это обстоятельство, по-видимому, привело его совместно с Е.М. Лифшицем к дальнейшей конкретизации формул теории флуктуаций Эйнштейна, включая получение явной формулы для дисперсии температуры. Эту задачу они прекрасно выполнили, опубликовав в 1938 году результаты своих исследований в первом издании первого из томов их будущего курса "Теоретической физики"[73]. Поскольку эта книга была немедленно переведена на английский язык, последнее сделало теорию флуктуаций Эйнштейна рабочим инструментом многих исследователей на все последующие годы. Благодаря этому обстоятельству в большинстве опубликованных по данному направлению работ ссылки даются обычно на книгу [73], а вовсе не на основополагающие работы Эйнштейна [17],[18].

Вклад Ландау и Лифшица в становление статистической термодинамики очень значителен, так что следует отдать им должное. Вместе с тем, будучи последовательными сторонниками подхода Гиббса, они в должной мере не представили подход Эйнштейна как принципиально новый взгляд на вероятностное описание природы на макроуровне. Подход Эйнштейна излагался ими в единственной главе "Теория флуктуаций"во всех изданиях знаменитого учебника [74] без общего анализа областей применимости обоих подходов.

Что касается самой теории флуктуаций, то авторы книги [73] конкретизировали общее выражение (22), полученное Эйнштейном в статье [18] на основе принципа минимальной работы. Выбрав в качестве независимых макропараметров температуру T и объем V, они привели его к виду двумерного распределения Гаусса с коэффициентами

$$a_1 = \frac{C_V}{T_0}; \quad a_2 = -\left.\frac{\partial P}{\partial V}\right|_T; \quad \lambda_1 = \delta T; \quad \lambda_2 = \delta V, \tag{43}$$

где T_0 - температура термостата. Из него следует, что дисперсии температуры и объема равны соответственно

$$(\Delta T)^2 = \frac{k_B T_0^2}{C_V}; \;\; (\Delta V)^2 = -k_B T_0 \left.\frac{\partial V}{\partial P}\right|_T , \tag{44}$$

а коррелятор этих флуктуаций $\langle \delta T \delta V \rangle$, разумеется, равен нулю.

Следует подчеркнуть, что к числу важнейших результатов, полученных в [73], относится явное выражение для дисперсии температуры системы, совпадающее с выражением (12), неявно присутствующим у Эйнштейна [17]. Тем самым, идея Эйнштейна о флуктуациях температуры получила, наконец, реальное применение, будучи востребованной в статистической теории ядра и других приложениях теории флуктуаций.

Дисперсии и корреляторы остальных макропараметров можно найти далее без труда, рассматривая их как функции независимых дисперсий температуры и объема. Тогда, использовав предварительные вычисления из [74], имеем

$$(\Delta \mathcal{E})^2 = -k_B T_0 \left.\frac{\partial V}{\partial P}\right|_T \left[T_0 \left.\frac{\partial P}{\partial T}\right|_V - P \right]^2 + k_B C_V T_0^2 \tag{45}$$

$$\langle \delta \mathcal{E} \delta T \rangle = k_B T_0^2; \tag{46}$$

Отметим, что формулы (45) и (46), полученные Ландау и Лифшицем в развитие теории Эйнштейна, вместе с формулами (44) оказались весьма существенными не только сами по себе. Они сыграли важную роль в утверждении должного статуса статистической термодинамики в современной физике и в выявлении возможностей ее обобщения в будущем.

Возникает естественный вопрос, почему столь крупное достижение Ландау и Лифшица до последнего времени оставалось в тени, да и сами авторы и их последователи не особенно стремились пропагандировать этот фундаментальный результат. На этот счет можно высказать два предположения, имеющие прямое отношение к термодинамическому наследию Эйнштейна. Прежде всего, утверждение Эйнштейна о существовании равновесных флуктуаций температуры и других интенсивных макропараметров, разделяемое Ландау и

Лифшицем, встретило в свое время довольно резкую критику (например, у Мюнстера [75]). Более того, оно до недавних пор служило предметом горячей полемики крупных ученых, о чем можно судить по обмену письмами между Ч. Киттелем [76] и Б. Мандельбротом [77].

Источником этой критики служила убежденность в том, что понятие температуры исходно относится только к термостату, а на систему в тепловом равновесии переносится автоматически согласно нулевому началу термодинамики в трактовке Клаузиуса и Гиббса: $T \equiv T_0$. Это тождество делает температуру системы определенной величиной без каких-либо флуктуаций. Разумеется, вследствие того, что теплоемкость термостата $C_V \to \infty$, дисперсия его температуры $(\triangle T_0)^2$ вида (12) в рамках подхода Эйнштейна также обращается в нуль, и поэтому величина T_0 действительно не флуктуирует.

