

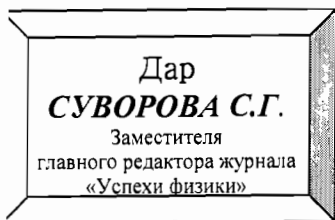
БРАУНОВСКОЕ ДВИЖЕНИЕ

А. ЭЙНШТЕЙН
М. СМОЛУХОВСКИЙ

СБОРНИК СТАТЕЙ

ПЕРЕВОД К. И. ФЕДЧЕНКО
ПОД РЕДАКЦИЕЙ Б. И. ДАВЫДОВА

С ДОПОЛНИТЕЛЬНЫМИ СТАТЬЯМИ
Ю. А. КРУТКОВА и В. И. ДАВЫДОВА



ОНТИ — ГЛАВНАЯ РЕДАКЦИЯ
ОБЩЕТЕХНИЧЕСКОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1936

• ПРЕДИСЛОВИЕ РЕДАКТОРА.

В 1827 г. английский ботаник Роберт Браун, работая с только что появившимся тогда ахроматическим объективом, заметил неожиданное для него явление: мельчайшие материальные частицы, взвешенные в жидкости, находившейся в поле зрения микроскопа, непрерывно двигались. Движение это было совершенно неправильное, частицы описывали самые причудливые изломанные траектории, ни секунды не оставаясь в покое. Так как частички, с которыми имел дело Браун, были органического происхождения — первые опыты производились с цветочной пылью — естественна была мысль о том, что здесь мы имеем дело с проявлением живой материи, с движением каких-то „первичных частиц“ ее. От подобного рода заключений вскоре, однако, пришлось отказаться: микроскопические неорганические частички двигались столь же энергично, как и органические.

Работы дальнейших исследователей обнаружили ряд своеобразных черт брауновского движения. Отдельные частицы движутся совершенно независимо одна от другой. Нельзя, поэтому, объяснять движе-

ние конвекционными потоками в жидкости, нагреванием под действием световых лучей и тому подобными факторами. На нем несколько не отражаются внешние колебания, вызываемые уличным движением и т. д.; таким путем создаются массовые потоки частичек, не имеющие ничего общего с брауновским движением. Далее, брауновское движение не проявляет ни малейшей тенденции к прекращению. Наблюдения можно продолжать как угодно долго, — по истечении многих месяцев частицы продолжают вести себя так же активно, как и вначале. При этом движение происходит тем энергичнее, чем частички мельче; на это обратил внимание еще сам Браун. Наконец, и это оказалось, быть может, самым важным, брауновское движение совершенно универсально. Оно наблюдается решительно у всех частиц, если только они достаточно малы. Двигутся не только частицы, находящиеся в жидкости: брауновское движение наблюдается и у частиц, висящих в газе. Таким образом мы имеем здесь дело с совершенно общим физическим явлением, которое требует такого же общего объяснения.

Открытие брауновского движения в свое время привлекло к себе мало внимания. Это объясняется прежде всего тем, что имевшихся тогда в физике теоретических представлений было недостаточно для его объяснения. Только с появлением механической теории теплоты или, как она сейчас обычно именуется, кинетической теории материи, возможно

стало правильное теоретическое объяснение брауновского движения.

Уже Винер (1863) пришел к заключению, что движение не может иметь причин ни в самих частичках, ни во внешних воздействиях на жидкость и должно быть отнесено на счет внутренних движений, характерных для жидкого состояния. Однако эти правильные заключения были у Винера перемешаны с туманными рассуждениями о взаимодействии молекул с „атомами эфира“, и они прошли незамеченными. Первыми исследователями, ясно указавшими, что причиной брауновского движения взвешенных в жидкости частиц являются тепловые движения молекул жидкости, были Карбонелль (1874) и Рэмзей (1876). Вскоре вслед за ними Дельсо развивает эту мысль таким образом: „В случае большой поверхности (частицы) молекулярные удары, являющиеся причиной давления, не производят никакого действия на взвешенное тело, так как в общем они совершенно равномерно толкают тело со всех сторон. Если же поверхность тела так мала, что неправильности толчков уже не могут уравновеситься, то мы будем иметь дело с давлениями, меняющимися от точки к точке. Тогда закон больших чисел уже не приводит к выравниванию давлений и их равнодействующая уже не будет равна нулю; она будет все время меняться как по величине, так и по направлению“. Здесь мы имеем, таким образом, совершенно правильное объяснение, но только в 1905 г. Эйн-

штейн, исходя из общих законов статистической механики, дал точную количественную теорию брауновского движения.

