

УДК 536.1

СТАТИСТИКО-ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ИДЕИ
ЭЙНШТЕЙНА В СОВРЕМЕННОЙ ФИЗИЧЕСКОЙ
КАРТИНЕ МИРА
(К 100-ЛЕТИЮ РАННИХ РАБОТ ЭЙНШТЕЙНА)*

*А. Д. Суханов***

Объединенный институт ядерных исследований, Дубна

ВВЕДЕНИЕ. ПЕРЕЧИТЫВАЯ ЭЙНШТЕЙНА. . .	1282
ЗАРОЖДЕНИЕ СТАТИСТИЧЕСКИХ ПРЕДСТАВЛЕНИЙ: ОТ МЕХАНИКИ К ТЕРМОДИНАМИКЕ	1286
ФОРМИРОВАНИЕ ОСНОВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ СТАТИСТИ- ЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ	1299
РАСПРОСТРАНЕНИЕ СТАТИСТИКО-ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ИДЕЙ НА ДРУГИЕ СТАТИСТИЧЕСКИЕ ТЕОРИИ	1315
ЗАКЛЮЧЕНИЕ. ТРАДИЦИИ ЭЙНШТЕЙНА В УНИВЕРСАЛЬ- НОМ ОПИСАНИИ ПРИРОДЫ	1333
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	1338

*Расширенный вариант доклада на семинаре Лаборатории теоретической физики им. Н. Н. Боголюбова ОИЯИ, посвященном памяти А. Эйнштейна (Дубна, март 2004 г.).

**E-mail: ogol@oldi.ru

УДК 536.1

СТАТИСТИКО-ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ИДЕИ
ЭЙНШТЕЙНА В СОВРЕМЕННОЙ ФИЗИЧЕСКОЙ
КАРТИНЕ МИРА
(К 100-ЛЕТИЮ РАННИХ РАБОТ ЭЙНШТЕЙНА)*

*А. Д. Суханов***

Объединенный институт ядерных исследований, Дубна

Сформулирован современный подход к оценке термодинамического наследия Эйнштейна. Показано, что в совокупности работ по термодинамике 1903–1922 гг. самого Эйнштейна и его ближайших последователей высказаны основные идеи современной статистической термодинамики, существенно обобщающей классическую термодинамику Клаузиуса–Гиббса. Продемонстрировано, что выдающиеся результаты Эйнштейна в теории броуновского движения, квантовых теориях излучения, кристалла и идеального одноатомного газа во многом являются воплощением его статистико-термодинамических идей, отражающих важнейшую роль флуктуаций и их коррелирующий в широком круге физических проблем и необходимость одновременного учета флуктуаций квантового и теплового типа. Высказано предположение, что подход Эйнштейна к описанию природы, основанный на синтезе статистико-термодинамических, квантово-полевых и геометрических представлений, является наиболее перспективным для построения целостной физической картины мира, включающей классические и неклассические теории физики как на микро-, так и на макроуровнях.

A modern approach to the evaluation of Einstein's thermodynamic legacy is formulated. It is shown that the main ideas of modern statistical thermodynamics were clearly spoken out in the set of papers on thermodynamics written during 1903–1922 by Einstein himself and his nearest followers. This theory significantly develops on classical Klausius'–Gibbs' thermodynamics. It is demonstrated that Einstein's outstanding results in the theory of Brownian motion, quantum theories of the radiation, the crystal and the ideal one-atomic gas in many respects are embodiment of his statistical-thermodynamics ideas, showing the most important role of fluctuations and their correlations in a broad field of physical problems and the necessity in a simultaneous consideration of quantum and thermal fluctuations. A suggestion is put forward that Einstein's approach to the description of Nature based on synthesis of statistical-thermodynamics, quantum-fields and geometrical representations is the most promising for the creation of a holistic physical picture of the world including classical and nonclassical theories of physics both on the micro- and on the macro-levels.

*Расширенный вариант доклада на семинаре Лаборатории теоретической физики им. Н. Н. Боголюбова ОИЯИ, посвященном памяти А. Эйнштейна (Дубна, март 2004 г.).

**E-mail: ogol@oldi.ru

Эйнштейна следует отнести, наряду с Гиббсом, к числу создателей ансамблево-теоретических основ статистической физики. В некоторых отношениях, особенно в исследовании флуктуаций, ранние работы Эйнштейна идут гораздо дальше результатов Больцмана и Гиббса [1].

Дж. Мехра

Я подозреваю, что все выдающиеся проблемы в физике, включая квантовую гравитацию, по сути связаны именно с такими коллективными явлениями, которые нельзя вывести из свойств составляющих систему частей [2].

Р. Б. Лафлин

1. ВВЕДЕНИЕ. ПЕРЕЧИТЫВАЯ ЭЙНШТЕЙНА...

Приближается полоса столетних годовщин выдающихся открытий Эйнштейна. Его научный почерк отличался резко выраженной индивидуальностью, которая проявилась, прежде всего, в том, что он всегда отдавал предпочтение самым универсальным системам взглядов на Природу. Ему импонировали «теории принципа», исходящие из «эмпирически наблюдаемых общих характеристик явлений». С его точки зрения, это были геометрия и термодинамика в самом широком смысле слова (напомним в этой связи, что, по Эйнштейну, «физика = геометрия + опыт»). Концепции геометрии привлекли его возможностью инвариантного описания природы без конкретизации какой-либо системы координат. Они нашли воплощение в его работах по СТО, ОТО и единой теории поля, которые выходят за рамки нашего анализа.

В свою очередь, концепции термодинамики он также ценил за универсальность, ибо они не были привязаны к частным физическим моделям. Для развития и применения термодинамики не были нужны предположения о «гипотетических структурных составляющих», а необходимы были лишь самые общие представления о взаимоотношении материального объекта и его окружения — системы и термостата. Они позволяли, опираясь только на феноменологически введенные начала, «построить картину сложных явлений, исходя из некоторых относительно простых предположений» [3].

Основная идея, вдохновлявшая его на протяжении всей жизни, — «найти те общие элементарные законы, из которых путем чистой дедукции можно получить картину мира» [4], и он пытался реализовать ее наиболее универсальными путями — через геометрию и термодинамику. С этой точки зрения причину приверженности Эйнштейна наиболее универсальным взглядам на

Природу понять нетрудно. Как писал он в конце жизни, «... 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» [5].

Приходится констатировать, что известные исследователи творчества Эйнштейна указанием на эти его особенности до сих пор только и ограничивались [1, 6–10]. Хотя это и выглядит несколько странно, но при этом они почти полностью игнорировали фундаментальный вклад Эйнштейна в развитие самой термодинамики. В лучшем случае отмечался лишь тот факт, что свои главные результаты в области квантовой теории он получал «в термодинамической оболочке». Самое интересное состоит в том, что сторонники подобной позиции в качестве чуть ли не основного аргумента использовали критическую оценку самого Эйнштейна [11] двух его ранних работ [15, 16] по механическому обоснованию термодинамики. Однако эта оценка сама нуждается в дополнительном анализе, к которому мы вернемся ниже.

На самом деле, термодинамика никогда не была для него какой-то застывшей наукой. В частности, в цитированной выше реплике речь идет о ее надежности только «в рамках применимости ее основных понятий». Сами же эти понятия могли быть модифицированы, что и начал делать Эйнштейн сто лет назад. Впоследствии он вспоминал: «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)» [14].

Исходная позиция нашего подхода к оценке термодинамического наследия Эйнштейна такова. В упомянутых выше весьма основательных исследованиях достижения Эйнштейна в области термодинамики оценивались преимущественно с позиции физики той эпохи, когда ее приоритетными направлениями считались создание теории относительности и развитие квантовой теории. На этом фоне термодинамика сама по себе считалась сложившейся областью знаний и исследования по ее проблематике не считались актуальными. Однако времена проходят и акценты в науке часто смещаются. Сегодня вновь остро ощущается потребность в обосновании новых экспериментальных данных и в поиске для этого связующих начал между внешне разрозненными физическими теориями. Все это возрождает интерес к тем разделам физики, которые прежде казались периферийными. Среди них одно из важнейших мест занимает термодинамика, о чем свидетельствует возросшее число публикаций глубоко теоретического характера.

Перечитывая заново Эйнштейна под этим углом зрения, можно открыть в его текстах многое из того, что долгое время оставалось вне поля зрения его современников и исследователей его творчества. Обращает на себя внимание его периодические обращения к термодинамике и распространению своих собственных идей в этой области в работах 1905–1914 гг., т. е. в те годы, когда, казалось, он был сосредоточен исключительно на ОТО и квантовой теории излучения. В череду его научных публикаций этого периода время от времени появлялись работы, содержание которых было тесно связано с развитием термодинамики самой по себе. Напрашивается вывод, что, по существу, он никогда не изменял своему первому увлечению, возникшему в 1902–1904 гг., когда он опубликовал свои первые работы по термодинамике [16, 17]. Но, продолжая вынашивать глубокие идеи в этой области, он, по-видимому, не рассчитывал на слишком сильный резонанс в среде своих коллег. Можно предположить даже, что именно поэтому в его работах этого направления содержались, как правило, не отполированные до блеска законченные формулировки, а в известном смысле только их наброски.

В этих условиях, по нашему мнению, задача состоит в том, чтобы извлечь из этих работ щедро разбросанные мысли великого ученого, представляющие интерес не только для истории, но и для потомков, и одновременно раскрыть эволюцию его идей. Следуя Эйнштейну, «нужно так реконструировать способ изложения (истории науки), чтобы показать процесс мышления, приведший к открытию» [18].

С этой точки зрения существующая традиция оценивать термодинамическое наследие Эйнштейна только по первым пяти опубликованным им работам [12, 13, 15–17] сегодня не может быть поддержана. Чтобы оценить всю новизну статистико-термодинамических идей Эйнштейна, по нашему мнению, необходимо исследовать их развитие в более поздних публикациях Эйнштейна и его ближайших последователей, выполненных в первой трети двадцатого века. Это позволит показать, что изучение термодинамики Эйнштейна, в широком смысле слова, по-новому освещает еще одну важнейшую грань его творческого наследия. Оно может служить источником научного вдохновения и в наши дни, позволяя добиваться адекватного описания природы в области экстремальных температур и размеров материальных объектов и приблизиться к реализации идеала физики — построению целостной физической картины мира.

Несколько слов об используемой ниже терминологии. Говоря о статистико-термодинамических взглядах Эйнштейна, мы имеем в виду совокупность его фундаментальных идей, нашедших воплощение в нескольких статистических теориях, обеспечивающих стохастическое описание природы либо на микро-, либо на макроуровнях. По этому поводу М. Борн, вопреки поздним высказываниям самого Эйнштейна, в статье (1949 г.) с характерным названием «Статистические теории Эйнштейна» писал: «Эйнштейн видел яснее,

чем кто-либо до него, статистическую основу законов физики. . . Создается впечатление, что для него вероятностные законы являются центральными и наиболее важными в сравнении с другими законами» [6]. Вместе с тем среди статистических теорий, развивавшихся Эйнштейном, центральное место, по нашему мнению, принадлежит собственно статистической термодинамике, идеи которой затем нашли воплощение как в его теории броуновского движения и обобщенной теории диффузии, так и в квантовых теориях излучения, кристалла и идеального одноатомного газа.

Статистической термодинамикой Эйнштейна мы будем называть его самостоятельную статистическую теорию, обеспечивающую фундаментальное, первичное описание природы на макроуровне, которое отлично от стандартного описания в рамках статистической механики. Процессу формирования основных элементов этой теории, не получившему до сих пор адекватного отражения в литературе, и посвящена, главным образом, эта статья. Поскольку другие его статистические теории концептуально близки к статистической термодинамике, вслед за Борном мы их также относим к термодинамическому наследию Эйнштейна и потому в кратком виде включаем в наш анализ.

Хотелось бы отметить, что первоначальным импульсом к анализу своеобразия статистической термодинамики Эйнштейна и других его статистических теорий для автора послужила дискуссия с Б. В. Медведевым (август 1996 г.), о чем я вспоминаю с благодарностью. Сам замысел данного обзора возник под влиянием плодотворной беседы с В. Л. Гинзбургом (декабрь 2000 г.). Мне также представилась возможность обсудить тезисы его предварительного варианта с Р. Б. Лафлиным (июнь 2003 г.), в основном поддержавшим позицию автора.

Дальнейшее изложение построено следующим образом. В разд. 2 вновь проанализированы работы трилогии [15–17] с акцентом на выявление генезиса тех новых идей, что принципиально отличают статистическую термодинамику Эйнштейна от статистической механики Гиббса и основанной на ней классической термодинамики. Основные элементы статистической термодинамики, хотя и не были изложены систематически им самим, можно извлечь как из его собственных более поздних работ [19–22], так и из работ его ближайших последователей [23–26], что и сделано впервые в научной литературе в разд. 3.

Раздел 4 содержит анализ распространения Эйнштейном и другими авторами статистико-термодинамических идей на другие статистические теории. В заключении (разд. 5) кратко излагается современный взгляд на термодинамику Эйнштейна в широком смысле слова, включающую разные статистические теории, и аргументируется утверждение об эффективности универсального подхода Эйнштейна к описанию Природы, направленного на формирование целостной физической картины мира.

2. ЗАРОЖДЕНИЕ СТАТИСТИЧЕСКИХ ПРЕДСТАВЛЕНИЙ: ОТ МЕХАНИКИ К ТЕРМОДИНАМИКЕ

2.1. «Кинетическая теория теплового равновесия и второго начала термодинамики» (июнь 1902 г.) * [15]. По поводу пяти ранних работ Эйнштейна 1900–1904 гг. в научной литературе имеются различные суждения, среди которых наиболее часто встречаются следующие:

— все эти работы являются ученическими и потому не имеют существенного значения;

— в трех последних из них [15–17] содержится версия статистической механики, сформулированная независимо от Гиббса, но гораздо менее разработанная и потому представляющая лишь исторический интерес [6–10];

— исходные идеи работ [15–17], хотя и относятся к статистической механике, но при этом явно выходят за рамки соответствующих идей Больцмана и Гиббса [1].

Проведенный нами анализ показал, что первые две работы Эйнштейна, действительно, стоят особняком по отношению к последующим, ибо в них высказываются идеи, не получившие затем продолжения. Это статьи «Следствия из явлений капиллярности» (декабрь 1900 г.) [12] и «О термодинамической теории разности потенциалов между металлами и полностью диссоциированными растворами их солей и об электрическом методе исследования молекулярных сил» (апрель 1902 г.) [13].

Что же касается трех последующих работ [15–17], то они, по существу, представляют собой целостную трилогию, основные идеи которой были вынесены Эйнштейном в течение полутора лет после окончания политехникума в Цюрихе в июле 1900 г. Вопреки тому, что вошедшие в трилогию статьи обычно принято относить [1, 6–10] к работам по статистической механике, выполненным якобы исключительно в духе подхода Гиббса, сегодня есть все основания для переоценки этих работ и термодинамического наследия Эйнштейна в целом. По существу, в работах этой трилогии мы встречаемся с зарождением новой версии термодинамики — статистической термодинамики, качественно отличающейся от термодинамики Клаузиуса–Гиббса. Более того, начиная с этого времени можно проследить эволюцию термодинамических взглядов Эйнштейна, нашедших воплощение в нескольких его статистических теориях.

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 по этой теме были из-

* В круглых скобках здесь и далее указывается время направления работы в печать.

вестны только работы Максвелла и Больцмана по кинетической теории газов и Планка по тепловому излучению.

Аналогичная проблема составляет содержание знаменитой монографии Дж. Гиббса [27], 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 [28] вышло в свет лишь в 1905 г.). Общеизвестно (см., например, [6]), 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 — 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 установили Пайс [9] и Мехра [1], 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. Прискорбно, что косность профессуры этого университета помешала 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 они дают яркий пример стилистического различия между работами по математической и теоретической физике.

Книга Гиббса — 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, как это следует из его переписки, данная книга — завершение многолетней работы, апофеоз, венчающий усилия по механическому обоснованию классической термодинамики. В то же время для Эйнштейна его статья — только первый шаг на пути применения теории вероятностей к описанию природы. Примеры последнего он блестяще продемонстрировал как в двух последующих частях трилогии, так и в более поздних публикациях.

По нашему мнению, здесь уместно слегка коснуться и проблемы приоритета, которая, безусловно, никогда не заботила самого Эйнштейна. По этому поводу Мехра [1], в частности, писал: «Эйнштейна... наряду с Гиббсом следует отнести к числу создателей ансамблево-теоретических основ статистической физики». Поэтому имеются достаточно веские основания для того, чтобы создание статистической механики и механическое обоснование классической 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 фазовом пространстве, 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 пути для дальнейших обобщений.

Далее, Гиббс был занят, главным образом, обоснованием известных законов классической 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 суммы их кинетических и потенциальных энергий по отдельности, а вовсе не энергия системы в целом как таковая.

Эйнштейна фактически интересовало не только обоснование классической термодинамики самой по себе, но и возможность 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 сумм кинетических и потенциальных энергий уже не появляется. Это обстоятельство позволяет предполагать, что наши результаты имеют более общее значение, чем использованные механические представления, тем более, что выражение для температуры $T^{-1} = \delta S / \delta \mathcal{E}$ обладает таким же свойством». Это предположение он начал реализовывать уже во второй части трилогии.

2.2. «Теория основ термодинамики» (январь 1903 г.) [16]. Приступая к анализу этой работы, нельзя не отметить, что само ее название претендует на чрезвычайную общность. Эйнштейн начинает с того, что ставит вопрос о том, «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 вводится универсальное вероятностное описание природы, применимое как на микро-, так и на макроуровнях.

Необходимо понять причины недооценки фундаментального характера работы [16] на протяжении всех прошедших лет. По нашему мнению, к числу важнейших из них можно было бы отнести следующие. Прежде всего, это господствующая со времен Ньютона концепция редуccionизма, т. е. убежденность большинства физиков в принципиальной выводимости полного макро-

описания природы из ее микроописания. Она окончательно утвердилась в общественном сознании после экспериментального подтверждения в 1908 г. (кстати, на основе теории броуновского движения Эйнштейна) существования атомов и молекул (Перрен, [29]). Из этой концепции непосредственно следовало, что вероятностное (стохастическое) описание природы на микроуровне (в фазовом пространстве) должно полностью определять ее макроописание.

С этой точки зрения проблема, казалось, была исчерпана созданием статистической механики, традиционно ассоциируемой, в первую очередь, с именем Гиббса. В этих условиях многие исследователи, признавая независимый вклад Эйнштейна в эту науку, не только не сопоставляли все его результаты с результатами Гиббса, но и не замечали эволюции позиции самого Эйнштейна, о которой можно было судить по работам 1903–1904 гг. Дело порой доходило до курьезов. Авторы работ [10, 1] обратили внимание на то, что его статьи [16] и [15] очень похожи и по объему, и по структуре, и по стилю изложения, и по набору формул и т. п. Из этого факта ими был сделан вывод о том, что работа [16] — это простое повторение работы [15], также выполненное в рамках статистической механики.