Последний вывод не относится к температуре системы T с конечной теплоемкостью. Применение той же формулы (12) к любой макросистеме (кроме термостата) приводит к отличному от нуля значению дисперсии температуры системы $(\Delta T)^2 \neq 0$.Отсюда немедленно следует, что температура системы, находящейся в тепловом контакте с термостатом, является случайной величиной. Ее среднее значение совпадает с температурой термостата: $\langle T \rangle = T_0$, а флуктуации температуры и энергии системы с фиксированной теплоемкостью согласно (11) пропорциональны друг другу. Возникавшие в литературе дискуссии по этому поводу, фактически, относились только к термодинамическому описанию изолированной системы. У последней тепловой контакт с термостатом отсутствует, так что сами понятия теплоемкости, температуры и ее дисперсии потребовали дополнительного осмысления [79],[29].

Далее, и это, пожалуй, самое главное. Даже соглашаясь с теорией флуктуаций Эйнштейна, развитой Ландау и Лифшицем, многие исследователи избегали окончательных выводов о специфичности и качественном отличии статистической термодинамики Эйнштейна от термодинамики Гиббса. Это было связано с тем, что их привлекала разработанность и логическая строгость подхода Гиббса, что явно отсутствовало в подходе Эйнштейна. В то же время наличие непоследовательности в описании флуктуаций [35] при традиционном изложении подхода Гиббса [74],[78] до последнего времени ускользало от внимания исследователей.

Кроме того, возможность существования одновременно отличных от нуля дисперсий макропараметров и их корреляторов невольно порождала ассоциации с квантовой динамикой. Напомним, что в последней также имеются отличные от нуля дисперсии канонически сопряженных величин, которые связаны соотношениями неопределенностей *(CH)* Гейзенберга. Осознание смысла подобных ассоциаций породило новые принципиальные проблемы в физике и методологии, для решения которых потребовались серьезные интеллектуальные усилия и время.

4.4 Фюрт и Розенфельд: подтверждение неклассичности статистической термодинамики

Привычка рассматривать термодинамику как классическую (регулярную) теорию имеет давнюю историю, начало которой восходит к периоду становления феноменологической термодинамики в середине 19 века. Поэтому сама идея установления каких-либо ассоциаций между термодинамическими и квантодинамическими формулами, начиная с двадцатых годов 20 века традиционно воспринималась не иначе, как "ересь". В то же время, согласно воспоминаниям Гейзенберга [80], относящимся к 1930 году, общепризнанный жрец квантовой теории Бор был совсем иного мнения на этот счет. Фактически, он уже тогда рассуждал о неклассичности статистической термодинамики как теории, в которой имеются неустранимые флуктуации и их корреляции. При этом он допускал, что определенную близость основ статистической термодинамики и квантовой динамики, возможно, удастся выявить, последовательно применяя его принцип дополнительности.

Тем не менее, ни сам Бор, ни его ученики и последователи в течение нескольких десятилетий фактически не реализовали эту возможность. Несмотря на то, что принцип дополнительности в широком смысле слова активно использовался в эти же годы в биологии, философии и других науках, попытки распространения соотношений неопределенностей (CH) из квантовой динамики на статистическую термодинамику и тем самым, подтверждения неклассчности последней, практически отсутствовали. Подчеркнем, что все предварительные формулы, необходимые для вывода таких CH в статистической термодинамике, стали доступны после появления в 1938 г. книги [73]. Поэтому подобный феномен можно объяснить только трудностями с интерпретацией соответствующих CH.

На самом деле CH вне квантовой динамики впервые было получено еще в 1933 г. Фюртом [70] в ходе усовершенствования теории броуновского движения Эйнштейна. Долгие годы, будучи существенным рабочим инструментом в руках физико-химиков, это CH не привлекало сколько-нибудь пристального внимания физиков. В лучшем случае они считали его лишь неким курьезом [81] и уж во всяком случае не относили этот результат к статистической термодинамике. Между тем, с математической точки зрения [82], любые CH отражают чисто геометрические свойства соответствующего пространства состояний, воплощающие подходящую версию неравенства Коши – Буняковского – Шварца. Поэтому они естественным образом появляются не только в квантовой динамике, но и в любой теории стохастического типа.