Как известно, исследования Больцмана, заложившие фундамент статистической физики, встретили в свое время скептическое отношение к себе. Соединение вероятностных соображений с однозначными законами классической элементарной механики многим крупным мыслителям казалось внутренне противоречивым. Неясным казалось, прежде всего, каким образом из обратимых во времени законов механики может получаться термодинамическая необратимость; относящиеся сюда рассуждения Больцмана показались недостаточно убедительными. Несмотря на все свои успехи, статистическая механика продолжала висеть в воздухе до тех пор, пока не были обнаружены явления, демонстрирующие ее законы со всей непосредственной наглядностью. Таким явлением и оказалось брауновское движение. Приходится удивляться, как мог этот решающий опыт ускользнуть от внимания самого Больцмана: теория Эйнштейна появилась как раз в год его смерти.

Наряду с работами Эйнштейна большую роль сыграли работы Смолуховского. Теория Смолуховского, хотя и приближенная, имеет перед эйнштейновской преимущество большей наглядности, позволяя глубже проследить механизм явления.

Теория брауновского движения явилась для физиков тем примером, и притом примером, допускающим

экспериментальную проверку, на котором можно ясно исследовать основные проблемы физической статистики. Непрерывный переход от обратимых процессов к необратимым, связь статистики с догматической термодинамикой—все эти основные вопросы были исчерпывающе разъяснены только тогда, когда их можно было математически точно разобрать на простом конкретном примере брауновского движения. Сюда относятся прежде всего важные работы Смолуховского о пределах применимости второго начала термодинамики.

Кроме основных работ Эйнштейна и Смолуховского в настоящий сборник вошли также три доклада Смолуховского на конференциях в Гёттингене и в Мюнстере. В этих докладах изложение ведется в более общей форме, с меньшим количеством вычислений; они казались нам, поэтому, более подходящими для широких кругов читателей. Помимо того, в первом из них (1912) указаны некоторые, важные для приложений случаи брауновского движения, а в докладе 1916 г. вкратце изложена разработанная Смолуховским теория коагуляции. Статьи Эйнштейна и Смолуховского, вошедшие в соответствующие сборники „классиков Оствальда“, снабжены переведенными отсюда примечаниями Фюрта. Для прочих статей примечания написаны заново. Ссылки на примечания Фюрта заключены в квадратные скобки, на примечания редактора — в круглые.

После появления классических работ Эйнштейна

и Смолуховского, теория брауновского движения получила широкое развитие. В качестве примера применения современных методов физической статистики в сборник вошли интересные работы проф. Ю. А. Круткова, посвященные разным конкретным задачам теории брауновского движения.

За последнее десятилетие теория брауновского движения приобрела важное прикладное значение. Непрерывно повышающаяся чувствительность физических приборов в настоящее время сделала уже ощутимым тот предел, который брауновское движение частей прибора владет точности всякого измерения. Обзор относящихся сюда работ помещен в конце сборника.

Б. И. Давыдов

А. ЭЙНШТЕЙН



А. ЭЙНШТЕЙН.

О ДВИЖЕНИИ ВЗВЕШЕННЫХ В ПОКОЯЩЕЙСЯ ЖИДКОСТИ ЧАСТИЦ, ТРЕБУЕМОМ МОЛЕКУЛЯРНО-КИНЕТИЧЕСКОЙ ТЕОРИЕЙ ТЕПЛОТЫ.¹

В этой работе должно быть показано, что, согласно молекулярно-кинетической теории теплоты, взвешенные в жидкости тела микроскопических размеров вследствие молекулярного теплового движения должны совершать движения такой величины, что они легко могут быть обнаружены под микроскопом. Возможно, что рассматриваемые здесь движения тождественны с так называемым „брауновским молекулярным движением“; однако доступные мне данные относительно последнего настолько неточны, что я не мог составить себе об этом определенного мнения. [1]

Если рассматриваемое здесь движение вместе с ожидаемыми закономерностями действительно будет наблюдаться, то классическая термодинамика уже для микроскопически различных областей не может считаться вполне действительной, и тогда возможно точное определение истинных атомных размеров. Если же, наоборот, предсказание этого движения не

¹ A. Einstein, Ann. d. Phys. 17, 549—560, 1905.

выполнится, то это будет веским аргументом против молекулярно-кинетического представления о теплоте.

§ 1. О приписываемом взвешенным частицам осмотическом давлении.