Между тем сразу возникает вопрос: зачем же Эйнштейну, известному своей лаконичностью и отсутствием склонности к графомании, потребовалось всего через полгода дублировать свою работу, а редакции одного и того же уважаемого научного журнала ее повторно публиковать? Внимательное прочтение этих работ позволяет найти убедительный ответ: на самом деле, это две существенно разные работы. В них одно и то же вероятностное описание системы, находящейся в термостате, применяется в одном случае только на микроуровне [15], а в другом — впервые в истории физики — в универсальной форме, применимой в принципе и на микро-, и на макроуровнях [16].

В статье [16] Эйнштейн писал: «В работе [15] я показал, что законы температурного равновесия и понятие энтропии можно вывести в рамках кинетической теории теплоты. . . Естественно возникает вопрос, действительно ли необходима кинетическая теория для вывода этого фундаментального положения термодинамики или для этого. . . достаточно предположений более общего характера. То, что последнее действительно справедливо, и то, каким способом можно придти к цели, будет показано в настоящей статье». Заметим, что идеи этого качественно нового подхода Эйнштейна к построению термодинамики (макроописание) без явной связи с механикой (микроописание) сразу были восприняты наиболее прозорливыми учеными (Лоренц [30], Планк [31], Фок, Крылов [32]) и всегда находили у них отклик.

Несмотря на это до недавнего времени многие физики разделяли уверенность в том, что каноническое распределение вида

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

которое ныне принято выводить из условия максимума энтропии [33], всегда представляет собой распределение Гиббса в фазовом пространстве. Здесь β — модуль распределения, $d\Gamma$ — элемент фазового объема, $\mathcal{E} = \mathcal{E}(p_i, q_i)$ — энергия системы, рассматриваемая как случайная функция микропараметров p_i, q_i . Поэтому тот факт, что Эйнштейн вывел распределение подобного типа в универсальной форме, оставался долгие годы многими неосозанным.

Между тем, как было показано в 40–50 гг. XX в. в работах Хинчина [34] и Джейнса [35], фундаментальное понятие энтропии, достигающей максимума в состоянии с фиксированной средней энергией системы \mathcal{E} , может быть введено во многих пространствах состояний. Соответствующее распределение вероятностей при этом, как правило, также имеет экспоненциальную форму

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

где \mathcal{E} может быть функцией либо микропараметров p_i, q_i , либо макропараметров T, V, \dots . Поэтому следует обратить внимание на то, что в подходе Гиббса оно соответствует равновесному распределению только на микроуровне, тогда как в подходе Эйнштейна оно приобретает универсальную форму равновесного распределения, справедливого и на макро-, и на микроуровнях.

Но с принципиальной точки зрения дело даже не в этом. Функция $\Omega(\mathcal{E}) = \frac{d\Gamma}{d\mathcal{E}}$ может быть введена и в теории Гиббса, но является при этом вспомогательной величиной. В то же время аналогичная функция $\Omega(\mathcal{E})$ в подходе Эйнштейна играет фундаментальную роль. При макроописании она, вообще говоря, определяется независимыми макропараметрами типа температуры, объема и т. п. и может быть либо введена из модельных соображений, либо непосредственно найдена из опыта. В общем случае ее принято называть «структурной функцией», ибо именно она определяет особенности структуры любого пространства состояний (в частности, степень их вырождения и т. п.). Только для замкнутой системы она совпадает со статистическим весом макросостояния, первоначально введенным Больцманом.

Обращаясь к обсуждению данной работы Эйнштейна, необходимо, прежде всего, как главное достижение выделить его интерпретацию вероятности макросостояния. Автор определяет ее как предел отношения промежутка времени, в течение которого система находится в этом состоянии, к полному времени наблюдения при неограниченном возрастании последнего. Конечно, нельзя отрицать, что подобная интерпретация при микроописании предлагалась еще Больцманом, но Эйнштейн развил ее совершенно самостоятельно и непосредственно для макроописания. Более того, он всегда предпочитал ее другой интерпретации той же вероятности, также принадлежащей Больцману и связанной с подсчетом числа «комплексий» в фазовом пространстве, поскольку в рамках макроописания последняя интерпретация вообще невозможна.

Заметим, что впоследствии принципиальное различие этих двух интерпретаций вероятности в научной литературе часто смазывалось, чем искажалась позиция Эйнштейна. Между тем еще на I Сольвеевском конгрессе в 1911 г. Лоренц [36] отмечал, что подход Эйнштейна в этом вопросе отличается от подхода Гиббса и Больцмана, принятого в статистической механике. Разъясняя это отличие, Эйнштейн заметил: «Для моей точки зрения характерно, что используется временная вероятность состояния, определяемая чисто феноменологически. Это дает то преимущество, что в основу рассмотрения не требуется класть никакой определенной элементарной теории (например, статистической механики)» [37].

В статье [16], рассуждая феноменологически, Эйнштейн вводит понятия теплового равновесия, энтропии и абсолютной температуры. Соответствующие формулы внешне напоминают известные формулы статистической механики, но могут быть определены и совсем в другом пространстве — пространстве макросостояний. Более того, автор считает возможным пользоваться одновременно статистическим описанием и в макро-, и в микропространствах, что сегодня может оказаться особенно существенным для дальнейшего обобщения термодинамики на открытые микросистемы. В частности, когда Эйнштейну потребовалось уточнить смысл абсолютной температуры, он рассмотрел тепловой контакт произвольной системы, состояния которой заданы в макропространстве, и сосуда с идеальным газом, состояния которого определены в фазовом пространстве.

Подводя итоги, следует еще раз подчеркнуть, что многие современники и историки творчества Эйнштейна недооценили фундаментальное значение его работы 1903 г. [16], трактуя ее как еще одну попытку установления механических основ классической термодинамики, мало чем отличавшуюся от его же работы 1902 г. [15] или книги Гиббса [27]. На самом деле, именно с января 1903 г. следовало бы вести отсчет развития статистической термодинамики как новой самостоятельной статистической теории, лишь косвенно связанной со статистической механикой.

Свойственное статистической термодинамике вероятностное описание на макроуровне потребовало обобщения ряда понятий. В частности, флуктуации экстенсивных динамических величин формально имеют место и у Гиббса [27]. Однако, будучи пропорциональными $\sim N^{-1/2}$, соответствующие относительные флуктуации оказываются весьма малыми. Поэтому Гиббс, как, впрочем, и Больцман, не относились к ним всерьез, и упоминания о них носили в их трудах скорее ритуальный характер. Весьма существенно, что понятие флуктуаций у них не было универсальным, будучи жестко связанным с микроописанием модельной системы из N частиц.

Как справедливо отмечал Мехра [1], именно в этом вопросе теория Эйнштейна, изложенная в работах [16, 17], намного превзошла то, что было ранее достигнуто и Больцманом, и Гиббсом. У Эйнштейна флуктуации тер-

динамических величин (и экстенсивных, и интенсивных) независимо от их масштаба, являясь универсальными понятиями, приобретают самостоятельный статус и, по существу, определяют облик нового раздела статистической физики. Последнее он успешно продемонстрировал уже в третьей части своей трилогии.

2.3. «К общей молекулярной теории теплоты» (март 1904 г.) [17]. Если в работе [16] внимание Эйнштейна было сосредоточено на универсальном обосновании законов классической термодинамики, не зависящем от выбора микро- или макроописания, то в данном случае приоритет макроописания становится явным. Сам автор рассматривает заключительную часть трилогии в качестве существенного дополнения к предыдущей работе об основах термодинамики. В ней не используются какие-либо модельные представления о системе (например, системе из молекул). Поэтому использованный им термин «общая молекулярная теория теплоты» естественно трактовать как общую статистическую теорию в макропространстве, не базирующуюся на какой-либо динамике в микропространстве. Опираясь на результаты предыдущей работы, Эйнштейн получил выражение для энтропии изолированной системы

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

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

Следующее важнейшее утверждение, также своевременно недооцененное, показывает всю глубину взглядов Эйнштейна и отличие его статистической термодинамики от статистической механики: «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 между классической термодинамикой, обоснованной в рамках статистической механики только в термодинамическом пределе, да и то не полностью, ибо температура как макропараметр не имеет прообраза на микроуровне, и статистической термодинамикой Эйнштейна, основанной на вероятностном (стохастическом) описании непосредственно на макроуровне, 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 приведенная выше цитата свидетельствует о том, что Эйнштейн впервые в истории физики пришел к выводу о необходимости обобщения нулевого начала термодинамики, хотя, конечно, сам термин «нулевое начало» тогда еще не существовал. 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 фактически предложил исходить из того, что $T \neq T_0$. В общем случае

$$T_0 - \Delta T \leq T \leq T_0 + \Delta T, \quad (4)$$

так что идея флуктуации температуры системы ΔT с этого момента входит в научный оборот.

Правда, Эйнштейн в работе [17] не приводит явного выражения для самой величины ΔT , ограничившись вычислением флуктуации энергии $\Delta \mathcal{E}$. По-видимому, он просто пока не предполагал возможности прямого экспериментального обнаружения флуктуаций температуры, а в рассматриваемых им примерах при $V = \text{const}$ среднеквадратичные отклонения ΔT и $\Delta \mathcal{E}$ были пропорциональны друг другу. Тем не менее, начиная с этого момента, во всех своих формулах он различает температуру системы T и температуру термостата T_0 , резонно считая, что последняя не флуктурует.

Еще один существенно новый момент, подчеркнутый Эйнштейном, связан с определением и выяснением физического смысла постоянной Больцмана k_B . Как известно, сам Больцман эту постоянную явно не вводил, говоря только о пропорциональности энтропии и логарифма «термодинамической вероятности макросостояния» (его статистического веса). Не использовал ее и Гиббс. Первым, кто оценил фундаментальную роль постоянной Больцмана, был Планк [38]. Анализируя законы теплового излучения, он ввел обе знаменитые константы — \hbar и k_B — как вполне равноправные фундаментальные и универсальные характеристики. (Кстати, около 20 лет обе они назывались постоянными Планка [39].) 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, что и было реально сделано Перреном [29] и др. В связи с этим в глазах широкой общественности задача как бы перевернулась, и определение постоянной Больцмана стало ассоциироваться именно с

формулой

$$k_B = \frac{R}{N_A} = 1,38 \cdot 10^{16} \text{ эрг/К}, \quad (5)$$

применимой фактически только для модели идеального газа. Вследствие этого, вопреки Планку и Эйнштейну, на многие годы в физике установилась определенная традиция. Согласно ей постоянная Больцмана рассматривается только как переводной коэффициент между единицами измерения энергии и температуры, который вообще можно положить равным единице.

Конечно, в технических целях для упрощения записи это вполне допустимо. Однако с принципиальной точки зрения подобная трактовка весьма сомнительна. Ведь энергия относится к экстенсивным, а температура — к интенсивным макропараметрам, так что сведение одного к другому не имеет сколько-нибудь разумного оправдания. Как заметил Гегель [40] еще в 1813 г., единицы измерения температуры (градусы) в отличие от единиц измерения энергии имеют смысл порядковых, а не количественных числительных. Это подтверждается тем, что, как хорошо известно, энергозатраты при нагревании реального объекта на один градус (вследствие зависимости теплоемкости от температуры) совершенно различны в разных участках общепринятой равномерной температурной шкалы.

Сам Эйнштейн, вслед за Планком, говорил о том, что постоянная Больцмана имеет «... смысл универсальной постоянной, играющей важную роль в общей молекулярной теории теплоты» (т. е. в статистической термодинамике в целом). Косвенным подтверждением данного тезиса в те годы мог служить тот факт, что газовая постоянная R согласно закону Дюлонга–Пти определяла и теплоемкость кристаллов, т. е. объектов, внешне весьма далеких от идеального газа. Но для Эйнштейна этого аргумента было недостаточно. Его абсолютно не удовлетворяло то обстоятельство, что вычисление этой величины согласно (5) не было полностью универсальным, ибо оно было слишком тесно связано с конкретной физической системой и ее микроописанием в рамках статистической механики. Заметим, кстати, что оно совершенно непригодно для систем с переменным числом частиц (или квазичастиц) и тем самым для теплового излучения.

В анализируемой работе 1904 г. Эйнштейн дал универсальное, не связанное с каким-либо микроописанием или выбором конкретной модели, определение постоянной Больцмана. При этом он исходил из своего распределения (2), выбрав в нем в качестве \mathcal{E} энергию произвольной системы в тепловом равновесии как случайный макропараметр. Тогда ее средняя энергия $\langle \mathcal{E} \rangle$ (при $V = \text{const}$) вычисляется по формуле

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

а дисперсия энергии $\sigma_{\mathcal{E}}^2$ — по формуле

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

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.

Решающий шаг был сделан Эйнштейном, когда он, последовательно развивая статистическую термодинамику в макропространстве, применил формулу (7a) в обратную сторону. Иными словами, он использовал ее вовсе не для нахождения флуктуаций энергии по известной из частной модели идеального газа постоянной k_B . Наоборот, введя для модуля распределения обозначение $\beta \equiv 1/k_B T_0$ и учитывая формулу (7a), он дал универсальное, применимое к любому объекту определение постоянной k_B через известные из опыта макропараметры — температуру термостата T_0 , теплоемкость при постоянном объеме $C_V = \left. \frac{\partial\langle\mathcal{E}\rangle}{\partial T} \right|_V$ и дисперсию энергии $(\Delta\mathcal{E})^2$ (при $V = \text{const}$):

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

При этом Эйнштейн подчеркивал, что «... 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».

К обсуждению формулы (8) мы еще вернемся, но позиция Эйнштейна в отношении универсальности постоянной Больцмана и ее роли как фундаментальной характеристики неконтролируемого теплового воздействия (меры тепловой устойчивости) не вызывает сомнений. К сожалению, в современной литературе важнейшая формула Эйнштейна (8) не всегда оценивается по достоинству. С этой точки зрения скорее прав Мехра [1], предложивший впредь именовать постоянную k_B постоянной Больцмана–Планка–Эйнштейна.

Обратимся теперь к анализу исходной формулы (7a) для дисперсии энергии системы. С учетом формулы (8) она принимает вид

$$(\Delta\mathcal{E})^2 = k_B C_V T_0^2. \quad (7b)$$

Обычно замечают (см., например, [9]), что аналогичная формула, как и формула (6), есть и в книге Гиббса. В этом, конечно, нет ничего удивитель-

ного, ибо эти формулы следуют из одного и того же по форме — либо (2), либо (1) — экспоненциального распределения с одинаковым модулем β .

Однако физическая интерпретация и область применимости формулы (7б) в теориях Гиббса и Эйнштейна оказываются различными. Дело в том, что выражение в ее правой части зависит от температуры термостата T_0 , т. е. от формальной характеристики — модуля некоего математического распределения. Измеримой на опыте величиной является вовсе не T_0 , а средняя температура системы T , которая в условиях теплового равновесия совпадает с температурой термостата. Это и позволяет в случаях, когда флуктуации температуры системы малы, заменить точную формулу (7б) на приближенную формулу

$$(\Delta\mathcal{E})^2 \approx k_B C_V T^2, \quad (7в)$$

где в правую часть входят только непосредственно измеряемые на опыте величины. Именно эта формула фактически применяется без каких-либо ограничений при вычислениях дисперсии энергии системы в рамках статистической механики Гиббса, в которой $T \equiv T_0$.

Если же исходно опираться на обобщенное нулевое начало (4), предложенное Эйнштейном, то область применимости формулы (7в) оказывается ограниченной требованием $\Delta T \ll T_0$. Как сейчас будет показано, это означает, что она неприменима к достаточно малым системам или при достаточно низких температурах термостата.

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

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

где δT и δV — малые отклонения от средней температуры T_0 и объема V_0 соответственно.

Чтобы из формулы (9) получить выражение для дисперсии энергии системы, нужно сделать существенное предположение и впредь считать, что температура системы T и ее объем V являются случайными величинами. Тогда можно ввести дисперсии температуры, объема и энергии

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

по соответствующему распределению в пространстве макропараметров, конкретная форма которого в данный момент несущественна. В итоге для дисперсии энергии как термодинамической величины получается в общем случае выражение, впервые явно выписанное М. Лауэ в 1917 г. [25]:

$$(\Delta \mathcal{E})^2 = C_V^2 (\Delta T)^2 + \left\{ \left. \frac{\partial \langle \mathcal{E} \rangle}{\partial V} \right|_T \right\}^2 \{ \Delta V \}^2. \quad (11а)$$

Тем самым при $V = \text{const}$ формула для дисперсии энергии $(\Delta\mathcal{E})^2$ в рамках статистической термодинамики Эйнштейна принимает вид

$$(\Delta\mathcal{E})^2 = C_V^2 (\Delta T)^2, \quad (116)$$

справедливый в пределах применимости этой теории, т. е. при $\Delta T \leq T_0$, а не только для малых ΔT . Сравнение точных формул (7б) и (116) показывает, что дисперсия температуры в теории Эйнштейна определяется формулой

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

что и ограничивает размеры системы или допустимое значение температуры термостата. Тот факт, что явное выражение (12) для $(\Delta T)^2$ в работе [17] не приведено, можно объяснить только тем, что Эйнштейну для прагматических целей в тот момент было вполне достаточно формулы (7б) для $(\Delta\mathcal{E})^2$.

Таким образом, хотя математическая формула (7б) справедлива и в теории Гиббса, и в теории Эйнштейна, физически осмысленные формулы для дисперсии энергии (7в) и (116) имеют совершенно разные области применимости. Формула Гиббса (7в) применима только тогда, когда флуктуациями температуры можно пренебречь. В то же время формула Эйнштейна (116) справедлива во всей области применимости статистической термодинамики $\Delta T \leq T_0$.

Самое удивительное состоит в том, что допущение $T \neq T_0$ неявно подразумевается и в главе 14 книги Гиббса [27]. 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 $(\Delta T_0)^2 \rightarrow 0$ вследствие того, что $C_V \rightarrow \infty$. Если бы он применил аналогичную формулу и к системе с конечной теплоемкостью C_V , то до обобщения нулевого начала термодинамики в духе Эйнштейна ему бы остался только один шаг.