Так, согласно традиционной теории вероятностей [83], для описания множества функций случайных независимых параметров λ_ν следует ввести пространство состояний с плотностью распределения вероятностей $\rho(\lambda_\nu)$. В этом случае взаимосвязь между моментами второго порядка любой пары функций $A(\lambda)$ и $B(\lambda)$, т.е. между дисперсиями $(\Delta A)^2$, $(\Delta B)^2$ и коррелятором $\langle \delta A \delta B \rangle^2$, принимает вид :

$$(\Delta A)^2 (\Delta B)^2 \geq \langle \delta A \ \cdot \ \delta B \rangle^2 \equiv [\langle AB \rangle - \langle A \rangle \langle B \rangle]^2 \tag{47}$$

Здесь подразумевается, что усреднение величин, входящих в эту формулу, производится путем интегрирования по переменным λ_i с плотностью вероятности $\rho(\lambda_i)$. Отличие правой части неравенства (47) от нуля свидетельствует о специфической внутренней взаимозависимости (корреляции) между случайными функциями A и B.

С физической точки зрения, наличие флуктуаций каких-либо величин само по себе еще не свидетельствует о выходе за рамки классических теорий. За признак неклассичности теорий, оперирующих с подобными величинами, на наш взгляд, можно принять наличие корреляции между их флуктуациями. Поскольку корреляции вида (47), как следует из теории флуктуаций Эйнштейна, являются, характерной особенностью статистической термодинамики, по нашему мнению [84],[35], соотношения (47) было бы вполне естественно называть CH Эйнштейна.

Обратимся с этой точки зрения к анализу CH, полученного Фюртом [70], и покажем, что оно является частным случаем CH Эйнштейна в его теории флуктуаций. Для удобства дальнейшего обсуждения придадим формуле (24) (с заменой n на ρ) вид, аналогичный общей формуле теории флуктуаций (22):

$$dw = \rho(q,t)dq = \sqrt{\frac{a(t)}{2\pi k_B T_0}} \exp\left\{-\frac{a(t)q^2}{2k_B T_0}\right\} dq, \tag{48}$$

где $a(t) = m/2\tau t$. Нетрудно вычислить коррелятор случайных величин q и v_{dr} и убедиться в том, что при $t \gg \tau$

$$\langle \delta q \delta v_{dr.} \rangle \equiv \int dq\ q\ v_{dr.}(q)\rho(q,t) = D = \frac{k_B T_0 \tau}{m}, \tag{49}$$

где для коэффициента диффузии D мы использовали формулу Эйнштейна (27).

Переходя от скорости v_{dr} к соответствующему импульсу $p_{dr} = mv_{dr}$ и учитывая формулы (25), (41) и (49), можно независимо вычислить левую и правую части *СН* Эйнштейна "координата-импульс"для свободной броуновской частицы, :

$$(\Delta q)^2(\Delta p_{dr})^2 = 2Dt \cdot \frac{m^2 D}{2t}; \tag{50}$$

$$\langle \delta q \cdot \delta p_{dr} \rangle^2 = (mD)^2 \tag{51}$$

Тогда *СН* "координата-импульс", справедливое при $t \gg \tau$, принимает вид равенства:

$$(\Delta q)^2(\Delta p_{dr})^2 = \langle \delta q \cdot \delta p_{dr} \rangle^2 = (k_B T_0 \tau)^2 \tag{52}$$

Характерно, что при макроописании броуновского движения правая часть этого выражения определяется постоянной Больцмана k_B.

Таким образом, внешне сходные *СН* "координата-импульс"имеют место как в квантовой динамике, так и в теории броуновского движения. В связи с этим значительное распространение получили утверждения о существенной близости этих двух теорий. Они особенно усилились после создания Э. Нельсоном [85] стохастической механики как версии квантовой динамики, математическая форма которой близка к современной теории броуновского движения [86],[66]. Однако, как подчеркивал сам Нельсон, эта точка зрения может быть оправдана только в предположении наличия у "эфира" бесконечной вязкости, что, конечно, нелепо.

Было бы вполне логично применить тот же способ рассуждений и к анализу взаимосвязи флуктуаций произвольных макропараметров вблизи теплового равновесия. Тем не менее, подобная возможность не была реализована вплоть до начала шестидесятых годов 20 века, когда *СН* Эйнштейна "энергия-температура"в форме равенства впервые было выписано въявь (для частного случая $V = const$) Л. Розенфельдом [87]. При этом оно оставалось без особого внимания до конца 80-х годов [88], как впрочем, и *СН* "координата-импульс" Фюрта [89].

Между тем, имея в своем распоряжении формулы (44) для дисперсии $(\Delta T)^2$, (45) для дисперсии $(\Delta \mathcal{E})^2$ и (46) для коррелятора $\langle \delta\mathcal{E} \cdot \delta T \rangle$, непосредственно следующие из теории флуктуаций Эйнштейна, нетрудно получить наиболее общую форму *СН* "энергия-температура":

$$(\Delta \mathcal{E})^2 \cdot (\Delta T)^2 \geq \langle \delta\mathcal{E} \cdot \delta T \rangle^2 = (k_B T_0^2)^2 \tag{53}$$

Заметим, что данное *СН* превращается в равенство для произвольной системы в условиях, только когда $V = const$.