Пусть в некоторой части V^* всего объема V жидкости растворено z граммолекул какого-нибудь неэлектролитического вещества. Если объем V^* отделен от чистого растворителя проницаемой для растворителя, но не для растворенного вещества, перегородкой, то на эту перегородку будет действовать так называемое осмотическое давление, которое при достаточно большом значении $\frac{V^*}{z}$ удовлетворяет уравнению

$$pV^* = RTz. [2]$$

Если же вместо растворенного вещества в объеме V^* жидкости находятся малые взвешенные тела, которые точно так же не могут проникать через проницаемую для растворителя перегородку, то по классической термодинамике — по крайней мере пренебрегая не интересующей нас здесь силой тяжести — нельзя ожидать, что на перегородку будет действовать сила; ибо, согласно обычным представлениям, „свободная энергия“ системы зависит не от положения перегородки и взвешенных тел, а только от общей массы и природы взвешенного вещества, жидкости и перегородки, а также от давления и температуры. При вычислении свободной энергии необходимо конечно еще принять во внимание энергию и энтропию граничных поверхностей (капиллярные

силы); об этом мы, однако, можем не говорить, так как при рассматриваемых изменениях положения перегородки и взвешенных тел величина и свойства соприкасающихся поверхностей измениться не могут.

Однако с точки зрения молекулярно-кинетической теории теплоты, мы придем к другому представлению. Согласно этой теории, растворенная молекула отличается от взвешенного тела только по величине, и совершенно непонятно, почему некоторому количеству взвешенных тел не должно соответствовать такое же осмотическое давление, какое вызывает то же число растворенных молекул. Необходимо предположить, что, вследствие молекулярного движения жидкости, взвешенные в ней тела совершают, хотя и очень медленные, беспорядочные движения; при столкновении с перегородкой, отделяющей объем V^* , они будут производить на нее давление точно так же, как растворенные молекулы. Таким образом, если общее число тел, взвешенных в объеме V^* , будет

n , т. е. в единице объема $\frac{n}{V^*} = \gamma$, и если соседние тела достаточно далеко удалены друг от друга, то соответствующее осмотическое давление p будет:

$$p = \frac{RT}{V^*} \frac{n}{N} = \frac{RT}{N} \cdot \gamma,$$

где N — число действительных молекул в одной граммолекуле. В следующем параграфе будет показано, что молекулярно-кинетическая теория теплоты действительно приводит к такому выражению для осмотического давления.

§ 2. Осмотическое давление с точки зрения молекулярно-кинетической теории теплоты.¹

Пусть p_1, p_2, \dots, p_l означают переменные состояния некоторой физической системы, которые вполне определяют собою мгновенное состояние ее (например координаты и составляющие скоростей всех атомов системы), и пусть полная система уравнений для этих переменных дана в виде:

$$\frac{\partial p_v}{\partial t} = \varphi_v(p_1 \dots p_l) \quad (v = 1, 2, \dots, l),$$

причем $\sum \frac{\partial \varphi_v}{\partial p_v} = 0$; тогда энтропия системы выражается так:

$$S = \frac{\bar{E}}{T} + 2 \times \ln \int e^{-\frac{E}{2 \times T}} dp_1 \dots dp_l. [^3]$$

Здесь T означает абсолютную температуру, \bar{E} — энергию системы, E — энергию в функции от p_v . Интеграл распространяется на все комбинации значений p_v , совместимые с условиями задачи, связанная с упомянутой постоянной N соотношением $2 \times N = l$. Для свободной энергии мы получим:

$$F = -\frac{\bar{R}}{N} T \ln \int e^{-\frac{EN}{RT}} dp_1 \dots dp_l = -\frac{RT}{N} \ln B.$$

¹ В этом параграфе работы автора об основах термодинамики считаются известными (ср. Ann. d. Phys. 9 417, 1902; 11, 170, 1903). Для понимания результатов этой работы знание указанных работ, а также этого параграфа, обязательно.

Представим себе теперь, что в объеме V заключена жидкость; в некоторой части его V^* могут находиться растворенные молекулы или же взвешенные тела, которые полупроницаемой перегородкой удерживаются в объеме V^* ; этим меняются пределы интегрирования в выражениях для S и F . Пусть общий объем растворенных молекул или взвешенных тел будет мал по сравнению с V^* . В смысле упомянутой теории эта система вполне определяется переменными p_1, \dots, p_l .

Если бы даже молекулярная картина была установлена теперь во всех деталях, то и тогда вычисление интеграла B представляло бы такие трудности, что о точном расчете B вряд ли можно было бы думать. Однако здесь нам нужно только знать, как зависит F от величины объема V^* , в котором заключены все растворенные молекулы или взвешенные тела (которые мы в дальнейшем для краткости будем называть „частицами“).