В конце своей статьи Эйнштейн продемонстрировал, насколько конструктивным может быть понятие флуктуаций макропараметров, которые Больцман и Гиббс считали несущественными. Прежде всего, он нашел возможность экспериментального определения постоянной Больцмана по универсальной формуле (8) через экспериментально измеряемую величину дисперсии энергии $(\Delta\mathcal{E})^2$. В качестве исследуемой системы он предложил рассмотреть равновесное тепловое излучение, в котором величина флуктуаций энергии, происходящих благодаря конструктивной интерференции, оказывается максимальной, если размеры полости, занятой этим излучением, будут близки к наибольшему значению длины волны возникающих стоячих волн.

Кроме того, желая остаться в пределах применимости термодинамики, в качестве критерия оптимального условия наблюдения флуктуаций энергии он предложил следующее соотношение:

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

Рассмотрев тепловое излучение в кубической полости с объемом V и используя закон Стефана–Больцмана $\langle \mathcal{E} \rangle = \sigma T^4 V$, он показал, что критерий (13) достигается при линейном размере полости $L = 0,4 T^{-1}$, определяющем длину соответствующей стоячей волны. Нетрудно видеть, что эта величина весьма близка к длине волны $\lambda_{\max} = 0,3 T^{-1}$, соответствующей по закону смещения Вина максимуму энергии в спектре теплового излучения. Отсюда Эйнштейн сделал вывод: «Согласие это при большой общности наших исходных предположений невозможно приписать случайности». Тем самым им было продемонстрировано, что идеи его «общей молекулярной теории теплоты» адекватны природе.

Нужно подчеркнуть, что в течение многих лет критерии, аналогичные (13), не привлекали особого внимания экспериментаторов, будучи, по-видимому, далекими от традиционных условий наблюдения макросистем. Поэтому, в частности, вопрос о наличии флуктуаций температуры системы был объектом ожесточенной дискуссии только теоретиков. Между тем эти критерии имеют глубокий физический смысл, обозначая границу применимости фундаментальных понятий статистической термодинамики. Недавно [41] к подобному критерию обратились вновь, записав его непосредственно для флуктуаций температуры системы в виде $(\Delta T)^2 \simeq T^2$. Возросший интерес к нему вызван тем, что сегодня в низкотемпературной физике существенно расширился класс объектов экспериментальных исследований [42] за счет низкоразмерных и мезоскопических систем.

Завершая анализ знаменитой трилогии Эйнштейна, нельзя не отметить внутреннюю эволюцию его статистических идей. За короткий период в два с половиной года (с октября 1901 г. по март 1904 г.) он прошел путь от обоснования классической термодинамики в рамках статистической механики до обобщения нулевого начала как исходного положения статистической термодинамики. На основе этого обобщения им было высказано положение о флуктуациях любых макропараметров, дано универсальное определение постоянной Больцмана и сформулирован критерий больших флуктуаций, устанавливающий пределы применимости статистической термодинамики. Эти основополагающие идеи нашли применение в его последующих работах, посвященных дальнейшему формированию основных элементов его фундаментальной теории и их приложениях в других статистических теориях.

3. ФОРМИРОВАНИЕ ОСНОВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ СТАТИСТИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

3.1. «О границе применимости теоремы о термодинамическом равновесии и о возможности нового определения элементарных квантов» (декабрь 1906 г.) [19]. К сожалению, Эйнштейну не довелось самому написать какую-либо обзорную работу по статистической термодинамике, подобную обзорам его достижений в других областях физики. Поэтому после работы 1904 г. его новые идеи в этой области приходится буквально извлекать из статей, названия которых зачастую весьма далеки от предмета нашего анализа. Именно это обстоятельство, по-видимому, привело к тому, что большинство исследователей его творчества не заметили этих новых идей, ограничившись оценкой лишь самих работ [15–17] и не рассматривая их как исходный пункт целостной развивающейся системы взглядов на стохастическое описание природы, прежде всего, на макроуровне.

В связи с этим следует отметить, что впервые важный для развития статистической физики в целом термин «принцип Больцмана» был использован Эйнштейном в связи с формулой (3) еще в 1905 г. в первой статье о световых квантах [43]. Согласно этому принципу, «энтропия некоторой системы есть определенная функция (термодинамической) вероятности состояния этой системы». В отличие от Планка, который в теории равновесного теплового излучения [44] использовал только частный случай формулы (3)

$$S_{h,eq} = k_B \ln \Omega_{max} + const, \quad (14)$$

где $S_{h,eq}$ — энтропия в состоянии теплового равновесия, Эйнштейн трактовал формулу (3) в том широком смысле, который исходно вкладывал в нее Больцман [45], рассматривавший ее как исходный пункт для обоснования термодинамики в рамках статистической механики.

Вместе с тем у Эйнштейна вызывала настороженность введенная Больцманом интерпретация структурной функции Ω как числа «комплексий» и основанное на ней определение так называемой термодинамической вероятности макросостояния системы в рамках микроописания. В частности, он отмечал: «При вычислении энтропии методами молекулярной теории (т. е. в рамках статистической механики) 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» [43].

По этой причине он стремился найти другой, чисто макроскопический способ вычисления вероятности макросостояния системы, адекватный статистической термодинамике. Важнейшим шагом в этих поисках оказалась

небольшая заметка [19]. В ней, излагая более подробно свой общий подход, Эйнштейн писал: «Предположим, что состояние физической системы в смысле термодинамики определено параметрами λ , μ и т.д. (например, показаниями термометра, ... объемом тела, ...). Если эта система не взаимодействует с другими системами. . . , то согласно термодинамике равновесие наступает при таких значениях параметров λ_0 , μ_0 и т.д., при которых значение энтропии S системы будет максимальным. Но с точки зрения молекулярной теории теплоты это утверждение является не точным, а лишь приближенным; согласно этой теории даже при тепловом равновесии параметр λ не имеет постоянного значения, ибо нерегулярно колеблется около значения λ_0 . . . ». Сегодня нетрудно понять, что в этой фразе Эйнштейн противопоставляет точки зрения классической и статистической термодинамики и вновь подчеркивает стохастический характер состояния теплового равновесия, в котором флуктуируют любые макропараметры, включая температуру.

Далее, отделяя свой подход от подхода статистической механики, Эйнштейн писал: «Теоретическое исследование статистического закона, которому подчиняются эти флуктуации, на первый взгляд, требует определенных предположений о картине молекулярного движения. Однако это не так». В итоге, отдавая предпочтение описанию природы без обращения к модельным представлениям и интуитивно чувствуя эвристическую ценность принципа Больцмана, Эйнштейн впервые предложил внешне очень простое решение, приведшее к тому, что качественно измененная формула (3), в конце концов, приобрела самостоятельный статус в рамках статистической термодинамики. Прежде всего, он изменил в ней зависимость энтропии $S(\Omega)$ на обратную зависимость $\Omega(S)$. Это открыло дорогу к тому, чтобы впредь можно было отказаться от использования только результатов статистической механики.

Однако простота этого решения обманчива. Оно имеет глубокий подтекст. Начиная с этого момента (декабрь 1906 г.), Эйнштейн, по существу, признал невозможность сколько-нибудь полного вывода макроописания природы из ее микроописания. Положив в основу макроописания функцию $\Omega(S)$, он затем вовсе отказался от вычисления энтропии через характеристики фазового пространства, лежащего в основе статистической механики, и первым начал рассматривать ее как исходный фундаментальный макропараметр. В этом случае структурная функция Ω непосредственно определяется энтропией S , заданной в макропространстве, т. е. феноменологически.

Однако и это еще не все. Пока энтропия не считалась, как и у Больцмана, случайной функцией других макропараметров, величина S в формуле (3) также не флуктуировала. В этих условиях можно было только сравнивать статистические веса, соответствующие разным макросостояниям, например, образуя отношение

$$\frac{\Omega_2}{\Omega_1} = \exp \frac{(S_2 - S_1)}{k_B}, \quad (15)$$

где $S_2 - S_1$ — разность фиксированных значений энтропии в двух макросостояниях.

Вместе с тем все меняется, если учесть обобщение Эйнштейном нулевого начала, согласно которому энтропия S является функцией случайных макропараметров λ , μ и т. д. Тогда, выбирая в качестве одного из макросостояний состояние теплового равновесия, характеризуемого энтропией $S_{h.eq}$, вместо формулы (15) можно определить вероятность отклонения данного макросостояния от соответствующего равновесного макросостояния:

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

где $\delta S = S - S_{h.eq}$ — случайное отклонение энтропии системы от максимального значения $S_{h.eq}$.

В связи с этим нужно подчеркнуть, что формулы (16) и (3) в литературе иногда на равных основаниях называют принципом Больцмана. При этом, однако, игнорируется принципиальное отличие формулы (16) от формулы (3). (В частности, Борн [6], признавая практическую полезность перехода от одной формулы к другой, назвал его просто техническим «трюком».)

По нашему мнению, пора отдать должное этому важнейшему интеллектуальному вкладу Эйнштейна в статистическую термодинамику. Учитывая кардинальное различие физического смысла этих формул, формулу (16) по праву следовало бы именовать принципом Больцмана–Эйнштейна. Напомним еще раз, что входящие в нее вероятности w и $w_{h.eq}$ — это временные вероятности в макропространстве, которые принципиально нельзя вычислить путем подсчета числа «комплексий» в микропространстве.

Последний этап вычисления вероятности w отклонения макросостояния от равновесного сводится к вычислению отклонения энтропии δS как случайной величины в макропространстве от ее равновесного значения. Для этих целей Эйнштейн впервые в физике использовал принцип минимальной работы. Он предложил рассуждать так: «Рассмотрим состояние системы, в котором параметр λ имеет значение $\lambda_0 + \epsilon$, почти не отличающееся от λ_0 . Чтобы привести параметр λ обратимым образом от значения $\lambda_0 + \epsilon$ к значению λ_0 при постоянной энергии \mathcal{E} , необходимо совершить над системой работу A и отнять соответствующее количество тепла. В соответствии с термодинамикой имеем

$$A = \int d\mathcal{E} - \int T_0 dS = -T_0(S - S_0) = -T_0 \delta S, \quad (17)$$

поскольку рассматриваемое изменение бесконечно мало и $\int d\mathcal{E} = 0$. После подстановки величины δS из формулы (17) формула (16) принимает оконча-

тельный вид

$$w = w_{\text{h.eq}} \exp \left\{ - \frac{A}{k_B T_0} \right\}. \quad (18)$$

Далее он писал: «Положим теперь $\lambda = \lambda_0 + \epsilon$ и ограничимся случаем, когда A допускает разложение в ряд по положительным степеням ϵ и когда только первый не исчезающий член этого ряда дает заметный вклад в показатель...». Если к тому же для большей точности перейти от вероятности некоего макросостояния к вероятности области макросостояний в пределах $d\lambda$ и положить $\epsilon = \delta\lambda$, то получим

$$dw = w_{\text{h.eq}} \exp \left\{ - \frac{\alpha(\delta\lambda)^2}{2k_B T_0} \right\} d\lambda. \quad (19)$$

Последняя формула совпадает с распределением Гаусса, и ее сравнение со стандартной формой последнего немедленно дает формулу для дисперсии любого макропараметра λ , включая температуру:

$$(\Delta\lambda)^2 = \frac{k_B T_0}{\alpha}. \quad (20)$$

Это обстоятельство делает распределение (19) основой теории флуктуации макропараметров, конкретизированной в более поздних работах Эйнштейна и его ближайших последователей. Осталось только пояснить, какой смысл в контексте проводимого нами исследования имеет упоминание в названии статьи [19] слов «элементарные кванты», учитывая, что постоянная Планка в ней не встречается. В данном случае речь идет об определении числа Авогадро через измерение на опыте постоянной Больцмана. Тем самым слова «элементарные кванты» относятся к веществу, т. е. здесь подразумеваются атомы. Это обстоятельство лишний раз демонстрирует точку зрения Эйнштейна на равноправие двух фундаментальных констант — \hbar и k_B , определяющих числа «элементарных квантов» излучения $N_f = \frac{\mathcal{E}_f}{\hbar\omega}$ и вещества $N_A = \frac{R}{k_B}$ соответственно.

Свою позицию по поводу перехода от формулы (3) (принцип Больцмана) к формуле (16) (принцип Больцмана–Эйнштейна), т. е. от статистической механики к статистической термодинамике, сам Эйнштейн еще раз отчетливо сформулировал вскоре в работе [46]: «Соотношение (3) до сих пор применяли, главным образом, для того, чтобы, определяя сначала на основе более или менее законченной теории Ω , вычислять затем энтропию. Но это соотношение можно использовать также и для обратной задачи — для определения статистической вероятности отдельного состояния некоторой замкнутой системы по найденным из опыта значениям энтропии S . Теорию, дающую

иные, чем найденные таким способом значения вероятности состояния, следует, очевидно, отвергнуть».

В дальнейшем главной заботой Эйнштейна и его последователей стал поиск ситуаций, в которых роль флуктуаций была бы значительной. Первым объектом такого рода для него стало тепловое излучение, флуктуации энергии которого он полуколичественно рассматривал еще в работе [17]. Теперь же, имея в своих руках количественную теорию, он в той же работе [46] успешно применил принцип Больцмана–Эйнштейна (16) для теплового излучения, вычислив в рамках статистической термодинамики дисперсию его энергии. Предположив, что энтропия системы является функцией только энергии системы \mathcal{E} и ограничиваясь малыми отклонениями от теплового равновесия, он представил отклонение энтропии от равновесного значения в виде

$$\delta S = S - S_{h. eq} = \frac{1}{2} \frac{d^2 S}{d\mathcal{E}^2} (\delta\mathcal{E})^2. \quad (21)$$

После подстановки выражения (21) в формулу (16) она принимает вид распределения Гаусса для отклонения энергии системы от ее равновесного значения. В нем величина $(-k_B) \left(\frac{d^2 S}{d\mathcal{E}^2} \right)^{-1}$ имеет смысл дисперсии энергии $(\Delta\mathcal{E})^2$ и совпадает с выражением (7). К анализу найденного Эйнштейном конкретного выражения для дисперсии энергии теплового излучения мы вернемся ниже.

3.2. «Теория опалесценции в однородных жидкостях и жидких смесях вблизи критического состояния» (октябрь 1910 г.) [20]. В данной статье Эйнштейн завершил создание термодинамической теории флуктуаций, главные идеи которой были им сформулированы уже в работе [19]. Правда, в этой довольно обширной статье собственно к основам статистической термодинамики имеют отношение только два первых кратких параграфа: «1. Общие замечания о принципе Больцмана»; «2. Об отклонениях от состояния термодинамического равновесия». Вместе с тем содержащиеся в них идеи и результаты по праву могут считаться непосредственным продолжением обсуждавшихся выше работ [17, 19], представляя собой важнейшие элементы статистической термодинамики. Удивительно только то, что ведущие исследователи роли термодинамики в трудах Эйнштейна [6–10] не заметили в данной статье ничего нового, кроме анализа собственно критической опалесценции. Разумеется, сам этот анализ также весьма существен для демонстрации важности учета флуктуаций и подтверждения теории броуновского движения Эйнштейна, о которой пойдет речь в п. 4.1.

В начале анализируемой здесь работы он вновь подчеркнул: «Обычно Ω приравнивается к числу разных возможных способов (комплексий)... Для вычисления Ω необходима законченная (например, молекулярно-кинетиче-

ческая) 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».

Далее Эйнштейн обобщил прием, предложенный им еще в работе [19], на случай зависимости энтропии от многих макропараметров λ_ν . Его рассуждения были таковы: «Допустим, что состояние некоторой системы в феноменологическом смысле определяется принципиально наблюдаемыми переменными $\lambda_1, \dots, \lambda_n$. Пусть каждому состоянию соответствует некая комбинация этих величин. Если система замкнута, то ее энергия... как функция рассматриваемых величин сохраняется... 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 системы... 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 $\lambda_1, \dots, \lambda_n$ заданы в соответствующих малых интервалах $d\lambda_\nu$, в теории Эйнштейна равна

$$dw = \text{const} \exp\left(\frac{\delta S}{k_B}\right) d\lambda_1 \dots d\lambda_n, \quad (22)$$

где энтропия $S = S(\lambda_1, \dots, \lambda_n)$.

Затем Эйнштейн вновь использовал принцип минимальной работы и заменил отклонение энтропии δS по формуле (17), причем в ней «... A — работа, которую нужно затратить согласно термодинамике, чтобы перевести систему из состояния термодинамического равновесия в рассматриваемое состояние... Выберем теперь параметры λ_ν так, чтобы они обращались в нуль как раз при термодинамическом равновесии. Тогда A в некоторой окрестности можно разложить в ряд по $\delta\lambda_\nu$ и при соответствующем выборе $\delta\lambda_\nu$ это разложение будет иметь вид

$$A = \frac{1}{2} \sum \alpha_\nu (\delta\lambda_\nu)^2, \quad (23)$$

причем все α_ν положительны... Для малых значений $\delta\lambda_\nu$ в выражении для A можно пренебречь членами более высокой степени, чем вторая. В этом случае соотношение (22) приобретает вид гауссовой функции

$$dw = \text{const} \exp\left(-\frac{1}{2k_B T_0} \sum \alpha_\nu (\delta\lambda_\nu)^2\right) d\lambda_1 \dots d\lambda_n. \quad (24)$$

Следует признать, что сам Эйнштейн ограничился выводом общей формулы (24), не рассмотрев более подробно конкретные возможные наборы величин λ_ν , определяющих макросостояние системы. Между тем формула (24), обобщающая (19), открывает возможность вычисления как дисперсий любых (экстенсивных и интенсивных) макропараметров, так и их корреляторов, по аналогии с вычислением дисперсии энергии по формулам (16) и (21). Некоторые из этих вычислений были осуществлены им самим в 1911 г. (см. п. 3.3) и его ближайшими последователями уже в 1916–1917 гг. (см. п. 3.5).

Итак, выводом распределения (24) Эйнштейн фактически завершил формирование основных элементов статистической термодинамики, начатое им в работах [16, 17] с обобщения нулевого начала. В подходе Эйнштейна все макропараметры (и экстенсивные, и интенсивные) являются случайными и равноправными, способными флуктуировать одновременно. Последовательное сопоставление различий в подходах статистической механики Гиббса и статистической термодинамики Эйнштейна к вычислению термодинамических флуктуаций можно найти в недавнем обзоре [47].