Итак, сегодня можно констатировать, что и *СН* Эйнштейна и *СН* Гейзенберга накладывают определенные ограничения на произведения дисперсий сопряженных (либо термодинамически, либо канонически) параметров, которые одновременно отличны от нуля. Каждое из этих *СН* содержит нетривиальную правую часть, отражающую специфические корреляции между параметрами соответственно в пространствах макро- и микросостояний. Наконец, сами эти корреляции существенно зависят от фундаментальных постоянных - Больцмана k_B и Планка $\hbar$, - которые, в свою очередь, являются характеристиками неконтролируемого (теплового или квантового) воздействия окружения на систему. Именно наличие подобных неконтролируемых воздействий служит фактором стохастичности, приводящим к необходимости вероятностного описания природы и на макро- и на микроуровнях. Это дает основания в соответствии с предвидением Бора рассматривать обе теории как неклассические.

Вместе с тем неклассичность статистической термодинамики отнюдь не является следствием принципа дополнительности в первоначальной формулировке Бора, как это неявно допускалось в течение многих десятилетий. Это обстоятельство было констатировано в конечном итоге после ожесточенной дискуссии в статьях на эту тему последних лет [88-92]. Однако сколько-нибудь полная интерпретация возникшей ситуации до сих пор отсутствует. К ней мы надеемся вернуться в отдельной публикации.

5 Заключение. Идеи Эйнштейна и перспективы обобщения статистической термодинамики

Оглядываясь на более чем столетнюю историю статистической термодинамики, хотелось бы вновь подчеркнуть, что на каждом ее этапе идеи Эйнштейна играли весьма существенную роль. Ее первый период был связан с поисками механических оснований термодинамики в духе редукционистской программы Ньютона. Он завершился в 1902 году, когда Эйнштейн [15] и Гиббс [19] одновременно и независимо создали статистическую механику.

Основанная на ней термодинамика Гиббса представляет собой значительный шаг вперед по сравнению с феноменологической термодинамикой Клаузиуса. В этой версии термодинамики уже допускается, что в тепловом равновесии возможны флуктуации экстенсивных макропараметров. Между тем, в начала термодинамики и в уравнения состояния экстенсивные и интенсивные макропараметры входят равноправно, так что подобное допущение не позволяет полностью использовать возможности, изначально заложенные в термодинамике. В этих условиях остается допустить, что интенсивные макропараметры (прежде всего, температура) также флуктуируют. Учитывая, что интенсивные макропараметры не имеют прообразов на микроуровне, это на самом деле означает, что для описания их флуктуаций язык фазового пространства оказывается недостаточным. В этих условиях для последовательной трактовки термодинамики целесообразно ввести самостоятельное вероятностное описание природы непосредственно в пространстве макропараметров.

Следует отметить, что идея невыводимости макроописания природы из ее микроописания вызревала постепенно. В 19 веке ее исповедывали сторонники "энергетизма"во главе с Махом и Оствальдом. С самого начала 20 века эту идею разделял Эйнштейн, а вслед за ним Планк, Лоренц, Бор, Фок и др. Ныне становится все более ощутимым, что макроописание природы, основанное исключительно на ее микроописании, способно дать лишь ограниченные результаты [93] .

В этом контексте можно утверждать, что второй этап становления статистической термодинамики, начатый Эйнштейном с обобщения нулевого начала [16-18], в основном завершился к концу 50-х годов 20 века. На этом этапе было установлено, хотя и не общепризнано, что статистическая термодинамика Эйнштейна является самостоятельной фундаментальной теорией стохастического типа и при том более общей, чем термодинамика Гиббса. Таким образом, получилось так, что начиная с этого момента, в неклассической физике мы имели дело с двумя параллельно сосуществующими самостоятельными теориями стохастического типа— квантовой динамикой и статистической термодинамикой.

Сравнивая процессы развития неклассической физики в 20 веке и классической физики в 19 веке, вполне можно увидеть в них определенную аналогию. Напомним, что первоначально классическая электродинамика (Ампер, Вебер) по отношению к классической динамике также рассматривалась как несамостоятельная теория, выводимая из механической модели эфира. И только на последующем этапе теория электромагнитного поля Максвелла была признана самостоятельной классической теорией, принципиально не выводимой из классической динамики. В результате в последней трети 19 века в классической физике параллельно сосуществовали две самостоятельные теории регулярного типа — динамика Ньютона и электродинамика Максвелла.

Однако это продолжалось недолго. Довольно скоро стало ясно, что каждая из этих теорий по отдельности не является полной, а их фундаментальные принципы, рассматриваемые порознь, противоречат друг другу. Разрешение этих проблем было достигнуто с созданием *СТО*, объединившей в рамках единого пространства событий обе фундаментальные классические теории. Это позволило Эйнштейну завершить создание целостной классической версии *ФКМ*.

Возвращаясь в связи с этим к современным проблемам неклассической физики, можно утверждать, что сегодня уже имеются указания на недостаточность статистической термодинамики, особенно в области сверхнизких температур и для низкоразмерных и мезоскопических систем [29], [94-101]. В качестве иллюстрации приведем лишь две цитаты из перечисленных статей последних лет:
"Ж в пределе сверхнизких температур, когда $\Delta T \approx T$ при достаточно

малых T, понятие температуры системы становится неопределенным, хотя понятие температуры термостата T_0 остается справедливым "[29]; "Җ из термодинамики черных дыр следуют существенные указания на то, что даже стандартное понятие "обычной энтропии"материи является неадекватным"[101].

То же самое можно сказать и о другой неклассической теории — квантовой динамике — , о недостаточности которой Эйнштейн впервые отчетливо высказался в работе [4]. Печально, что этот факт рассматривался многие годы только как проявление его недальновидности. Однако сегодня многие исследователи уже склоняются к тому, что в этом принципиальном вопросе Эйнштейн, по-видимому, был прав. В этих условиях речь фактически должна идти о выборе пути преодоления недостаточности как квантовой динамики, так и статистической термодинамики. Следуя аналогии с историей классической физики, можно предположить, что для этого потребуется, по крайней мере, обобщение статистической термодинамики.

И здесь многое можно позаимствовать из термодинамического наследия Эйнштейна. Своеобразие его мышления заключалось в том, что он высоко ценил идеи, не привязанные к частным физическим моделям. Именно эти особенности он видел в термодинамике как теории, для развития которой по существу не нужны предположения о "гипотетических структурных составляющих", а необходимы лишь самые общие модели взаимоотношений объекта и его окружения — открытой системы и термостата. Ему импонировали "теории принципа", т.е. теории, исходящие из "эмпирически наблюдаемых общих характеристик явлений". К ним он относил, прежде всего, термодинамику, в которой феноменологически введенные начала позволяли "построить картину сложных явлений, исходя из некоторых относительно простых предположений"[102].

Как отмечал Клейн [9], это своеобразное "термодинамическое" мышление Эйнштейна (т.е. "видение" общих принципов) сыграло существенную роль даже в такой, казалось бы, отдаленной от термодинамики области, как создание *СТО*. Сформулировав ее основные принципы, Эйнштейн высказал те фундаментальные идеи, которые позволили создать объединяющие рамки для двух классических теорий — динамики и электродинамики. Только после этого стало возможным говорить о целостной классической физике, реализованной в пространстве событий.

Следуя методологии Эйнштейна, на основе недостаточности фундаментальных основ взятых по отдельности статистической термодинамики и квантовой динамики, можно дать прогноз о дальнейших направлениях обобщения статистической термодинамики. Действительно, некоторые элементы целостной теории неклассической физики уже давно можно было обнаружить в результатах Планка и Эйнштейна [103,104] . В частности, формулы Эйнштейна для флуктуаций энергии и импульса теплового излучения, а также для вероятностей спонтанного и вынужденного излучения зависят одновременно от двух фундаментальных постоянных — Планка и Больцмана, олицетворяющих обе теории неклассической физики.

Можно надеяться, что эти теории удастся органически вписать в единые рамки, охватывающие физические представления, развернутые в отличном от мира событий пространстве — пространстве состояний. К тому же, несмотря на свои неоднократные высказывания по поводу недостаточности квантовой динамики самой по себе, Эйнштейн никогда не говорил о недостаточности упомянутых выше результатов, основанных одновременно и на квантовой динамике и на статистической термодинамике.

Итак, можно предположить, что в наши дни история физики приближается к своему очередному витку. Сто лет назад Эйнштейн оплодотворил своими идеями создание классической версии целостной *ФКМ.* В двадцатом столетии, опираясь на идеи Эйнштейна, статистическая термодинамика прошла первые два этапа своей развития и сейчас находится на пороге следующего этапа. Сегодня существуют веские основания для того, чтобы вновь обратиться к термодинамическому наследию Эйнштейна и прочитать его заново в поисках предпосылок для обобщения фундаментальных основ статистической термодинамики и распространения ее на все открытые системы.

В заключение выражаю глубокую благодарность своим коллегам А.Г. Башкирову и Ю.Г. Рудому за внимание к работе и О.Н. Голубевой за конструктивные дискуссии.