3.3. «К современному состоянию проблемы удельной теплоемкости» (ноябрь 1911 г.) [21]. Насколько существенное значение, вопреки довольно распространенному мнению, Эйнштейн придавал в тот период своим идеям в области статистической термодинамики, можно судить хотя бы по тому, какое место они заняли в его обзорном докладе на заключительном заседании I Сольвеевского конгресса и в развернувшейся затем дискуссии. Они определили содержание центрального пункта всего доклада: «§2. Теоретические замечания о гипотезе квантов», анализом которого здесь мы ограничимся. В нем Эйнштейн заявил: «Квантовая теория в ее простейшей форме лишь с трудом может быть приведена к удовлетворительному согласию с опытом. . . . Поэтому уместно попытаться выяснить статистические свойства тепловых явлений, исходя из известных к настоящему времени тепловых свойств тел. При этом мы будем опираться на общую теорему Больцмана (3) о связи между статистической вероятностью и энтропией состояний. . . . Теорема Больцмана сразу дает статистическую вероятность отдельных состояний, которые может занимать замкнутая в себе система, если ее энтропия задана».

Далее на конкретных примерах он показал, как может быть использован подобный подход: «Применим теорему к твердому телу с теплоемкостью C_V , находящемуся в тепловом контакте с резервуаром с бесконечно большой теплоемкостью и температурой T_0 . Предположим, что в идеальном тепловом равновесии тело обладает энергией \mathcal{E} . Однако его мгновенная энергия будет отклоняться от \mathcal{E} большей частью на весьма малую величину $\delta\mathcal{E}$, и так же будет вести себя его мгновенная температура, которую мы будем обозначать через $T_0 + \delta T$; это необходимое следствие беспорядочного теплового движения. Для отклонения энтропии, соответствующего определенному значению

$\delta\mathcal{E}$ или δT , ... отбрасывая члены выше второй степени по δT , находим

$$\delta S = -\frac{C_V(\delta T)^2}{2T_0^2} = -\frac{(\delta\mathcal{E})^2}{2C_V T_0^2}. \quad (25)$$

Отсюда по теореме Больцмана средний квадрат отклонения энергии от среднего значения $\langle\mathcal{E}\rangle$... дается формулой $(\Delta\mathcal{E})^2 = k_B C_V T_0^2$. Это соотношение является совершенно общим».

Из второго равенства в цепочке равенств формулы (25) видно, что Эйнштейн с помощью принципа Больцмана–Эйнштейна (16) вновь получил выражение (8) для дисперсии энергии $(\Delta\mathcal{E})^2$. Совершенно аналогично первое равенство в той же цепочке с учетом (16) автоматически дает выражение для дисперсии температуры системы $(\Delta T)^2 = \frac{k_B}{C_V} T_0^2$, совпадающее с формулой (12). Единственным объяснением того, почему Эйнштейн ранее не приводил такого выражения явно, может быть только то, что при $V = \text{const}$ величины ΔT и $\Delta\mathcal{E}$ пропорциональны друг другу. Поэтому для практических целей величины $\Delta\mathcal{E}$ ему было вполне достаточно.

В ходе развернувшейся после доклада Эйнштейна дискуссии, с участием Лоренца, Пуанкаре, Планка, Нернста и других выдающихся ученых, о смысле понятия вероятности макросостояния позиция Эйнштейна была представлена совершенно отчетливо. Прежде всего, он заявил, что «... принцип, в котором, по-моему, мы можем быть совершенно уверены, — это принцип Больцмана... Но по поводу содержания и области применимости этого принципа существуют еще самые различные точки зрения...». Далее Эйнштейн заметил: «Если изолированная физическая система обладает заданной энергией, то эта система может еще находиться в самых различных состояниях, характеризующихся некоторым числом принципиально наблюдаемых величин (например, объемом... и т. д.)... Если мы переведем систему в одно из этих состояний... то согласно термодинамике система... должна стремиться к конечному... состоянию теплового равновесия, в котором она пребывает длительное время. Однако из статистической теории... и из опытов по броуновскому движению... мы знаем, что это представление есть только более или менее грубое, приближенное описание среднего поведения системы. В действительности необратимый характер, придаваемый явлениям этим описанием, является лишь кажущимся: «застывание» системы в состоянии теплового равновесия... не происходит». Тем самым, согласно Эйнштейну, тепловому равновесию отвечает не одно состояние, а целая совокупность состояний, отличающихся значением температуры в пределах интервала ΔT .

По мнению Эйнштейна, выражающему его концепцию статистической термодинамики, кажущуюся необратимость поведения системы можно преодолеть, использовав временное определение вероятности макросостояния.

В этом случае «... соотношение Больцмана (3) превращается в прямое физическое высказывание. Оно является соотношением между принципиально наблюдаемыми величинами... Обычно соотношение Больцмана применяют так: исходя из некоторой конкретной элементарной теории (например, молекулярной механики) определяют теоретическим путем вероятность состояния и из нее с помощью соотношения Больцмана находят энтропию, чтобы, наконец, определить термодинамические свойства системы. Однако можно поступать и наоборот: из эмпирически известных термодинамических свойств системы находить значения энтропии отдельных состояний и по ним с помощью соотношения Больцмана вычислять их вероятности... Строго можно говорить не об энтропии какого-то определенного состояния, но лишь об энтропии интервала состояний».

Нетрудно понять, что упомянутые выше два способа применения принципа Больцмана отличаются кардинально. Первый из них соответствует точке зрения статистической механики Больцмана–Гиббса, в которой энтропия является функцией вида (3) термодинамической вероятности (статистического веса), находимой путем подсчета комплексов. Второй способ отражает точку зрения статистической термодинамики Эйнштейна, воплощенную в принципе Больцмана–Эйнштейна (16). В соответствии с ней вероятность отклонения макросостояния от равновесного определяется энтропией как случайной функцией независимых макропараметров, известных непосредственно из опыта и флуктуирующих в соответствии с обобщенным Эйнштейном нулевым началом. Тот факт, что ведущие участники I Сольвеевского конгресса прекрасно ориентировались в различии этих двух концепций, подтверждается и репликой председательствовавшего на нем Лоренца, уже цитированной в п. 2.2.

Таким образом, в 1905–1911 гг. Эйнштейн не только продолжал разрабатывать основы своего подхода к статистическому описанию макросистем. Ему удалось реализовать его как рабочий инструмент исследования, сформулировав принцип Больцмана–Эйнштейна (16), основанный на обобщенном нулевом начале термодинамики, и успешно применив его не только в собственно статистической термодинамике, но и в теории броуновского движения, и в квантовых теориях излучения и кристалла (см. далее пп. 4.1, 4.2). Результаты этих исследований были представлены элите мирового научного сообщества и после серьезной дискуссии тогда же были признаны ею в качестве самостоятельного направления статистической физики в целом.

В этой связи особняком стоит заметка «Замечания к работам П. Герца «О механических основаниях термодинамики»» (ноябрь 1910 г.) [11], в которой Эйнштейн скептически отзываясь о двух своих ранних работах [15, 16]. Именно эта реплика обычно приводится историками физики [1, 6–10] в подтверждение их мнения о нефундаментальности этих работ и, тем самым, об отсутствии существенного вклада Эйнштейна в развитие ста-

тистической термодинамики. Однако вполне допустимо предположить, что в ней Эйнштейн лишь признал очевидный факт: упомянутые работы выполнены, в основном, в рамках статистической механики и ориентированы на обоснование классической термодинамики. Содержащиеся в них результаты, действительно, внешне не отличаются от результатов Гиббса, хотя и были получены независимо.

Итак, есть все основания утверждать, что определенный критический пафос в упомянутой реплике Эйнштейна относится не к развитию им статистической термодинамики, а к оценке его вклада [15, 16] в создание статистической механики. Если бы это было не так, то Эйнштейн в своем Сольвеевском докладе вряд ли опирался бы на свои фундаментальные результаты по статистической термодинамике и столь активно применял бы их в 1914–1924 гг. для решения важнейших проблем квантовой теории, о чем пойдет речь в разд. 4. Как показал проведенный выше анализ развития статистической термодинамики, высказанные Эйнштейном суждения о его работах [15, 16] абсолютно неправомерно переносить на оценку всего его термодинамического наследия.

3.4. «К квантовой теории» (июль 1914 г.) [22]. Данная небольшая заметка демонстрирует неугасавший интерес Эйнштейна к развитию элементов статистической термодинамики уже после создания им теории флуктуаций. Она представляет собой истинный шедевр, вдохновлявший в прошлом его ближайших последователей. По-видимому, потенциал этой работы еще не исчерпан и может быть вновь востребован в связи с дальнейшим развитием статистической термодинамики и применением ее к открытым микросистемам.

Как писал в своей работе Эйнштейн: «Ниже будут рассмотрены две проблемы, находящиеся в тесной взаимосвязи друг с другом, т. к. они показывают, в какой степени можно вывести чисто термодинамическим путем важнейшие новейшие результаты учения о теплоте, а именно формулу излучения Планка и теорему Нернста, не обращаясь к принципу Больцмана...». Поэтому основное достоинство этой работы состоит в том, что в ней впервые было использовано статистическое макроописание, исходно основанное на соответствующем распределении в пространстве макропараметров. Этот подход был в дальнейшем развит в работах Сциларда [26], Мандельброта [48, 49] и их последователей вплоть до наших дней.

Еще один важный элемент этой работы связан с тем, что и закон излучения Планка, и теорема Нернста были выведены в ней единообразно, на основе только основополагающих идей квантовой теории и статистической термодинамики. При этом Эйнштейн подчеркивал, что до него «... вывести теоретически теорему Нернста термодинамическим путем... пока не удавалось».

С позиций сегодняшнего дня особо следует отметить неожиданное применение Эйнштейном законов термодинамики к модели одиночного кван-

тового осциллятора. Фактически он предложил рассматривать произвольное микросостояние осциллятора «как смесь химически разных газов, компоненты которой характеризуются определенными значениями энергии \mathcal{E}_n », т. е. определенными числами заполнения состояний n . Иными словами, по идее Эйнштейна для одиночного осциллятора числа заполнения его стационарных состояний могли бы играть роль чисел частиц в системе.

С этой точки зрения представляет интерес вновь обратиться к § 2 Сольвеевского доклада Эйнштейна [21]. В нем он применил полученное им еще в 1909 г. в работе [46] выражение для относительной флуктуации энергии системы осцилляторов к описанию упругих колебаний решетки кристалла в рамках модели независимых осцилляторов. В этом случае оно принимает вид

$$\left(\frac{\Delta\mathcal{E}}{\langle\mathcal{E}\rangle}\right)^2 = \frac{1}{Z_q} + \frac{1}{Z_f}. \quad (26)$$

Сам Эйнштейн многократно использовал аналогичную формулу для обоснования концепции корпускулярно-волнового дуализма как для электромагнитного излучения, так и для вещества, о чем пойдет речь в п. 4.2. При этом главный акцент им делался на принципиально различном физическом смысле двух слагаемых, входящих в формулу (26) и характеризующих в рамках микроописания либо корпускулярные, либо волновые свойства системы. Именно эта сторона анализа Эйнштейна нашла отражение в существующей литературе.

Однако к трактовке формулы (26) можно подойти и термодинамически, т. е. с позиций макроописания той же системы. Согласно результатам Эйнштейна входящие в правую часть формулы (26) величины

$$Z_q = \frac{\mathcal{E}}{h\nu} \quad \text{и} \quad Z_f = \frac{\mathcal{E}}{k_B T} \quad (27)$$

«... имеют смысл среднего числа имеющихся... планковских «квантов» $\langle n \rangle$ и общего числа степеней свободы всех атомов системы» соответственно (в простейшем случае $Z_f = N$). Иными словами, оба вклада в относительную флуктуацию энергии упругих колебаний решетки кристалла внешне совершенно аналогичны. Как известно, при высоких температурах термодинамические свойства такой системы зависят только от $Z_f \sim N$. Наоборот, в пределе $T_0 \rightarrow 0$ эти же свойства определяются только $Z_q \sim \langle n \rangle$. Таким образом, в определенных условиях появляется возможность говорить о термодинамике даже одиночного квантового осциллятора. Последнее в наши дни оказалось весьма существенным для описания открытых квантовых систем.

Развиваемый Эйнштейном подход позволил ему по-новому взглянуть и на столь сложное утверждение термодинамики как третье начало (теореме

Нернста), дискуссия о физическом смысле и границах применимости которого не стихает до сих пор. Он показал, что «...энтропия системы имеет одинаковое значение для всех (термодинамически определенных) состояний, которые можно реализовать в смысле квантовой теории одинаковым числом способов». Изучая далее вопрос, как установить область применимости теоремы Нернста, Эйнштейн в рамках статистической термодинамики пришел к выводу, что «...теорема Нернста справедлива в форме Планка, т.е. для химически простых кристаллических веществ». Однако для веществ, представляющих собой смесь различных компонент, это уже явно не так.

3.5. Вклад ближайших последователей Эйнштейна в становление статистической термодинамики. Проведенный выше анализ цикла работ Эйнштейна продемонстрировал, что в 1903–1914 гг. им были сформулированы основные элементы статистической термодинамики. Теперь покажем, насколько были распространены и востребованы научной общественностью его термодинамические идеи уже в период их создания. При этом нужно отчетливо представлять обстановку первых десятилетий XX в., когда ошеломляющие идеи и открытия в физике сыпались, как из рога изобилия. Что касается Эйнштейна, то в этот период он внес решающий вклад в такое количество разделов физики, что, по свидетельству Пайса [9], Нобелевский комитет более десяти лет не мог решить, за что же конкретно присудить ему премию.

Тем не менее и в этих условиях основные идеи статистической термодинамики Эйнштейна, прежде всего, обобщение им нулевого начала, ведущее к флуктуациям температуры, получили достаточно широкую известность и признание. Выше уже говорилось о плодотворной дискуссии по докладу Эйнштейна на столь высоком научном форуме, как I Сольвеевский конгресс, труды которого стали затем широко известны. В дополнение следует привести лишь один вопрос Нернста Эйнштейну в ходе этой дискуссии: «Нельзя ли объяснить флуктуации температуры тем, что при очень низких температурах отсутствует электрическое сопротивление?» Он свидетельствует о том, что сама идея флуктуаций температуры была достаточно усвоена ведущими учеными и речь шла уже о конкретных способах их обнаружения на опыте.

В условиях, когда после 1911 г. Эйнштейн почти все свои усилия сосредоточил на разработке основ ОТО, важный вклад в становление статистической термодинамики внесли его ближайшие последователи. И хотя общепризнано, что у Эйнштейна, как правило, не было прямых учеников, как раз в области статистической термодинамики это оказалось не совсем так. Следует констатировать, что в 1916–1922 гг. именно его коллеги по работе сначала в Праге (Ф. Франк и Р. Фюрт), а затем и в Берлине (М. Лауэ и Л. Сцилард) развили его термодинамические идеи.

В основу их исследований были положены принципы Больцмана–Эйнштейна и минимальной работы, сформулированные Эйнштейном в статьях [19, 20]. Как было показано выше, в этих статьях зависимость энтропии от

независимых макропараметров рассматривалась либо в самом общем виде, либо только для простейшего конкретного случая, когда в качестве единственного подобного макропараметра выбиралась температура. Заслуга упомянутых выше авторов состояла в том, что они применили теорию флуктуаций Эйнштейна в более общем и достаточно реалистическом случае, выбрав в качестве независимых случайных макропараметров температуру и объем (или плотность числа частиц).

В работе Франка «Энтропия как мера однородности распределения температуры и плотности» (1916 г.) [23] автором была высказана глубокая мысль о том, что энтропию идеального газа можно трактовать как меру степени однородности распределения температуры T и плотности числа частиц $n = N/V$. Отражением этого утверждения явилась полученная Франком формула для отклонения энтропии одного моля идеального газа от равновесного значения

$$\delta S = -\frac{1}{2} \left[C_V \left(\frac{\delta T}{T_0} \right)^2 + R \left(\frac{\delta n}{n} \right)^2 \right], \quad (28)$$

где $\delta T = T - T_0$ и $\delta n = n - n_0$. Из нее следует, что энтропия достигает максимума, т. е. $\delta S = 0$, при условии, что температура и число частиц распределены равномерно по элементам объема газа. Из этой формулы также следует, что показатель экспоненты в принципе Больцмана–Эйнштейна (16) для данной системы имеет вид

$$\frac{\delta S}{k_B} = -\frac{1}{2} \left(\frac{\delta T}{\Delta T} \right)^2 - \frac{1}{2} \left(\frac{\delta V}{\Delta V} \right)^2. \quad (29)$$

Здесь, как и в общем случае у Эйнштейна, флуктуация температуры имеет вид (12), а флуктуация объема

$$(\Delta V)^2 = \frac{k_B}{C_V} V_0^2, \quad (30)$$

причем при переходе от $(\Delta n)^2$ к $(\Delta V)^2$ автором была использована формула Клапейрона $PV = RT_0$.

В последовавшей вскоре работе Фюрта «Об энтропии реального газа как функции среднего пространственного распределения температуры и плотности» (июнь 1917 г.) [24] подход Эйнштейна, использованный ранее Франком, был распространен на реальный газ. При этом формула для δS не изменилась за исключением того, что теперь было получено общее выражение для флуктуации объема

$$(\Delta V)^2 = -k_B T_0 \left. \frac{\partial V}{\partial P} \right|_T, \quad (31)$$

причем производная в последней формуле вычислялась по уравнению Ван-дер-Ваальса.

Достоинство работы Фюрта состояло в том, что он нашел еще одну область эффективного применения теории флуктуации Эйнштейна — исследование метастабильных состояний и критического состояния реального газа, когда $\left. \frac{\partial P}{\partial V} \right|_T = 0$. В последнем случае он повторил результаты, полученные ранее Эйнштейном в работе [20] по теории критической опалесценции. Из полученных Фюртом формул следовало, что в критическом состоянии вклад флуктуаций объема (или плотности числа частиц) в отклонение энтропии δS намного превосходит вклад флуктуаций температуры. Поэтому последний в этих условиях можно вообще не учитывать, как это и было ранее сделано Эйнштейном.

Наконец, в работе Лауэ с характерным весьма общим названием «Флуктуации температуры и плотности числа частиц» (сентябрь 1917 г.) [25] автор, опираясь на общие формулы из Сольвеевского доклада Эйнштейна [21], вновь получил результаты, совпадающие с приведенными выше результатами Фюрта, но уже для произвольной макросистемы. При этом Лауэ делает существенное замечание о том, что «... ни в коем случае нельзя сколь угодно уменьшать объем системы V , делая тем самым флуктуации бесконечно большими. Величина V должна быть все еще достаточно велика с тем, чтобы в объем V входило еще очень много молекул, ибо в противном случае вообще окажется невозможным определить температуру и плотность частиц системы». В результате Лауэ на основе принципа минимальной работы конкретизировал выражение для принципа Больцмана–Эйнштейна для произвольной системы в практически наиболее важном случае, когда энтропия зависит от температуры и объема системы.

Среди имен ближайших последователей термодинамических идей Эйнштейна следует также назвать Сциларда. Как вспоминал свидетель этих событий Е. Вигнер [50], «... в том, что Эйнштейн вел семинар по статистической механике, заслуга, в основном, принадлежит Сциларду... 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. Однако не меньшую роль он сыграл и в успехе защиты диссертации Сцилардом в 1922 г.