Список литературы

1. Einstein A. Autobiographisches (Autobiographical Notes). Albert Einstein: Philisopher-Scientist, ed. P.A. Schilpp, N. Y., Tudor, 1949. [Эйнштейн А. Собр. науч. трудов, М., Наука, т.IV, 1967, с. 270]

2. Planck M. Verhandl. Dtsch. phys. Ges. 2, 237, 1900. [Планк М. Избр. труды, М., Наука, 1975, с. 270]

3. Albert Einstein: Philosopher-Scientist, ed. P.A. Schilpp, N.Y., Tudor, 1949

4. Einstein A., Podolsky B., Rosen N. Phys. Rev. 47, 777, 1935. [Эйнштейн А. Собр. науч. трудов, М., Наука, т.III, 1966, с. 604]

5. Einstein A. Ann. Phys. 34, 175, 1911. [там же, с. 252]

6. Shankland R.S. Talks with Albert Einstein. Amer. J. Phys. 31, 47, 1963 [УФН, 87,4,711, 1965]

7. Born M. Einstein's statistical theories. Albert Einstein: Philisopher-Scientist, ed. P.A. Schilpp, N. Y., Tudor, 1949, p. 163

8. Seelig C. Albert Einstein. Zurich, Europa Ver., 1950. [Зелиг К. Альберт Эйнштейн, 2-е изд., М., Атомиздат, 1966]

9. Klein M. J. Thermodynamics in Einstein's thought. Science, 157, 509, 1967. ["Эйнштейновский сборник. 1978-1979", ред. В.Л. Гинзбург, Б.Г. Кузнецов. М., Наука, 1983, с. 150]

10. Pais A The Science and the Life of Albert Einstein. Oxford, Oxford Univer. Press, 1982. [Пайс А. Научная деятельность и жизнь Альберта Эйнштейна. М., Наука, 1989]

11. Вдовиченко Н. В. Развитие фундаментальных принципов статистической физики в первой половине XX века. М., Наука, 1986

12. Einstein A. Autobiographisches (Autobiographical Notes). Albert Einstein: Philisopher-Scientist, ed. P.A. Schilpp, N.Y., Tudor, 1949. [Эйнштейн А. Собр. науч. трудов, М., Наука, т.IV, 1967, с. 277]

13. Einstein A. Ann. Phys. 4, 513, 1901. [там же т.III, 1966, с. 7]

14. Einstein A. Ann. Phys. 8, 798, 1902. [там же, с. 18]

15. Einstein A. Ann. Phys. 9, 417, 1902. [там же, с. 34]

16. Einstein A. Ann. Phys. 11, 170, 1903. [там же, с. 50]

17. Einstein A. Ann. Phys. 14, 351, 1904. [там же, с. 67]

18. Einstein A. Ann. Phys. 33, 1275, 1910 [там же, с. 216]

19. Gibbs J.W. Elementary Principles in Statistical Mechanics. New Haven, Yale Univer. Press, 1902. [Гиббс Дж. В. Основные принципы

статистической механики. В кн. "Гиббс Дж. В. Термодинамика. Статистическая механика". М., Наука, 1982]
20. Gibbs J.W. Elementare Grundlagen der statistischen Mechanik. Leipzig, Teubner, 1905
21. Perrin J. Les Atoms. 4 ed. Paris, Librairie Alcan, 1914. [Перрен Ж. Атомы. М., Госиздат, 1924]
22. Lorentz H.A. Les Theories Statistiques en Thermodinamique. Leipzig-Berlin, Teubner, 1916. [Лоренц Г. А. Статистические теории в термодинамике. М.-Л., ОНТИ, 1935]
23. Planck M. Einfuhrung in die Theorie der Warme. Leipzig. Hirzel, 1930. [Планк М. Введение в теоретическую физику. Ч. V. Теория теплоты. М.-Л., ОНТИ, 1935]
24. Фок. В.А. Предисловие в кн. Крылов Н.С. Работы по обоснованию статистической физики. М.-Л., изд.-во АН СССР, 1950
25. Хинчин А. Я. Математические основания статистической механики. М.-Л., Гостехтеориздат, 1943.
26. Jaynes E.T. Phys. Rev. 106, 620, 1957; Phys. Rev. 108, 171, 1957
27. Lorentz H.A. Proc. of the 1-st Solvay Conf. Ed. P. Langevin, M. de Broglie. Paris, Gauthier-Villars, 1911, p. 441
28. Einstein A. Там же p. 443. [Эйнштейн А. Собр. науч. трудов, М., Наука, т.III, 1966, с. 308.]
29. Wu J., Widom A. Phys. Rev. E. 57,5,5178,1998
30. Kent A. Experimental Low Temperature Physics. NY Amer. Inst. Phys. 1993
31. Einstein A. Ann. Phys. 17, 132, 1905; [Эйнштейн А. Собр. науч. трудов, М., Наука, т.III, 1966, с. 92.]
32. Planck M. Ann. Phys. 4, 553, 1901. [Планк М. Избр. Труды М., Наука, 1975, с. 258]
33. Boltzmann L. Wiener Ber. 76, 373, 1877
34. Einstein A. Phys. Zs. 10, 185,1909. [Эйнштейн А. Собр. науч. трудов, М., Наука, т.III, 1966 с. 164]
35. Рудой Ю.Г., Суханов А.Д. УФН, 170, 12, 1265, 2000
36. Einstein A. Inaugural dissertation. Zurich Universitat, 1905. [Эйнштейн А. Собр. науч. трудов, М., Наука, т.III, 1966, с. 75.]
37. Einstein A. Ann. Phys. 17, 549, 1905. [там же с. 108]
38. Einstein A. Ann. Phys. 19, 371, 1906. [там же с. 118.]
39. Einstein A. Zs. Elektrochem. 13, 41, 1907. [там же с. 149.]
40. Борн М. Физика в жизни моего поколения. Сборник статей. М., ИЛ,

1963, с. 361
41. Markoff A.A. Бюл. С.-Петерб. Акад. 5, 113, 1911
42. Nyquist H. Phys. Rev. 29, 4, 614, 1927
43. Einstein A. Naturwiss. 5, 737, 1917. [Эйнштейн А. Собр. науч. трудов, М., Наука т.IV, 1967, с. 36.]
44. Einstein A. Ann. Phys. 20, 199, 1906. [там же т.III, 1966, с. 128].
45. Einstein A. Ann. Phys.22, 180, 1907. [там же, с. 134]
46. Einstein A. Proc. 1-st Solvay Conf. Ed. P. Langevin, M. de Broglie. Paris. Gauthier-Villars, 1911, p. 407 [там же с.277]
47. Bohr N. Phil. Mag. 26, 1, 1913. [Бор Н. Избр. науч. труды, т. I, 1970, с. 81]
48. Einstein A. Ann. Phys. 17, 891, 1905. [Эйнштейн А. Собр. науч. трудов, М., Наука, т.I, 1965, с. 7.]
49. Einstein A. Phys. Zs. 10, 817, 1909. [там же, т. III, с. 181]
50. Einstein A. Mitt. Phys. Ges. Zurich. 18, 47, 1916. [там же с. 393.]
51. Einstein A. Sitzungsber. Acad. Wiss. Phys.- Math. Kl., 261, 1924. [там же, с. 481]
52. Einstein A. Там же 3, 1925; [там же, с. 489]
53. Einstein A. Sitzungsber. Acad. Wiss. 23, 18, 1925. [там же, с. 503]
54. de Broglie L. Compt. rend. Acad. Sci. 177, 507, 1923. [УФН, 93, 178, 1967]. Preface to his reedited 1924 PhD Thesis. Recherches sur la Therie des Quanta. Paris, Masson, 1963, p. 4
55. de Broglie L. Phil. Mag. 47, 278, 446, 1924. [Вариационные принципы механики, ред. Л.С. Полак. М., Физматгиз, 1959, с. 631]
56. Bose S.N. Zs. Phys. 26, 178, 1924. [Эйнштейн А. Собр. науч. трудов, М., Наука, т.III, 1966, с. 475.]
57. Schroedinger E. Ann. Phys. 79, 361, 1926. [Вариационные принципы механики, ред. Л.С. Полак. М., Физматгиз, 1959, с. 668]
58. Born M. Zs. Phys. 38, 803, 1926. [УФН, 122, 632, 1977]
59. Wigner E.P. Biogr. Mem. Nat. Acad.Sci. 40, 337, 1964
60. Szilard L. Zs. Phys. 32, 753, 1925
61. Рудой Ю.Г. УФН, 2002 (в печати)
62. Einsnein A. Verhandl. Dtsgh. Phys. Ges. 16, 820, 1914 [Эйнштейн А. Собр. науч. трудов. М., Наука, т. III, 1966, с. 328]
63. Mandelbrot B. IRE. Trans. Information Theory. IT-2, 190, 1956
64. Mandelbrot B. J. Math. Phys. 5, 164, 1964
65. Tisza L., Quay P.M. Ann. Phys. 25, 48, 1963
66. Chandrasekhar S. Rev. Mod. Phys. 15, 1, 1943. [Чандрасекар Ш.