Дальнейшая судьба этой работы, существенной для будущего статистической термодинамики, оказалась несколько неудачной. Не встретив должного отклика, она не была продолжена самим автором и пребывала в неизвестности до середины 50-х гг., когда интерес к развитию статистической термодинамики возродился снова. Между тем, по нашему мнению, работа Сциларда «О распространении феноменологической термодинамики на флуктуационные явления», опубликованная в 1925 г. [26], безусловно, заслуживает спе-

циального, более подробного анализа. Здесь целесообразно отметить только главное.

Основная идея Сциларда состояла в том, что «... в системе, находящейся в тепловом равновесии, ее макропараметры изменяются со временем, т.е. флуктуируют... Второе начало термодинамики не только способно дать информацию о средних значениях этих флуктуирующих макропараметров, но и о законах, управляющих отклонениями от этих средних значений... 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 (2) в пространстве макропараметров, которое было получено и проанализировано Эйнштейном в работах [16, 17]. Однако он отказался от прямого использования принципа Больцмана и ввел стохастическое 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 уже упоминавшейся работе [22], послужившей Сциларду, по его же словам, первоначальным толчком.

Развивая идеи этой работы Эйнштейна, Сцилард пришел к выводу: «Очевидно, что построение статистической термодинамики на основе второго начала из чисто термодинамических соображений вполне возможно... Путь, предложенный Эйнштейном, конечно, более предпочтителен. Однако мы также достигли цели и показали, что второе начало несколько 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 становлении статистической термодинамики была осознана много лет спустя, когда Б.Мандельброт [48] проанализировал ее с позиций современной теории вероятностей и математической статистики. В частности, его развернутая работа «О выводе оснований статистической термодинамики из чисто феноменологических принципов» [49] даже по названию частично перекликается со статьей Сциларда [26]. В ней Мандельброт на новом уровне переформулировал идеи, положенные ранее Эйнштейном в основание статистической термодинамики, чем способствовал дальнейшему распространению ее представлений.

Подводя итоги этого раздела, следует подчеркнуть, что в течение 1903–1922 гг. трудами Эйнштейна и его ближайших последователей были сформированы основные элементы новой теории — статистической термодинамики,

обобщающей классическую термодинамику. Это обстоятельство вполне осознавалось научным сообществом тех лет, о чем свидетельствует, например, характерное название статьи известного физико-химика Г. Льюиса «Обобщенная термодинамика, включающая теорию флуктуаций» (май 1931 г.) [51]. В ней он, в частности, писал: «Классическая термодинамика... — это чрезвычайно хорошее первое приближение к истине. Второе приближение было дано в конкретной форме Эйнштейном [19], который объединил первое приближение классической термодинамики с известной теоремой Больцмана, связывающей энтропию с вероятностью».

В связи с этим не может не вызывать некоторого удивления тот факт, что спустя пятьдесят, семьдесят и даже сто лет вопрос о существовании флуктуаций температуры все еще служил и служит предметом дискуссий. В частности, идеи Эйнштейна об обобщении нулевого начала термодинамики и о существовании в связи с этим равновесных флуктуаций температуры и других интенсивных макропараметров довольно долго встречали резкую критику (см., например, работы Мюнстера [52]). Более того, уже в недавние годы они служили предметом горячей полемики крупных ученых, о чем можно судить даже по названиям писем, которыми обменялись Ч. Киттель [53] и Б. Мандельброт [54].

Проблема признания существования флуктуаций температуры, бесспорно, является принципиальной, ибо именно флуктуации температуры отличают статистическую термодинамику Эйнштейна от классической термодинамики, обоснованной (в термодинамическом пределе $N \rightarrow \infty$, $V \rightarrow \infty$) в статистической механике Гиббса. Причина ее возникновения, по-видимому, такова. Все дело в том, что несмотря на точку зрения научных авторитетов, многие физики долгое время не воспринимали качественные различия между теориями Эйнштейна и Гиббса. Более того, как справедливо отметил Мехра [1], сам метод Гиббса, прекрасно изложенный и обоснованный в его книге [27], практически до конца 30-х гг. XX в. также не находил признания как нечто фундаментальное. Только после популяризации его в учебниках Ландау и Лифшица [55], Фаулера [56] и Толмена [57], получивших широкое распространение, была осознана принципиальная важность статистической механики Гиббса.

В то же время фундаментальная роль нулевого начала термодинамики вообще и его обобщения Эйнштейном в частности продолжала оставаться в тени. Заметим, что этот термин впервые появился только у Фаулера [56]. Осознание этой важнейшей идеи Эйнштейна началось лишь в 60-е гг., когда развитие статистической термодинамики в духе Эйнштейна продолжилось в работах Мандельброта и других исследователей, показавших, что это — принципиально новая теория, а не просто дополнительный раздел «Теория флуктуаций» к статистической механике Гиббса. (Более полную информацию по этому вопросу можно найти в монографии [58] и обзоре [59].)

4. РАСПРОСТРАНЕНИЕ СТАТИСТИКО-ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ИДЕЙ НА ДРУГИЕ СТАТИСТИЧЕСКИЕ ТЕОРИИ

4.1. Теория броуновского движения и обобщенная теория диффузии.

Цикл работ Эйнштейна по этой проблеме является его общепризнанным фундаментальным вкладом в теоретическую физику. Более того, многие исследователи считают работы этого цикла его главной «статистической» теорией. Как писал Борн [6]: «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». Пайс убедительно показал [9], что эти работы остаются до сих пор наиболее цитируемыми как из работ самого Эйнштейна, так и из всех работ по теоретической физике первого десятилетия XX в.

И все-таки традиционные оценки анализируемых статей Эйнштейна, по нашему мнению, нуждаются в корректировке. Сегодня можно утверждать, что теория броуновского движения Эйнштейна в широком смысле слова — это не результат применения статистической механики, как это зачастую принято считать. Она представляет собой самостоятельную статистическую теорию, в которой последовательно реализованы идеи, выдвинутые им в его статистической термодинамике. 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.

Ниже мы не будем касаться тех достижений Эйнштейна, которые в связи с этими работами обсуждает большинство исследователей. Отметим лишь, что в его диссертации «Новое определение размеров молекул» (апрель 1905 г.) [60] сегодня нам представляется наиболее ценной формула для коэффициента диффузии

$$D = \frac{k_B}{6\pi\eta r} T_0, \quad (32)$$

где η — коэффициент вязкости жидкости, а r — радиус молекулы или броуновской частицы.

В последующей работе «О движении взвешенных в покоящейся жидкости частиц, требуемом молекулярно-кинетической теорией теплоты» (май 1905 г.) [61] Эйнштейн заложил основы еще одной статистической теории — теории броуновского движения. В ней он начал изложение 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, которые легко могут быть обнаружены под микроскопом. . . Если рассматриваемое движение. . . действительно будет наблюдаться, то классическая термодинамика не

может считаться вполне справедливой уже для областей, различимых под микроскопом». Последнюю фразу сегодня можно воспринимать как предварительное указание на существование флуктуаций координаты броуновской частицы и как обоснование использования в подобных задачах более общей, чем классическая термодинамика, теории — статистической термодинамики, что и было им сделано в дальнейшем.

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

$$n(q, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\Delta q^2}} \exp\left(-\frac{q^2}{2\Delta q^2}\right) \quad (33)$$

при условии, что плотность диффузионного потока определяется законом Фика

$$j = -D \frac{\partial n}{\partial q}. \quad (34)$$

В результате, с учетом того, что $\langle q \rangle = 0$, он получил выражение для дисперсии координаты броуновской частицы

$$(\Delta q(t))^2 = \langle q^2(t) \rangle = \int q^2 n(q, t) dq = 2Dt. \quad (35)$$

Численные оценки по этой формуле, действительно, дают макроскопические значения для дисперсии координаты при $t \gg \tau$, где τ — время релаксации, что вскоре и было подтверждено на опыте.

Тот факт, что Эйнштейну удалось связать дисперсию координаты броуновской частицы с коэффициентом диффузии, ценен не только сам по себе. Если в формулу (35) подставить зависимость (32) коэффициента диффузии D от коэффициента вязкости η , то окажется, что она представляет собой первый физически важный пример, в котором содержится взаимосвязь между диссипацией энергии и флуктуациями. Развитие этой идеи привело в дальнейшем к формулировке Калленом и Вельтоном флуктуационно-диссипационной теоремы [33, 62].

В конце статьи Эйнштейн писал: «Перейдем теперь к более точному исследованию беспорядочного движения, вызываемого молекулярным тепловым движением и являющегося причиной... явления диффузии. Очевидно, необходимо допустить, что каждая отдельная частица движется независимо от остальных частиц; кроме того, движения одной и той же частицы в разные промежутки времени должны рассматриваться как независимые друг от друга, пока эти промежутки остаются не слишком малыми...». Тем самым вся информация о динамике соударений была выражена им через плотность числа частиц $n(q)$, где координата броуновской частицы q трактовалась им

как макропараметр. Он оказался совершенно не зависящим от конкретного процесса соударений на микроуровне 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 [63], и установил взаимосвязь между случайным смещением одной броуновской частицы и диффузией совокупности таких частиц.

При анализе работ Эйнштейна по теории броуновского движения исследователи дают, как правило, очень высокую оценку статьям [60] и [61], но нередко замечают при этом, что в дальнейшем в этой области он ничего существенного не сделал. Между тем, не говоря уже о многочисленных приложениях, с нашей точки зрения, обязательно следует отметить еще два важнейших результата в этой теории, полученных Эйнштейном. К ним относятся обобщение теории диффузии, известное ныне как уравнение Фоккера–Планка [64], и принципиально новое определение характерной скорости броуновской частицы, позволившее установить, что диффузия обязательно связана с существованием корреляций между координатой и импульсом участвующих в ней частиц.

Первый из этих результатов содержится в заключительной работе этого цикла «К теории броуновского движения» (декабрь 1905 г.) [65]. В ней Эйнштейн воспользовался «... более общим выводом... для того, чтобы показать, каким образом броуновское движение связано с основами молекулярной теории теплоты...». В качестве наблюдаемой характеристики физической системы, находящейся в тепловом равновесии, он выбрал произвольный параметр α , предположив, что в отличие от классической термодинамики в статистической термодинамике эта характеристика может изменяться спонтанно. В итоге им было показано, что при $t \gg \tau$ случайные изменения параметра α подчиняются закону, аналогичному соотношению (35):

$$\langle \alpha^2 \rangle = 2k_B T_0 b t. \quad (36)$$

Здесь $\langle \alpha^2 \rangle$ — дисперсия параметра α при $\langle \alpha \rangle = 0$, а b — подвижность системы по отношению к параметру α . Для координаты броуновской частицы она имеет вид $b = \tau/m$, так что коэффициент диффузии

$$D = \frac{k_B T_0}{m} \tau, \quad (37)$$

где m — масса частицы.

Уравнение Эйнштейна, следствием которого явилось выражение (36), в дальнейшем было строго получено в рамках теории марковских процессов А.Н. Колмогоровым [66]. В физической литературе его принято называть уравнением Фоккера–Планка, хотя его наименования как уравнения

Эйнштейна–Фоккера–Планка или Эйнштейна–Фоккера также часто встречаются. Сегодня оно трактуется как обобщенное уравнение диффузии в соответствующем пространстве состояний.

Замечательно, что Эйнштейн немедленно применил общую формулу (36) к задаче, внешне совершенно не похожей 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 $\langle \varepsilon \rangle = k_B T_0$. Внимательный читатель сегодня может догадаться, что речь идет о формуле, аналогичной опубликованной в 1927 г. формуле Найквиста [67]. Великий ученый даже не приводит ее выявлять только потому, что не видит в тот момент возможности для ее опытной проверки.

Второй из упомянутых выше результатов Эйнштейна позволил пролить свет на статистические основы теории диффузии. В той же статье [65], Эйнштейн впервые обратил внимание на то, что формула (35) справедлива только при должном определении понятия скорости броуновской частицы. Напомним в связи с этим, что мгновенная скорость $v(t)$ является случайной функцией и потому в строгом смысле не может быть определена как производная dq/dt , где q — случайная 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 качественно новое решение — вместо мгновенной скорости использовать для описания броуновского движения эффективную скорость v_{eff} изменения случайной координаты q броуновской частицы, которую он определил как

$$v_{\text{eff}} = \frac{\Delta q(t)}{t}. \quad (38)$$

Исходя из формулы (35), он получил для нее выражение вида

$$v_{\text{eff}} = \left(\frac{2D}{t} \right)^{1/2}. \quad (39)$$

При этом он отметил, что эта величина «для бесконечно малого t окажется бесконечно большой, что, очевидно, невозможно. . . ». Продолжая анализ выражения (39), он показал, что само это выражение имеет смысл только для промежутков времени $t \gg \tau$.

Еще раз к обсуждению сложного понятия эффективной скорости движения броуновской частицы Эйнштейн обратился в статье «Теоретические

замечания о броуновском движении» (январь 1907 г.) [68]. Здесь он прямо указал на следующее важнейшее обстоятельство. Хотя процесс диффузии происходит в условиях теплового равновесия с температурой T_0 , отождествление скорости v_{eff} с тепловой скоростью $v_T = \sqrt{\frac{k_B T_0}{m}}$ для промежутков времени $t \gg \tau$ противоречит опыту. Это означало констатацию важнейшего факта: определение эффективной скорости броуновских частиц существенно выходит за рамки теории Гиббса.

Дальнейшее развитие теории броуновского движения, проанализированное в известном обзоре Чандрасекара [69] еще при жизни Эйнштейна, позволило найти адекватное решение этой проблемы. Среди работ этого периода выделяется опубликованная в 1933 г. работа Фюрта [70], известного последователя термодинамических идей Эйнштейна. В ней автор предположил, что в качестве эффективной скорости броуновского движения было бы естественно выбрать какую-либо среднюю характеристику ансамбля броуновских частиц, отличную от тепловой скорости v_T . Для этой цели наиболее пригодной оказалась дрейфовая скорость $v_{\text{dr}}(q)$ потока броуновских частиц, которую в простейшем случае можно найти из закона Фика (34) для одномерной диффузии:

$$v_{\text{dr}} \equiv \frac{j}{n} = -\frac{1}{n} D \frac{\partial n}{\partial q}. \quad (40)$$

Чтобы подчеркнуть связь дальнейших рассуждений Фюрта с идеями статистической термодинамики Эйнштейна, достаточно придать формуле (33) (с заменой n на ρ) вид, аналогичный общей формуле (24) теории флуктуаций:

$$dw = \rho(q, t) dq = \sqrt{\frac{a}{2\pi k_B T_0}} \exp \left\{ -\frac{aq^2}{2k_B T_0} \right\} dq, \quad (41)$$

где $a = m/2\tau t$. Пользуясь определением (40), Фюрт по известной функции $n(q, t)$ вычислил средние характеристики дрейфовой скорости. Он получил, что при $t \gg \tau$ величина $\langle v_{\text{dr}} \rangle = 0$, а дисперсия дрейфовой скорости

$$(\Delta v_{\text{dr}}(t))^2 = \langle v_{\text{dr}}^2 \rangle = \int dq n(q) v_{\text{dr}}^2(q) = \frac{D}{2t}. \quad (42)$$

Нетрудно видеть, что среднеквадратичное отклонение дрейфовой скорости Δv_{dr} вида (42) лишь численным коэффициентом 2 отличается от значения эффективной скорости v_{eff} (39), которое интуитивно приписал броуновской частице Эйнштейн. Благодаря интерпретации Фюрта физический смысл этой величины как макропараметра полностью прояснился.

С помощью формулы (41) можно вычислить коррелятор случайных величин q и v_{dr} и убедиться в том, что при $t \gg \tau$ он отличен от нуля:

$$\langle \delta q \delta v_{dr} \rangle \equiv \int dq q v_{dr}(q) n(q) = D = \frac{k_B T_0 \tau}{m}, \quad (43)$$

где для коэффициента диффузии D мы использовали формулу Эйнштейна (37). Отсюда можно заключить, что величины q и v_{dr} в теории Эйнштейна имеют смысл взаимозависимых макропараметров, причем зависимость между ними определяется фундаментальной постоянной Больцмана k_B . Этот результат служит прямым указанием на то, что теория броуновского движения — это самостоятельная статистическая теория, качественно отличающаяся от равновесной статистической механики, в которой коррелятор $\langle \delta q \delta v \rangle = 0$.

Тот факт, что теория броуновского движения Эйнштейна является частным случаем обобщенной теории диффузии, описывающей соответствующий марковский процесс, еще при жизни Эйнштейна был подробно проанализирован в работе Феньеша (1952 г.) [71]. В ней автор обобщил определение Эйнштейна и Фюрта для эффективной скорости броуновской частицы на случай общего выражения для скорости потока частиц, подчиняющихся уравнению Фоккера–Планка. Им было показано, что в этой обобщенной теории сохраняются основные особенности теории Эйнштейна, обсуждавшиеся выше.

Рассмотрение совокупности работ Эйнштейна по теории броуновского движения 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 механическом обосновании начал термодинамики. Фактически в этих исследованиях он получил гораздо более общие результаты, смысл которых стал ясен только сегодня.

Главное, что из них следует, — это самостоятельность теории броуновского движения как теории диффузии, ее принципиальное отличие от равновесной статистической механики и ее связь со стохастическим описанием природы на макроуровне, основанном на обобщении нулевого начала термодинамики и теории флуктуаций. Об этих своих работах сам автор 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» [72]. Заметим, что под «больцмановским пониманием» Эйнштейн всегда подразумевал термодинамические идеи, в которых определяющую роль играли флуктуации макропараметров и корреляции между ними.

4.2. Основы квантовых теорий излучения, кристалла и идеального одноатомного газа. С точки зрения темы данной статьи в этих работах нас интересует только влияние общих представлений статистической термодинамики на становление квантовой теории. Прежде всего, мы покажем, как на основе принципа Больцмана–Эйнштейна в них удалось устранить противоречия между экспериментальными данными и теоретическими следствиями из классической динамики и классической 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.) [43]. В ней он использовал общий закон взаимосвязи энтропии S и статистического веса макросостояния Ω , названный им принципом Больцмана. При этом он опирался только на инвариантное временно понятие вероятности макросостояния, настойчиво избегая ее выражения через число комплексов.

В этой статье Эйнштейн первым в истории физики показал, что объединение следствий статистической механики и теории электромагнитного поля Максвелла приводит к выражению для плотности энергии равновесного теплового излучения, противоречащему опыту. Чтобы обойти возникшую трудность, Эйнштейн предложил действовать на основе принципа Больцмана (3), но при этом в обратном порядке, т. е. вычислить статистический вес макросостояния Ω 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 применил выражение (3) к вычислению отношения статистических весов двух макросостояний равновесного теплового излучения при различных значениях объема V и V_0 занимаемой им полости:

$$\frac{\Omega}{\Omega_0} = \left(\frac{V}{V_0} \right)^{\langle \varepsilon \rangle / h\nu}, \quad (44)$$

где $h = 2\pi\hbar$.

Следует подчеркнуть, что при выводе формулы (44) весьма существенной оказалась зависимость энтропии теплового излучения от объема, на которую впервые обратил внимание Эйнштейн еще в своем анализе флуктуаций энергии в фундаментальной работе [17]. Сравнение формулы (44) 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.) [73] и «Теория излучения Планка и теория

удельной теплоемкости» (ноябрь 1906 г.) [74] — Эйнштейн продолжил выяснение принципиальных основ гипотезы Планка и одновременно расширил сферу ее применимости на описание колебаний в кристалле. При этом он последовательно использовал идеи статистической термодинамики из работ [16, 17, 19], в частности, фундаментальную формулу (16). Итоги этих исследований были включены Эйнштейном в обзорный доклад на I Сольвеевском конгрессе в 1911 г. [21].

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 энергий 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 значение.

Но уже в 1906 г. Эйнштейн, опираясь на результаты работы [16], показал [73], что к закону излучения Планка можно прийти, последовательно применяя общую формулу для средней энергии (2). При этом необходимо было предположить, что «... 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 $h\nu$... Если энергия резонатора может меняться только скачкообразно, то для определения средней энергии резонатора, находящегося в поле излучения, нельзя применять обычную теорию электричества...». 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 [74] 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 структурная функция (или плотность числа состояний) $\Omega(\varepsilon)$ является разрывной, будучи отличной от нуля только в тех случаях, когда энергия ε принимает дискретный ряд значений $n h\nu, n = 0, 1, 2, \dots$. На современном языке это означает, что

$$\Omega(\varepsilon) = \sum_n \delta(\varepsilon - n h\nu), \quad (45)$$

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

Подстановка выражения (45) 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:

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{\sum n h \nu \exp(-n h \nu / k_B T)}{\sum \exp(-n h \nu / k_B T)} = \frac{h \nu}{\exp(h \nu / k_B T) - 1}. \quad (46)$$

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 сильновозбужденных состояний. Тем не менее прообраз основных положений теории Бора можно найти уже в работе Эйнштейна [74] и в докладе [21], на что указывал и автор этой теории [75].

Сам Эйнштейн применил эту идею к анализу гармонических колебаний кристаллической решетки. На основе модели, приводящей к формуле (46), он подсчитал, что теплоемкость кристалла при низких температурах $C_V \rightarrow 0$. Хотя темп убывания теплоемкости при $T \rightarrow 0$, найденный Эйнштейном, не соответствовал полностью опыту, само это утверждение сыграло существенную роль в установлении окончательной формулировки третьего начала термодинамики (тепловой теоремы Нернста).

Последующие новаторские работы Эйнштейна в области квантовой теории относятся к 1909, 1916 и 1924 гг. 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. [43]. Однако о фотоне как о своеобразной частице, обладающей энергией $h \nu$ и импульсом $h \nu / c$, речи там не было, хотя у автора, по-видимому, уже лежала на столе основная статья по СТО, из которой можно было бы установить взаимосвязь между энергией и импульсом фотона. Осторожность Эйнштейна можно объяснить тем, что в своем анализе он тогда опирался только на эксперименты по равновесному тепловому излучению и фотоэффекту. Между тем наблюдаемые в этих случаях свойства излучения определялись только его средней энергией, тогда как средний импульс равнялся нулю.

Картина совершенно изменилась, когда Эйнштейн в целях более тонкого анализа теплового излучения стал использовать идеи статистической термодинамики, развитые им в теории флуктуаций и теории броуновского движе-

ния. Результаты этого анализа были опубликованы в статье «К современному состоянию проблемы излучения» (январь 1909 г.) [46] и в докладе на конференции в Зальцбурге «О развитии наших взглядов на сущность и структуру излучения» (сентябрь 1909 г.) [76].

В частности, Эйнштейн использовал результаты этих теорий для вычисления дисперсии энергии теплового излучения в спектральном интервале $d\nu$ (при $V = \text{const}$). 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

$$(\Delta\mathcal{E}_\nu)^2 = k_B T_0^2 V \left. \frac{\partial\rho\mathcal{E}(\nu)}{\partial T} \right|_V d\nu. \quad (47)$$

Далее для спектральной плотности энергии $\rho\mathcal{E}(\nu)$ он воспользовался формулой, следующей из подтвержденного опытом закона Планка:

$$\rho\mathcal{E}(\nu) = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \frac{h\nu}{\exp(h\nu/kT) - 1}. \quad (48)$$

В результате он получил формулу, сыгравшую огромную роль в дальнейшем развитии и квантовой, и статистической физики:

$$(\Delta\mathcal{E}_\nu)^2 = \left(h\nu\rho\mathcal{E}(\nu) + \frac{c^3\rho\mathcal{E}^2(\nu)}{8\pi\nu^2} \right) V d\nu. \quad (49)$$

Как пояснил Эйнштейн, применение классической теории излучения, опирающейся на уравнения Максвелла, могло бы привести только ко второму слагаемому в формуле (49), возникающему вследствие интерференции электромагнитных волн в тепловом равновесии (точный расчет этого выражения в классической теории вскоре был дан Лоренцем [30]). В то же время «... 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, подвешенного в полости, заполненной тепловым излучением. Применив общий метод, изложенный выше, для дисперсии импульса зеркала $(\Delta p_\nu)^2$, подвергающегося давлению теплового излучения в спектральном интервале $d\nu$, Эйнштейн получил формулу

$$(\Delta p_\nu)^2 = \frac{1}{c} \left(h\nu\rho\mathcal{E}(\nu) + \frac{c^3\rho\mathcal{E}^2(\nu)}{8\pi\nu^2} \right) ftd\nu, \quad (50)$$

где f — площадь зеркала; t — промежуток времени ($t \gg \tau$), в течение которого его импульс изменяется за счет регулярного и хаотического воздействий излучения.

Как писал Эйнштейн, «... большое сходство этого соотношения с выведенной... формулой (49) для дисперсии энергии $(\Delta \mathcal{E}_\nu)^2$ бросается в глаза... 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... обе названные причины флуктуаций выглядят взаимно независимыми...».

В докладе [76], сделанном в Зальцбурге и обобщавшем проведенные ранее исследования, Эйнштейн высказался еще более определенно: «Наши теперешние основы теории излучения должны быть пересмотрены... Я считаю, что следующая фаза развития теоретической физики даст нам теорию света, которая будет в каком-то смысле слиянием волновой теории света с теорией истечения... Нельзя считать несовместимыми обе структуры (волновую и квантовую)...». Удивительно, насколько Эйнштейн еще в 1909 г. предчувствовал основные черты концепции корпускулярно-волнового дуализма.

Импульс фотона Эйнштейн впервые явно ввел в знаменитой работе «К квантовой теории излучения» (вторая половина 1916 г.) [77]. 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, «... 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 определяется... лишь случайностью».

Следует подчеркнуть, что этот вывод имел важнейшее значение для принятия научным сообществом идей неклассической физики. Выяснение Эйнштейном стохастического характера спонтанного излучения означало, что детерминистское описание на микроуровне более не адекватно природе. Как отмечал в этой связи В. А. Фок в статье «Об интерпретации квантовой механики» [78], «... настоящее крушение детерминизма произошло вместе с развитием квантовой механики, начиная с работы А. Эйнштейна по теории излучения (1916 г.), где он впервые ввел в физику априорные вероятности».

Можно сказать, что эта работа Эйнштейна, выполненная в рамках статистической термодинамики, завершила формирование концепции корпускулярно-волнового дуализма для света. В 1923 г. работы Эйнштейна вдохновили де Бройля, по его собственному признанию [79], на их обобщение и распространение на микрочастицы вещества, включая электроны. Между тем Эйнштейн, опираясь на идеи де Бройля, а также на результаты работы Бозе по статистике световых квантов [80], встретившей у него горячий отклик, применил принципы своей статистической термодинамики к анализу еще одной серьезной проблемы. Подобные идеи он распространил на вырожденный идеальный газ атомов в серии статей «Квантовая теория одноатомного идеального газа» (сентябрь и декабрь 1924 г.) [81, 82] и «К квантовой теории идеального газа» (январь 1925 г.) [83].

Для темы данной статьи важно то, что в работе [82] Эйнштейн вновь воспользовался своей теорией флуктуаций. Он придал формуле (49) вид выражения для дисперсии числа частиц n_ν :

$$(\Delta n_\nu)^2 = n_\nu + \frac{n_\nu^2}{\mathcal{Z}_\nu}. \quad (51)$$

Здесь

$$\mathcal{Z}_\nu(\varepsilon) = 2\pi \frac{V}{h^3} (2m)^{3/2} \varepsilon^{1/2} \quad (52)$$

— число одночастичных состояний, фактически имеющее смысл структурной функции $\Omega(\varepsilon)$, причем $\varepsilon = p^2/2m$, и считается, что у атомов только одно состояние поляризации (т. е. спин отсутствует).

По сравнению с тепловым излучением роли слагаемых в формуле для флуктуации числа частиц теперь кардинально переменялись. Первое слагаемое в правой части формулы (51) — это знакомое выражение, описывающее согласно распределению Пуассона флуктуации обычных (невзаимодействующих) частиц. Второе слагаемое учитывает своеобразную взаимную зависимость невзаимодействующих атомов газа. В связи с этим по аналогии с тепловым излучением, а также учитывая идеи де Бройля, Эйнштейн предположил, что оно отражает наличие у атомов неких волновых свойств, носящих вероятностный характер.

Тем самым концепция корпускулярно-волнового дуализма получила подтверждение не только для фотонов, но и для атомов. Как отмечал Шредингер [84], эти работы Эйнштейна наряду с идеями де Бройля явились существенным толчком к созданию им волновой механики как одной из версий квантовой механики. В дальнейшем работы Эйнштейна по статистике идеального газа наряду с его работами по квантовым теориям излучения и кристалла сыграли важную роль и в появлении статистической интерпретации квантовой механики, данной первоначально Борном [85] и затем в более общей форме — Дираком [86].

Более того, работы Эйнштейна по спонтанному и вынужденному излучению послужили в свое время исходным импульсом для формулировки Гейзенбергом [87] матричной механики как первоначальной версии квантовой механики. Как отмечал по поводу работы [77] Борн [6], это был первый случай в истории физики, когда взаимодействие в атомной системе рассматривалось симметрично по отношению к двум ее состояниям. Оно описывалось равноправно вероятностями переходов между этими состояниями, обусловленными поглощением или вынужденным излучением. Поэтому важная роль Эйнштейна в создании современной квантовой механики и ее интерпретации не вызывает сомнений.

Остается еще раз подчеркнуть, что большинство прозрений Эйнштейна в квантовой теории были сделаны им на основе применения идей статистической термодинамики еще до создания квантовой механики. Среди них особая роль принадлежит идее бозе-конденсата, получившей сегодня значительное развитие и применение. Тем самым Эйнштейном были заложены традиции, успешно реализованные ныне в вариантах квантовой теории поля при конечных температурах.

4.3. Дальнейшее развитие теории флуктуаций: термодинамические соотношения неопределенностей. Следующий интересный вопрос касается дальнейшей судьбы теории флуктуаций Эйнштейна, изложенной выше. Как было показано в разд. 3, Эйнштейн и его ближайшие последователи упорно искали задачи, в которых ее применение, включая учет флуктуаций температуры, было неизбежным. Вместе с тем до конца 30-х гг. число подобных задач вне теории броуновского движения и ее приложений было незначительным.

Ситуация существенно изменилась, когда Л. Д. Ландау и Е. М. Лифшиц [88] и одновременно Я. И. Френкель [89] и В. Вайскопф [90] начали развивать статистическую теорию ядра и ядерных реакций. Вводя понятие «температуры ядра», они, конечно, понимали, 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 Ландау и Лифшица к дальнейшей конкретизации формул теории флуктуаций Эйнштейна, включая получение не только флуктуаций различных экстенсивных и интенсивных макропараметров, но и вычисление корреляторов сопряженных величин. Опираясь на работы Эйнштейна, они опубликовали в 1938 г. результаты своих вычислений в первом издании «Статистической физики» [55]. Благодаря тому, что эта книга была немедленно переведена на английский язык, теория флуктуаций Эйнштейна стала рабочим инструментом многих исследователей на все последующие годы. В большинстве опубликованных в дальнейшем работ даже ссылки даются обычно на книгу [55], а вовсе не на оригинальные работы Эйнштейна и его ближайших последователей, рассмотренные в разд. 3.

Однако в этом нет ничего удивительного. Авторы книги [55] пошли дальше рассуждений Фюрта и Лауэ и, выбрав в качестве независимых макропараметров температуру T и объем V , рассмотрели в самом общем виде задачу о флуктуациях любых макропараметров произвольной системы и их корреляциях. В итоге они привели общую формулу Эйнштейна (24) к виду двумерного распределения Гаусса с коэффициентами

$$a_1 = \frac{C_V}{T_0}; \quad a_2 = - \left. \frac{\partial P}{\partial V} \right|_T; \quad \lambda_1 = \delta T; \quad \lambda_2 = \delta V. \quad (53)$$

Из него следовали выражения для дисперсий температуры и объема, совпадающие с формулами, ранее полученными Эйнштейном (12) и Лауэ (31).

Кроме того, в [55] были получены выражения для дисперсий и корреляторов других макропараметров как функций независимых дисперсий температуры и объема. В их числе дисперсии энергии, давления и энтропии, а также корреляторы флуктуаций давления и энтропии с флуктуациями температуры и объема. Эти результаты сыграли важную роль в утверждении должного статуса статистической термодинамики в современной физике и в выявлении возможностей ее развития в будущем. Заметим, что тем же методом можно было бы получить явное выражение и для коррелятора флуктуаций энергии и температуры

$$\langle \delta \mathcal{E} \delta T \rangle = k_B T_0^2. \quad (54)$$

Начиная с конца 30-х гг. теория флуктуаций Эйнштейна нашла многочисленные применения. Однако вопрос о специфичности статистической термодинамики Эйнштейна в целом долгие годы не ставился. Привычка рассматривать термодинамику как детерминистскую теорию отрицала любую возможность установления ассоциаций между флуктуациями термодинамических величин и неопределенностями наблюдаемых в квантовой динамике, связанными соотношениями неопределенностей Гейзенберга.

В то же время, согласно воспоминаниям Гейзенберга [91], относящимся к 1930 г., общепризнанный «жрец» квантовой теории Бор был совсем иного мнения на этот счет. Фактически, он уже тогда рассуждал о своеобразной неклассичности статистической термодинамики как теории, в которой так же, как и в квантовой динамике, имеются неустраняемые флуктуации и их корреляции. При этом он допускал, что концептуальную близость основ этих двух теорий, возможно, удастся выявить, последовательно применяя его принцип дополнительности.

Тем не менее ученики и последователи Бора в течение нескольких десятилетий не реализовали эту возможность. Принцип дополнительности в широком смысле слова активно использовался в эти же годы в биологии, философии и в других науках. Однако попытки построения соотношений

неопределенностей в статистической термодинамике практически отсутствовали. Поскольку все предварительные формулы, необходимые для вывода таких соотношений в статистической термодинамике, стали общеизвестными с 1938 г. [55], подобный феномен можно объяснить только проблемами с их интерпретацией. В частности, не всегда отчетливо осознавался тот факт, что входящие в соотношения Гейзенберга неопределенности наблюдаемых (независимо от того, производятся ли их измерения или нет) — это дисперсии соответствующих характеристик, которые также могут быть вычислены независимо по квантовому состоянию, в котором находится микрочастица.

Впервые соотношение неопределенностей вне квантовой динамики было получено еще в 1933 г. ближайшим последователем Эйнштейна Фюртом [70] в ходе усовершенствования им теории броуновского движения классических частиц. Будучи существенным рабочим инструментом в руках физико-химиков, этот результат долгие годы не привлекал сколько-нибудь пристального внимания физиков. В лучшем случае они считали его лишь неким курьезом [92] и не относили к статистической термодинамике в целом. Между тем с математической точки зрения [93] любые соотношения неопределенностей 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 [94], 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 $A(\lambda_\nu)$ и $B(\lambda_\nu)$, т. е. между дисперсиями $(\Delta A)^2$, $(\Delta B)^2$ и квадратом коррелятора $\langle \delta A \delta B \rangle^2$, принимает вид

$$(\Delta A)^2(\Delta B)^2 \geq \langle \delta A \cdot \delta B \rangle^2 \equiv [\langle AB \rangle - \langle A \rangle \langle B \rangle]^2, \quad (55)$$

где усреднение всех величин производится путем интегрирования по переменным λ_ν с плотностью вероятности $\rho(\lambda_\nu)$. Отличие правой части неравенства (55) 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 и может носить вторичный характер. За признак неклассичности теорий, на наш взгляд, можно принять наличие корреляции между их флуктуациями. Поскольку корреляции вида (55), как следует из теории флуктуаций Эйнштейна, являются характерной особенностью собственно статистической термодинамики и других основанных на ее идеях теорий, по нашему мнению [95, 47], соотношения (55) было бы вполне правомерно называть *соотношениями неопределенностей Эйнштейна*.

Обратимся с этой точки зрения к анализу результатов Фюрта, изложенных в п. 4.1, включая выражение для коррелятора (43). Если воспользоваться общей формулой (55) и перейти в (43) от скорости v_{dr} к соответствующему импульсу $p_{dr} = mv_{dr}$, то с помощью формул (35), (42) и (43) можно независимо вычислить левую и правую части выражения (55) для координат и импульса свободной броуновской частицы:

$$(\Delta q)^2(\Delta p_{dr})^2 = (2Dt) \cdot \left(\frac{m^2 D}{2t} \right); \quad (56)$$

$$\langle \delta q \cdot \delta p_{dr} \rangle^2 = (mD)^2. \quad (57)$$

Тогда, подставляя (56) и (57) в общую формулу (55), получим равенство

$$(\Delta q)^2(\Delta p_{dr})^2 = \langle \delta q \cdot \delta p_{dr} \rangle^2 = (k_B T_0 \tau)^2, \quad (58)$$

справедливое при $t \gg \tau$. Характерно, что масштаб корреляции флуктуаций координаты и дрейфового импульса для броуновского движения определяется не постоянной Планка, а постоянной Больцмана k_B как универсальной характеристикой неконтролируемого теплового воздействия.