Стохастические проблемы в физике и астрономии. М., Гостехтеориздат, 1948]
67. Von Smoluchowski M. Ann. Phys. 21, 756, 1906. [Брауновское движение, ред. Б.И. Давыдов. М., ОНТИ, 1936, с. 133]
68. Ornstein L.S. Verst. Konikl. Acad. Amst. 26, 1005, 1917
69. Furth R. Zs. Phys. 2, 244, 1922; Фюрт Р. Примечания к статьям А. Эйнштейна. "Брауновское движение", ред. Б.И. Давыдов. М., ОНТИ, 1936, с. 87
70. Furth R. Zs. Phys. 81, 143, 1933
71. Kramers H.A. Physica. 7, 4, 284, 1940
72. Guth E. Adv. in Chem. Phys. 15, 363, 1969
73. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. М.-Л.,ОНТИ,1938 [Landau L., Lifshitz E. Statistical Physics. Oxford, Oxford Univer. Press, 1938]
74. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. Ч. I. 5-е изд., М., Физматлит, 2001
75. Munster A. Physica. 26, 1117, 1960; Nuovo Cimento. Suppl. 13, 1960; [Мюнстер А. Теория флуктуаций. "Термодинамика необратимых процессов", ред. Д.Н. Зубарев. М., ИЛ, 1962, с. 36]; Statistical Thermodynamics. V. 1, 2-nd ed. Berlin, Springer Ver. 1969
76. Kittel C. Phys. Today. 41, 5, 93, 1988
77. Mandelbrot B. Phys. Today. 42, 1, 71, 1989
78. Зубарев Д.Н. Неравновесная статистическая термодинамика. М., Наука, 1971
79. Mazo R.M. Physica 25, 57, 1959
80. Heisenberg W. Der Teil und das Ganze. Munchen, R. Piper, 1969 [Гейзенберг В. Физика и философия. Часть и целое. М., Наука, 1989, с. 227]
81. Квасников И.А. Термодинамика и статистическая физика. Теория неравновесных процессов. М., изд.-во МГУ, 1987
82. Боголюбов Н.Н., Логунов А.А., Оксак А.И., Тодоров И.Т. Общие принципы квантовой теории поля. М., Наука, 1987
83. Прохоров Ю.В., Розанов Ю.А Теория вероятностей. 3-е изд.М.:Наука,1987
84. Суханов А Д ТМФ, 125, 2, 221, 2000; ЭЧАЯ, 32, 5, 1177, 2001
85. Nelson E. Phys.Rev. 150, 1079, 1966; Dynamical Theories of Brownian motion. Princeton. Univ Press, Princeton, 1967
86. Wiener N. J. Math. Phys. 2, 3, 131, 1923

87. Rosenfeld L Proc. Int. E. Fermi School of Physics (Varenna, 1960). Ed. Caldirola P N.Y., Academic Press, 14, 1, 1962
88. Lindhard J Proc N Bohr Centenary Symposium (Copenhagen 1985) Ed J de Boer E Dal O Ulfleck Amsterdam North-Holland 1986 p 99
89. Golin S J Math Phys 26 2781 1985
90. Lavenda B Int. J. Theor. Phys. 26, 1069, (1987); Statistical Physics: a Probabilistic Approach.N.Y., Willey and Sons, 1991[Лавенда Б Статистическая физика: вероятностный подход.М.: Мир, 1999]
91. Schlogl F J Phys. Chem. Solids, 49, 679, (1988)
92. Uffink J, van Lith J Found. Phys. 28, 323, (1998)
93. Лафлин Р.Б. УФН, 170, 292, 2000; Штермер Х. УФН, 170, 304, 2000
94. Фролов В П Гравитация, ускорение, кванты.М.: Знание, 1988
95. Frolov V.P. hep-th/9412211
96. Bekenstein JD gr-qc / 9710076
97. Киржниц Д А Соросовский образовательный журнал 6, с. 84 (1997)
98. Wald R.M.gr-qc/9704008
99. Wald R.M. gr-qc/9901033 v.1
100. Новиков И.Д., Фролов В.П. УФН, 171, с. 307 (2001)
101. Башкиров А.Г., Суханов А.Д. ТМФ, 123, 1, 107, 2000; Bashkirov A.G., Sukhanov A.D. Thermodynamics of coherent states and black holes entropy. Proc. Int. School and Workshop "Non extensive Thermodynamics and Physical Applications"(Cagliari, 2001) (in press)
102. Einstein A. Out of my later years.N Y,Tudor, 1950 p. 54
103. Sukhanov A.D. On the global interrelation between quantum dynamics and thermodynamics. Proc. 11-th Int. Conf. "Problems of quantum field theory"(Dubna, 1998), ed. B.M. Barbashov, A.V. Efremov, G.V. Efimov . Dubna, JINR, 1999, p. 232
104. Суханов А.Д. К столетию неклассической физики. Труды Межд конф "100 лет квантовой теории История физика философия"Ред ЕА Мамчур М ИФРАН 2001 (в печати)