Таким образом, соотношения неопределенностей «координата–импульс» имеют место как в квантовой динамике, так и в теории броуновского движения. В связи с этим даже получили значительное распространение утверждения о существенной близости этих двух теорий. Они особенно усилились после создания Э. Нельсоном [96] стохастической механики как версии квантовой динамики, математическая форма которой близка к современной теории броуновского движения [97]. 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 способ рассуждений, приведший к выражению (58), и к анализу взаимосвязи флуктуаций произвольных пар сопряженных макропараметров, зависящих от одного или двух общих случайных аргументов (T или V) вблизи теплового равновесия. Тем не менее подобная возможность не была реализована вплоть до начала 50-х гг. XX в., когда соотношение неопределенностей Эйнштейна «энергия–температура» впервые было выписано в явном виде [98, 48]. При этом оно оставалось без особого внимания до середины 80-х гг. [99–101], как, впрочем, и соотношение Фюрта (58) [102, 103].

Между тем, имея в своем распоряжении явные формулы (44) для дисперсии $(\Delta T)^2$, (45) для дисперсии $(\Delta \mathcal{E})^2$ и (55) для коррелятора $\langle \delta \mathcal{E} \cdot \delta T \rangle$, непосредственно следующие из теории флуктуаций Эйнштейна, уже в конце 30-х гг. нетрудно было получить наиболее общую формулу для важнейшего в термодинамике соотношения неопределенностей «энергия–температура»:

$$(\Delta \mathcal{E})^2(\Delta T)^2 \geq \langle \delta \mathcal{E} \cdot \delta T \rangle^2 = (k_B T_0^2)^2, \quad (59)$$

которое превращается в равенство для произвольной системы только в условиях, когда $V = \text{const}$.

Разумеется, выражение (59) требует интерпретации. Однако прямое его сопоставление со стандартным соотношением Гейзенберга затруднено тем обстоятельством, что в правую часть формулы (59) входит не константа, а некая функция температуры. Но его можно осуществить, перейдя в этой формуле к дисперсии обратной температуры. В результате вместо формулы (59) в качестве соотношения неопределенностей Эйнштейна «энергия–обратная температура» получим выражение

$$(\Delta \mathcal{E})^2 \left(\Delta \frac{1}{T} \right)^2 \geq \left\langle \Delta \mathcal{E} \cdot \Delta \frac{1}{T} \right\rangle^2 = k_B^2, \quad (60)$$

внешне уже весьма похожее на стандартную формулу Гейзенберга. Преимущество выражения (60) состоит в том, что из него непосредственно видно, что при достаточно высоких температурах постоянная Больцмана в макроописании природы играет фундаментальную роль, в чем-то сходную с ролью постоянной Планка в ее микроописании.

Справедливости ради нужно подчеркнуть следующее. В существующей литературе (см., например, [62]) традиционно принято считать, что в теории Гиббса, изложенной в его книге [27], понятие случайной температуры системы, способной флуктуировать и потому отличной от фиксированной температуры термостата, отсутствует. Между тем более внимательное прочтение этого фундаментального труда показывает, что данное утверждение верно лишь по отношению к первой половине этой книги, основанной на каноническом распределении (1) в фазовом пространстве. Во второй ее половине Гиббс рассматривает аналогичное распределение (2) по энергиям, но при этом, вполне в духе Эйнштейна, выражает структурную функцию через энтропию как случайную функцию энергии, используя, по существу, принцип Больцмана в обратную сторону (см. выше п. 3.1). Более того, чтобы отличить одно распределение от другого, Гиббс использует даже два разных английских термина: в первом случае *assembly* (коллектив из независимых объектов), а во втором — *ensemble* (ансамбль как целостная система) [104]. К сожалению, при переводе, как правило, между этими терминами не делается различия.

В итоге второе из этих распределений позволило Гиббсу определить температуру системы как случайную величину и получить в гл. IX явные формулы для дисперсии обратной температуры и для коррелятора энергии и обратной температуры (формулы (350) и (349) из книги [27]). Поскольку формула для дисперсии энергии системы вида (7а) у него уже была, то им были вычислены по отдельности все величины, входящие в левую и правую части формулы (60). Это означает, что данное соотношение неопределенностей

(в форме строгого равенства), которое и сегодня иногда вызывает полемику, можно было выписать в явном виде еще в декабре 1901 г.

Возвращаясь к формуле (60), хотелось бы отметить наиболее существенные обстоятельства, ярко демонстрирующие, несмотря на внешнее сходство, специфику статистической термодинамики по сравнению с квантовой динамикой. Прежде всего, было обнаружено [58], что соотношение неопределенностей Эйнштейна (60) непосредственно связано со вторым началом термодинамики для равновесных макропроцессов вблизи теплового равновесия и определяет условия устойчивости последнего. Этот результат значительно поднимает статус формулы (60) и одновременно показывает ее принципиальное отличие от соотношения неопределенностей Гейзенберга, которое, как принято считать, никак не связано со вторым началом.

Более того, хотя соотношения Эйнштейна и Гейзенберга в равной мере демонстрируют взаимозависимость соответствующих величин, ее характер при макро- и микроописании совершенно различен. Для последнего характерна обратная пропорциональность между соответствующими дисперсиями. В то же время для выражения (60), наоборот, характерна взаимная пропорциональность дисперсий обоих макропараметров системы. Во всех макросостояниях теплового равновесия они отличны и от нуля, и от бесконечности, что явно не соответствует принципу дополненности в первоначальной формулировке Бора.

Итак, сегодня можно констатировать, что соотношения неопределенностей Эйнштейна и Гейзенберга накладывают определенные ограничения на произведения дисперсий характерных физических величин. Каждое из них содержит нетривиальную правую часть, отражающую специфические корреляции между ними в пространствах макро- и микросостояний соответственно. 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 на систему. Именно наличие подобных неконтролируемых воздействий служит, на наш взгляд, фактором стохастичности, приводящим к необходимости вероятностного описания природы и на макро- и на микроуровнях. Это дает основания, в соответствии с предвидением Бора, рассматривать все эти самостоятельные статистические теории как неклассические.

Вместе с тем необходимо еще раз подчеркнуть, что неклассичность статистической термодинамики и теории броуновского движения отнюдь не является следствием принципа дополненности в первоначальной формулировке Бора. Это обстоятельство было констатировано после ожесточенной дискуссии в работах на эту тему последних лет [58, 59, 99–101]. Однако сколько-нибудь полный анализ и интерпретация возникшей ситуации до сих пор отсутствуют. К ним мы надеемся вернуться в отдельной публикации.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ. ТРАДИЦИИ ЭЙНШТЕЙНА В УНИВЕРСАЛЬНОМ ОПИСАНИИ ПРИРОДЫ

Прошло пятьдесят лет со времени завершения жизненного пути Эйнштейна. И сегодня имеются все возможности для глобального осмысления его научного наследия. Главное, на наш взгляд, о чем должна идти речь, — это выяснение роли традиций Эйнштейна в формировании концептуальной структуры современной физической картины мира.

Как показал наш анализ, статистико-термодинамические (или более широко — неклассические) представления Эйнштейна в целом воплотились в совокупность нескольких статистических теорий, создающих основу для целостности неклассической версии физической картины мира. Концептуально они объединены тем, что в каждой из них флуктуации физических характеристик и корреляции между ними играют существенную роль.

Первой из них по времени возникновения была статистическая механика в фазовом пространстве, которую Эйнштейн разработал одновременно и независимо от Гиббса. Хотя ее первоначальной задачей было механическое обоснование классической термодинамики, оказалось, что данная теория способна дать больше физических следствий, чем исходно ожидалось. В частности, она позволяет вычислять и флуктуации экстенсивных макропараметров (типа внутренней энергии или числа частиц). Однако среди них нет истинно термодинамических характеристик, таких как температура и энтропия, не имеющих механических аналогов. Эйнштейн ясно осознавал противоречивость этой ситуации, что побудило его к дальнейшим исследованиям.

Второй самостоятельной и, по существу, главной статистической теорией, успешно разрабатывавшейся Эйнштейном, была собственно статистическая термодинамика в пространстве макропараметров. К ее основным элементам относятся обобщенное нулевое начало, принцип Больцмана–Эйнштейна и теория флуктуаций, равноправно описывающая флуктуации как экстенсивных, так и интенсивных макропараметров. Более того, позже выяснилось, что в ее рамках между флуктуациями сопряженных макропараметров существуют нетривиальные корреляции в форме соотношений неопределенностей Эйнштейна.

Третьей статистической теорией, основы которой были заложены Эйнштейном, является теория броуновского движения или обобщенная теория диффузии, включающая уравнение Эйнштейна–Фоккера–Планка. В ней также существенны флуктуации физических характеристик и их корреляции. По современным представлениям, она является вполне самостоятельной теорией, в которой типичные для механики величины, такие как координата и импульс, имеют смысл макропараметров, зависящих от температуры. Развита последователями Эйнштейна современная версия этой теории справедлива

для любых моментов времени, что позволяет ее эффективно сопоставлять с квантовой динамикой для нестационарных состояний [105].

Наконец, четвертой из этих теорий была совокупность квантовых теорий излучения, кристалла и идеального одноатомного газа. Предсказанное Эйнштейном спонтанное излучение, аналогичное спонтанному радиоактивному распаду ядер, открыло эпоху развития стохастических представлений на микроуровне описания природы. В итоге именно его убедительные аргументы сыграли решающую роль в признании фундаментальности квантовой теории в целом. В дальнейшем заложенные Эйнштейном представления были развиты его выдающимися последователями в квантовую механику и квантовую теорию поля вплоть до ее современных версий.

Резюмируя кратко описание термодинамического наследия Эйнштейна, необходимо вспомнить высказывание Борна (1949 г.) [6]: «Эйнштейна следовало бы признать одним из величайших физиков-теоретиков всех времен даже в том случае, если бы он не написал ни одной строчки по теории относительности». Это мнение знаменитого ученого и друга Эйнштейна свидетельствует о том, что, несмотря на незавершенность исследований Эйнштейна по статистической термодинамике, для будущего науки именно они могут оказаться первостепенными. Он стал родоначальником качественно новых — неклассических — представлений о природе, в которых центральное место занимает стохастическое описание происходящих в ней процессов. Этим Эйнштейн существенно расширил палитру красок, используемых для описания природы и тем самым обогатил физическую картину мира новыми образами и оттенками.

По мнению многих выдающихся физиков, включая Лейбница, Маха, Планка и самого Эйнштейна, формирование единой физической картины мира, адекватной природе, представляет собой высшую цель физики. Другое дело, окажется ли эта единая картина в конечном итоге составной или целостной. Как высказался в 1946 г. Планк [106], «... если попытаться одним кратким словом охарактеризовать тот пункт, в котором Лейбниц оказал наибольшее влияние на современное нам направление мысли, то им окажется понятие целостности».

Рассматривая с этой точки зрения научное наследие Эйнштейна в целом, можно прийти к выводу, что он на протяжении всей жизни руководствовался именно этим заветом Лейбница. Действительно, до Эйнштейна физика представляла собой мозаику достаточно успешных, но слабо связанных между собой и даже порой противоречащих друг другу теорий. В конечном итоге вся его работа как в теории относительности, так и в термодинамике была направлена на преодоление этой разобщенности различных взглядов на природу. Главное методологическое достижение Эйнштейна в этих исследованиях состояло в том, что он сумел продемонстрировать фундаментальную роль глобальных или интенсивных величин, которые характеризуют систему

в целом. К ним относятся, например, температура в термодинамике или тензор энергии–импульса в общей теории относительности. Тем самым он заложил основы для формирования целостной физической картины мира и создал условия для оценки относительной роли глобальных и локальных величин в описании природы.

Почти все исследования Эйнштейн осуществлял в рамках двух универсальных взглядов на природу — геометрии и термодинамики в самом широком смысле слова, и их результаты сыграли и продолжают играть огромную роль в осознании целостности современного описания природы. Геометрическое мышление Эйнштейна позволило ему реализовать концепцию целостности в классической его версии, основанной на идее фундаментальности, первичности детерминистского описания природы на всех уровнях. Термодинамическое мышление Эйнштейна, в свою очередь, создало возможности для реализации концепции целостности в его неклассической версии. В ее основе лежит представление о фундаментальности, первичности стохастического описания природы и на макро-, и на микроуровне. Помимо всего прочего, важнейшее значение исследований Эйнштейна состоит в демонстрации того, что макроописание природы не может основываться исключительно на ее микроописании. Ныне эти взгляды становятся все более признанными [2, 107]. В силу этого в современной физической картине оба уровня описания природы все более проявляют себя как самостоятельные.

Оценивая концептуальную роль термодинамики Эйнштейна в широком смысле слова, воплощенную в его статистических теориях, с учетом их развития за последние 50 лет, можно утверждать следующее. С современной точки зрения ядро статистико-термодинамического подхода Эйнштейна к описанию природы на всех уровнях состоит в том, что в природе, как правило, реализуются такие состояния, в которых значения сопряженных физических характеристик определены с некоторым разбросом. Тем самым все физические параметры являются случайными величинами, характеризуемыми средними значениями и дисперсиями, между которыми имеют место существенные корреляции. Именно глобальное представление о роли флуктуаций и их корреляций создает основания для установления взаимосвязей между классической и неклассической версиями физической картины мира.

Предположение о подобном направлении развития данной идеи не является каким-либо изыском теоретической мысли, оно актуально и для современного эксперимента. Освоение области сверхнизких температур и наноструктур, когда среднеквадратичное отклонение температуры системы оказывается сравнимым с ее средним значением, демонстрирует потребность в дальнейшем обобщении стандартной термодинамики [108]. В подтверждение этого тезиса достаточно привести лишь три высказывания из работ последних лет.

«Мы уверены, что флуктуации температуры имеют физический смысл и предлагаем общую процедуру для их непосредственного обнаружения на опыте» [109].

«В пределе сверхнизких температур, когда $\Delta T \gg T$, при достаточно малых T понятие температуры системы становится неопределенным, хотя понятие температуры термостата остается справедливым» [41].

«Из термодинамики черных дыр следует существенное указание на то, что даже стандартное понятие «обычной энтропии» материи является неадекватным» [110].

Более того, развитие идей Эйнштейна позволяет, в принципе, надеяться на то, что с единых позиций удастся описать состояния как полного, так и неполного (или локального) теплового равновесия, когда роль флуктуаций оказывается еще более значительной. Не исключено, что на этом пути термодинамический язык позволит создать последовательное описание существенных особенностей открытых микросистем и внести вклад в решение современных проблем физики высоких энергий, ранней Вселенной и создания квантовых компьютеров.

Творческое наследие Эйнштейна позволяет предположить и возможность следующего фундаментального шага к целостному описанию природы. Напомним в этой связи, что, помимо термодинамики, другой универсальной идеологией Эйнштейна была геометрия в широком смысле слова. В настоящее время уже началось широкое использование геометрических идей при обобщении термодинамики [111]. Поэтому вполне можно допустить, что геометрия пространства состояний или пространства соответствующих параметров сыграет такую же объединяющую роль в неклассической версии физической картины мира, какую в свое время сыграла геометрия в пространстве событий в ее классической версии.

Основанием для такого суждения может служить то обстоятельство, что во всех трех самостоятельных статистических теориях, развивавшихся Эйнштейном, в качестве объединяющего начала выступают соответствующие соотношения неопределенностей, представляющие собой геометрические ограничения на физические характеристики объектов и их состояний. В собственно статистической термодинамике и обобщенной теории диффузии (или теории броуновского движения) — это соотношения Эйнштейна. В свою очередь, в квантовой динамике ту же роль играют соотношения неопределенностей Шредингера [112, 113], обобщающие соотношения Гейзенберга. В их правые части, наряду с широко известными вкладами коммутаторов операторов соответствующих физических величин, во многих важных случаях вносят вклады и антикоммутаторы операторов тех же величин, близкие по смыслу к вкладам корреляторов в соотношение Эйнштейна в его статистических теориях.

Заметим также, что объединение концепций геометрии и термодинамики вполне может произойти и при описании природы в пространстве событий. Широко используемая ныне в теории суперструн и ее обобщениях некоммутативная геометрия также неизбежно связана с понятием флуктуаций и их корреляций. Поэтому и в этой теории, по-видимому, должны играть важную роль соотношения неопределенностей того или иного типа.

Наконец, еще одна заложенная Эйнштейном традиция состоит в использовании «термодинамической оболочки» для развития квантовых представлений, что можно было бы считать прологом к созданию современной квантовой теории поля с ее универсальным понятием вакуума, применяемой и при наличии термостата. За последние десятилетия все более распространяется убеждение в ее плодотворности. Оно основано, в частности, на том, что именно квантовая теория поля позволяет эффективно использовать язык геометрии и термодинамики. Так, в этой теории уже нашли свое место представления геометрии расслоенных пространств и пространств высших размерностей. Успешно развиваются версии этой теории при конечных температурах, включая теорию суперструн.

В их числе, прежде всего, следует отметить термополевую динамику [114, 115], позволяющую гармонично сочетать существенные черты стандартной квантовой теории поля и неравновесной статистической термодинамики [116] и учитывать важную роль квантовых конденсатов, понятие о которых впервые было введено Эйнштейном [81]. Характерная особенность термополевой динамики состоит в том, что она опирается на универсальное понятие термополевого вакуума, объединяющего привычные понятия «холодного вакуума» и термостата. В ее рамках успешно развиваются представления о фазовых переходах от одного неэквивалентного термополевого вакуума к другому, позволяющие с единых позиций описывать особенности эволюции ранней Вселенной, обобщения Стандартной модели элементарных частиц и наиболее экзотические свойства конденсированных сред.

В итоге сочетание геометрических, квантово-полевых и статистико-термодинамических идей, исходно присущее Эйнштейну, может создать прочную основу для объединения классической и неклассической версий микро- и макроописания природы и тем самым приблизить реализацию идеала Лейбница, Маха, Планка и Эйнштейна — построение целостной физической картины мира.

Благодарности. Автор выражает глубокую благодарность всем участникам семинаров Лаборатории теоретической физики им. Н. Н. Боголюбова ОИЯИ (рук. А. Н. Сисакян), Института истории естествознания и техники им. С. И. Вавилова РАН (рук. В. П. Визгин), Института философии РАН (рук. Е. А. Мамчур), кафедры общей ядерной физики МГУ им. М. В. Ломоносова (рук. Б. С. Ишханов), кафедры общей физики МФТИ (рук. А. Д. Гладун), кафедры теоретической физики РУДН (рук. Ю. П. Рыбаков) и моим коллегам

А. Г. Башкирову, Н. В. Вдовиченко, О. Н. Голубевой, А. И. Оксаку, Ю. Г. Рудому, В. И. Санюку и С. Ф. Тимашеву за внимание к работе и конструктивную критику.

Выражаю искреннюю признательность всем коллегам, рецензировавшим данный обзор, и прежде всего Н. М. Плакиде, за принципиальные замечания, способствовавшие значительному углублению понимания автором существа затронутых проблем. Особенная благодарность О. Н. Голубевой за стимулирующие дискуссии и бесценную помощь в работе над окончательным вариантом рукописи.

Данная работа была поддержана грантом РГНФ (05-03-03361а)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Mehra J.* Einstein and the Foundation of Statistical Mechanics // *Physica A.* 1975. V. 79. P. 447.
2. *Лафлин Р. Б.* // УФН. 2000. Т. 170. С. 292.
3. *Einstein A.* Out of My Later Years. N. Y., 1950. P. 54.
4. *Einstein A.* Motiv des Forschens. Zu Max Planks 60 Geburtstag // *Aussprachen in der Deutsche physikalische Gesellschaft.* Karlsruhe, 1918. S. 29 (пер.: *Эйнштейн А.* Собр. науч. тр. М., 1967. Т. IV. С. 39).
5. *Einstein A.* Autobiographisches (Autobiographical Notes) // *Albert Einstein: Philosopher-Scientist* / Ed. P. A. Schilpp. N. Y., 1949 (пер.: Там же. С. 270).
6. *Born M.* Einstein's Statistical Theories // *Albert Einstein: Philosopher-Scientist* / Ed. P. A. Schilpp. N. Y., 1949. P. 163 (пер.: *Борн М.* Физика в жизни моего поколения: Сб. ст. М., 1963. С. 172).
7. *Seelig C.* Albert Einstein. Zurich: Europa Ver., 1950 (пер.: *Зелиг К.* Альберт Эйнштейн. 2-е изд. М.: Атомиздат, 1966).
8. *Klein M. J.* Thermodynamics in Einstein's thought // *Science.* 1967. V. 157. P. 509 (пер.: Эйнштейновский сб. 1978–1979. М.: Наука, 1983. С. 150).
9. *Pais A.* The Science and the Life of Albert Einstein. Oxford: Oxford Univer. Press, 1982 (пер.: *Пайс А.* Научная деятельность и жизнь Альберта Эйнштейна. М.: Наука, 1989).
10. *Вдовиченко Н. В.* Развитие фундаментальных принципов статистической физики в первой половине XX века. М.: Наука, 1986.
11. *Einstein A.* // *Ann. Phys.* 1911. V. 34. P. 175 (пер.: *Эйнштейн А.* Собр. науч. тр. М., 1966. Т. III. С. 252).
12. *Einstein A.* // *Ann. Phys.* 1901. V. 4. P. 513 (пер.: Там же. С. 7).
13. *Einstein A.* // *Ann. Phys.* 1902. V. 8. P. 798 (пер.: Там же. С. 18).
14. *Einstein A.* Autobiographisches (Autobiographical Notes) // *Albert Einstein: Philosopher-Scientist* / Ed. P. A. Schilpp. N. Y., 1949 (пер.: *Эйнштейн А.* Собр. науч. тр. М., 1967. Т. IV. С. 277).
15. *Einstein A.* // *Ann. Phys.* 1902. V. 9. P. 417 (пер.: *Эйнштейн А.* Собр. науч. тр. М., 1966. Т. III. С. 34).
16. *Einstein A.* // *Ann. Phys.* 1903. V. 11. P. 170 (пер.: Там же. С. 50).

17. *Einstein A.* // Ann. Phys. 1904. V. 14. P. 351 (пер.: Там же. С. 67).
18. *Shankland R.S.* Talks with Albert Einstein // Amer. J. Phys. 1963. V. 31. P. 47 (пер.: УФН. 1965. Т. 87. С. 4; 711).
19. *Einstein A.* // Ann. Phys. 1907. V. 22. P. 569 (пер.: *Эйнштейн А.* Собр. науч. тр. М., 1966. Т. III. С. 145).
20. *Einstein A.* // Ann. Phys. 1910. V. 33. P. 1275 (пер.: Там же. С. 216).
21. *Einstein A.* // Proc. of the 1st Solvay Conf. / Eds. P. Langevin, M. de Broglie. Paris, 1912. P. 407 (пер.: Там же. С. 277).
22. *Einstein A.* // Verhandl. Dtsch. Phys. Ges. 1914. Bd. 16. S. 820 (пер.: Там же. С. 328).
23. *Frank Ph.* «Lotos» // Naturwiss. Zeitschrift. 1916. Prag. S. 64.
24. *Furth R.* // Physik. Zeitschrift. 1917. Bd. 18. S. 395.
25. *Laue M.* // Ibid. S. 542.
26. *Szilard L.* // Zs. Phys. 1925. Bd. 32. S. 753.
27. *Gibbs J.W.* Elementary Principles in Statistical Mechanics. New Haven: Yale Univer. Press, 1902 (пер.: *Гиббс Дж. В.* Основные принципы статистической механики. Термодинамика. Статистическая механика. М., 1982).
28. *Gibbs J.W.* Elementare Grundlagen der statistischen Mechanik. Leipzig: Teubner, 1905.
29. *Perrin J.* Les Atoms. 4th ed. Paris: Librairie Alcan, 1914 (пер.: *Перрен Ж.* Атомы. М.: Госиздат, 1924).
30. *Lorentz H.A.* Les Theories Statistiques en Thermodynamique. Leipzig; Berlin: Teubner, 1916 (пер.: *Лоренц Г. А.* Статистические теории в термодинамике. М.; Л.: ОНТИ, 1935).
31. *Plank M.* Einfuhrung in die Theorie der Warme. Leipzig: Hirzel, 1930 (пер.: *Планк М.* Введение в теоретическую физику. Теория теплоты. М.; Л.: ОНТИ, 1935 Ч. V).
32. *Фок В. А.* Предисловие // *Крылов Н. С.* Работы по обоснованию статистической физики. М.; Л., 1950.
33. *Зубарев Д. Н.* Неравновесная статистическая термодинамика. М.: Наука, 1971.
34. *Хинчин А. Я.* Математические основания статистической механики. М.; Л.: Гостехтеориздат, 1943.
35. *Jaynes E.T.* // Phys. Rev. 1957. V. 106. P. 620; V. 108. P. 171.
36. *Lorentz H.A.* // Proc. of the 1st Solvay Conf. / Eds. P. Langevin, M. de Broglie. Paris, 1912. P. 441.
37. *Einstein A.* // Ibid. P. 443 (пер.: *Эйнштейн А.* Собр. науч. тр. М., 1966. Т. III. С. 308).
38. *Plank M.* // Verhandl. Dtsch. Phys. Ges. 1900. Bd. 2. S. 237 (пер.: *Планк М.* Избр. тр. М., 1975. С. 270).
39. *Jammer M.* The Conceptional Development of Quantum Mechanics. N. Y.: McGraw-Hill, 1966 (пер.: *Джеммер М.* Эволюция понятий квантовой механики. М.: Наука; Физматлит, 1985).
40. *Гегель Ф.* Сочинения. 1937. Т. V. Наука логики. С. 241.
41. *Wu J., Widom A.* // Phys. Rev. E. 1998. V. 57. P. 5; 5178.
42. *Kent A.* Experimental Low Temperature Physics. N. Y.: Amer. Inst. Phys., 1993.
43. *Einstein A.* // Ann. Phys. 1905. V. 17. P. 132 (пер.: *Эйнштейн А.* Собр. науч. тр. М., 1966. Т. III. С. 92).
44. *Plank M.* // Ann. Phys. 1901. V. 4. P. 553 (пер.: *Планк М.* Избр. тр. М., 1975. С. 258).

45. Boltzmann L. // Wiener Ber. 1877. Bd. 76. S. 373.
46. Einstein A. // Phys. Zs. 1909. Bd. 10. S. 185 (пер.: Эйнштейн А. Собр. науч. тр. М., 1966. Т. III. С. 164).
47. Рудой Ю. Г., Суханов А. Д. // УФН. 2000. Т. 170, вып. 12. С. 1265.
48. Mandellrot B. An Outline of a Purely Phenomenological Theory of Statical Thermodynamics; 1. Canonical Ensembles // IRE Trans. Information Theory IT-2. 1956. P. 190–203.
49. Mandelbrot B. // J. Math. Phys. 1964. V. 5. P. 164.
50. Wigner E. P. // Biogr. Mem. Nat. Acad. Sci. 1964. V. 40. P. 337.
51. Lewis G. // Bull. Am. Chem. Soc. 1931. V. 53. P. 2578.
52. Munster A. // Physica. 1960. V. 26. P. 1117; Nuovo Cim. Suppl. 1960. V. 13 (пер.: Мюнстер А. Теория флуктуаций // Термодинамика необратимых процессов / Ред. Д. Н. Зубарев. М., 1962. С. 36); Statistical Thermodynamics. 2nd ed. Berlin: Springer Ver., 1969. V. 1.
53. Kittel C. Temperature Fluctuation: an Oxymoron // Phys. Today. 1988. V. 41, No. 5. P. 93.
54. Mandelbrot B. Temperature Fluctuation: a Well-defined and Unavoidable Notion // Phys. Today. 1989. V. 42, No. 1. P. 71.
55. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Статистическая физика. М.; Л.: ОНТИ, 1938 (пер.: Landau L., Lifshitz E. Statistical Physics. Oxford: Oxford Univer. Press, 1938).
56. Foulter R. H. Statistical Mechanics. 2nd ed. Cambridge: Cambr. Univer. Press, 1936.
57. Tolman R. C. The Principles of Statistical Mechanics. London, 1938.
58. Lavenda B. // Intern. J. Theor. Phys. 1987. V. 26. P. 1069; Statistical Physics: a Probabilistic Approach. N. Y.: Willey and Sons, 1991 (пер.: Лавенда Б. Статистическая физика: вероятностный подход. М.: Мир, 1999).
59. Uffink J., van Lith J. // J. Found. Phys. 1998. V. 28. P. 323.
60. Einstein A. Inaugural dissertation. Zurich Universitat, 1905 (пер.: Эйнштейн А. Собр. науч. тр. М., 1966. Т. III. С. 75).
61. Einstein A. // Ann. Phys. 1905. V. 17. P. 549 (пер.: Там же. С. 108).
62. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Статистическая физика / Ред. Л. П. Питаевский. 5-е изд. М.: Физматлит, 2001. Ч. I.
63. Markoff A. A. // Бюл. Санкт-Петербургской акад. 1911. Вып. 5. С. 113.
64. Fokker A. D. // Ann. Phys. 1914. V. 43. P. 810;
Plank M. // Sitzungsber. Akad. Wiss. 1917. S. 324.
65. Einstein A. // Ann. Phys. 1906. V. 19. P. 371 (пер.: Эйнштейн А. Собр. науч. тр. М., 1966. Т. III. С. 118).
66. Колмогоров А. Н. Основные понятия теории вероятностей. М., Наука, 1974.
67. Nyquist H. // Phys. Rev. 1927. V. 29, No. 4. P. 614.
68. Einstein A. // Zs. Elektrochem. 1907. Bd. 13. S. 41 (пер.: Эйнштейн А. Собр. науч. тр. М., 1966. Т. III. С. 149).
69. Chandrasekhar S. // Rev. Mod. Phys. 1943. V. 15. P. 1 (пер.: Чандрасекар Ш. Стохастические проблемы в физике и астрономии. М.: Изд-во иностр. лит., 1948).
70. Furth R. // Zs. Phys. 1933. Bd. 81. S. 143.
71. Fényes I. // Zs. Phys. 1952. Bd. 132. S. 81 (пер.: Вопросы причинности в квантовой механике: Сб. ст. М., 1955. С. 244).

72. *Einstein A.* // *Naturwiss.* 1917. Bd. 5. S. 737 (пер.: *Эйнштейн А.* Собр. науч. тр. М., 1967. Т. IV. С. 36).
73. *Einstein A.* // *Ann. Phys.* 1906. V. 20. P. 199 (пер.: *Эйнштейн А.* Собр. науч. тр. М., 1966. Т. III. С. 128).
74. *Einstein A.* // *Ann. Phys.* 1907. V. 22. P. 180 (пер.: Там же. С. 134).
75. *Bohr N.* // *Phil. Mag.* 1913. V. 26. P. 1 (пер.: *Бор Н.* Избр. науч. тр. М., 1970. Т. I. С. 81).
76. *Einstein A.* // *Phys. Zs.* 1909. Bd. 10. S. 817 (пер.: *Эйнштейн А.* Собр. науч. тр. М., 1966. Т. III. С. 181).
77. *Einstein A.* // *Mitt. Phys. Ges. Zurich.* 1916. Bd. 18. S. 47 (пер.: Там же. С. 393).
78. *Фок В. А.* // *УФН.* 1957. Т. 62, вып. 4. С. 461.
79. *de Broglie L.* // *Compt. Rend. Acad. Sci.* 1923. V. 177. P. 507 (пер.: *УФН.* 1967. Т. 93. С. 178).
80. *Bose S. N.* // *Zs. Phys.* 1924. Bd. 26. S. 178 (пер.: *Эйнштейн А.* Собр. науч. тр. М., 1966. Т. III. С. 475).
81. *Einstein A.* // *Sitzungsber. Acad. Wiss. Phys. Math. Kl.* 1924. S. 261 (пер.: Там же. С. 481).
82. *Einstein A.* // *Sitzungsber. Acad. Wiss. Phys. Math. Kl.* 1925. S. 3 (пер.: Там же. С. 489).
83. *Einstein A.* // *Sitzungsber. Acad. Wiss.* 1925. Bd. 23. S. 18 (пер.: Там же. С. 503).
84. *Schroedinger E.* // *Ann. Phys.* 1926. V. 79. P. 361 (пер.: *Вариационные принципы механики.* М., 1959. С. 668).
85. *Born M.* // *Zs. Phys.* 1926. Bd. 38. S. 803 (пер.: *УФН.* 1977. Т. 122. С. 632).
86. *Dirac P. A. M.* // *Proc. Roy. Soc. London. A.* 1927. V. 113. P. 621 (пер.: *Дирак П. А. М.* Собр. науч. тр. / Ред. А. Д. Суханов. М., 2003. Т. 2. С. 171).
87. *Heisenberg W.* // *Zs. Phys.* 1925. Bd. 33. S. 879 (пер.: *УФН.* 1977. Т. 122, вып. 4. С. 657).
88. *Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.* // *ЖЭТФ.* 1937. Т. 7. С. 819.
89. *Френкель Я. И.* *Принципы теории ядра.* М.: Изд-во АН СССР, 1950.
90. *Вайскопф В.* *Лекции по ядерной физике.* М.: Изд-во иностр. лит., 1952.
91. *Heisenberg W.* *Der Teil und das Ganze.* München: R. Piper, 1969 (пер.: *Гейзенберг В.* *Физика и философия. Часть и целое.* М., 1989. С. 227).
92. *Квасников И. А.* *Термодинамика и статистическая физика. Теория неравновесных процессов.* М.: Изд-во Моск. ун-та, 1987.
93. *Боголюбов Н. Н. и др.* *Общие принципы квантовой теории поля.* М.: Наука, 1987.
94. *Прохоров Ю. В., Розанов Ю. А.* *Теория вероятностей.* 3-е изд. М.: Наука, 1987.
95. *Суханов А. Д.* // *ТМФ.* 2000. Т. 125, вып. 2. С. 221; *ЭЧАЯ.* 2001. Т. 32, вып. 5. С. 1177.
96. *Nelson E.* // *Phys. Rev.* 1966. V. 150. P. 1079; *Dynamical Theories of Brownian Motion.* Princeton: Princeton Univer. Press, 1967.
97. *Wiener N.* // *J. Math. Phys.* 1923. V. 2, No. 3. P. 131.
98. *Greene R. G., Callen H. B.* // *Phys. Rev.* 1951. V. 83. P. 1231.
99. *Gilmore R.* // *Phys. Rev. A.* 1985. V. 31, No. 5. P. 3237.
100. *Caianello E. R., Noce C.* *A Metric Model for Thermodynamics: Uncertainties Relations* // *Gazzetta Chimica Italiana.* 1984. P. 244–254.
101. *Lindhard J.* // *Proc. N. Bohr Centenary Symp., Copenhagen, 1985. Amsterdam, 1986.* P. 99.
102. *Schlögl F. J.* // *Phys. Chem. Solids.* 1988. V. 49. P. 679.

-
103. *Golin S. J.* // *Math. Phys.* 1985. V. 26. P. 2781.
 104. *Oppenheim I.* Ensembles Versus Assemblies and the Approach to Equilibrium // *Proc. of the Gibbs Symp. Yale Univer., May 1989* / Eds. O.G. Caldi, G.D. Mostow. Amer. Math. Soc., AIP. New Haven, 1990. P. 143–154.
 105. *Суханов А. Д.* // *ТМФ.* 2004. Т. 139, вып. 1. С. 129.
 106. *Planck M.* // *Z. Naturforschung.* 1946. Bd. 1. S. 298 (пер.: *Планк М.* Избр. научные труды. М., 1975. С. 683).
 107. *Штермер Х.* // *УФН.* 2000. Т. 170. С. 304.
 108. *Quantum Limits of Second Law* / Ed. D.P. Sheehan. San-Diego: AIP, 2002.
 109. *Gunther L.* // *J. Low Temperature Physics.* 1989. V. 77, No. 1/2. P. 151.
 110. *Bekenstein J. D.* Quantum Black Holes as Atoms. gr-qc/9901033 V. 1.
 111. *Weinhold F.* // *J. Chem. Phys.* 1975. V. 63. P. 2479;
Ruppeiner J. // *Rev. Mod. Phys.* 1995. V. 67, No. 3. P. 605.
 112. *Schroedinger E.* // *Ber. Kgl. Akad. Wiss. Berlin.* 1930. S. 296 (пер.: *Шредингер Э.* Избр. тр. по квантовой механике. М., 1976. С. 210).
 113. *Суханов А. Д.* // *ТМФ.* 2002. Т. 132, вып. 3. С. 449.
 114. *Umezawa H., Matsumoto H., Tachiki M.* *Thermo Field Dynamics and Condensed States.* Amsterdam: North-Holland, 1982 (пер.: *Умэдзава Х., Мацумото Х., Такики М.* Термополевая динамика и конденсированные состояния. М.: Мир, 1985).
 115. *Umezawa H.* *Advanced Field Theory. Micro, Macro and Thermal Physics.* N.Y.: AIP, 1993.
 116. *Зубарев Д. Н., Токарчук М. В.* // *ТМФ.* 1991. Т. 88, вып. 2. С. 286.