Обозначим через x_1, y_1, z_1 прямоугольные координаты центра тяжести первой частицы, x_2, y_2, z_2 — второй и т. д., x_n, y_n, z_n — последней частицы и заключим центры тяжести каждой частицы в бесконечно малые области $dx_1 dy_1 dz_1, dx_2 dy_2 dz_2, \dots, dx_n dy_n dz_n$, которые все лежат в объеме V^* . Найдем значение интеграла, входящего в выражение для F , при условии, что центры тяжести всех частиц лежат в указанных только-что областях. Этот интеграл всегда можно привести к виду:

$$dB = dx_1 dy_1 \dots dz_n \cdot J,$$

где J не зависит ни от $dx_1 dy_1$ и т. д., ни от V^* , т. е. от положения полупроницаемой перегородки.

Но J не зависит также от положения областей, в которых лежат центры тяжести, и от объема

V^* , как это сейчас будет показано. Именно, зададим вторую систему бесконечно малых областей для центров тяжести частиц $dx'_1 dy'_1 dz'_1, dx'_2 dy'_2 dz'_2 \dots dx'_n dy'_n dz'_n$; пусть эти области отличаются от первоначально заданных только своим положением, но не величиной, и должны попрежнему заключаться в объеме V^* , тогда имеем аналогично:

$$dB' = dx'_1 dy'_1 \dots dz'_n \cdot J',$$

где

$$dx_1 dy_1 \dots dz_n = dx'_1 dy'_1 \dots dz'_n.$$

Таким образом

$$\frac{dB}{dB'} = \frac{J}{J'}.$$

Но из молекулярной теории теплоты, изложенной в цитированных работах,¹ следует, что $\frac{dB}{B}$ [4], или со-

ответственно $\frac{dB'}{B}$, равно вероятности того, что в произвольно выбранный момент времени центры тяжести частиц будут находиться в областях $(dx_1 \dots dz_n)$ или соответственно $(dx'_1 \dots dz'_n)$. Если жидкость однородна и движения отдельных частиц в ней (с достаточным приближением) друг от друга независимы и кроме того на частицы не действуют никакие силы, то, при одинаковой величине областей, вероятности, соответствующие объемам системам областей, должны быть равны друг другу, так что

$$\frac{dB}{B} = \frac{dB'}{B};$$

отсюда, а также из полученного только что уравнения следует:

$$J = J'.$$

Таким образом доказано, что J не зависит ни от V^* , ни от x_1, y_1, \dots, z_n . Интегрируя, получаем:

$$B = \int J dx_1 \dots dz_n = J V^{*n},$$

откуда

$$F = -\frac{RT}{N} \left(\ln J + n \ln V^* \right),$$

и

$$p = -\frac{\partial F}{\partial V^*} = \frac{RT}{V^*} \frac{n}{N} = \frac{RT}{N}.$$

Этим рассуждением показано, что существование осмотического давления является следствием молекулярно-кинетической теории теплоты и что, согласно этой теории, растворенные молекулы и взвешенные в равном количестве тела в сильно разбавленном виде совершенно равноценны для осмотического давления.

§ 3. ТЕОРИЯ ДИФФУЗИИ МАЛЫХ ВЗВЕШЕННЫХ ШАРОВ.

Пусть взвешенные частицы беспорядочным образом распределены в жидкости. Исследуем состояние динамического равновесия их, предполагая, что на каждую частицу действует сила K , зависящая от координат, но не от времени. Ради простоты допустим, что сила везде направлена по оси X .

Пусть ν есть число взвешенных частиц на единицу объема; тогда в случае термодинамического равно-

¹ A. Einstein, Ann. d. Phys. 11, 170, 1903.

веса ν должна быть такой функцией от x , что вариация свободной энергии для произвольного возможного перемещения δx взвешенного вещества будет равна нулю. Следовательно

$$\delta F = \delta E - T\delta S = 0.$$

Допустим далее, что жидкость ограничена плоскостями $x=0$ и $x=l$ и что сечение ее, перпендикулярное к оси X , равно 1. Тогда имеем:

$$\delta E = - \int_0^l K\nu \delta x dx$$

и

$$\delta S = \int_0^l R \frac{\nu}{N} \frac{\partial \delta x}{\partial x} dx = - \frac{R}{N} \int_0^l \frac{\partial \nu}{\partial x} \delta x dx.$$

Таким образом искомое условие равновесия будет:

$$-K\nu + \frac{RT}{N} \frac{\partial \nu}{\partial x} = 0 \quad (1)$$

или

$$K\nu - \frac{\partial p}{\partial x} = 0. \quad [^5]$$

Последнее уравнение показывает, что сила K уравновешивается силами осмотического давления.

Воспользуемся уравнением (1) для нахождения коэффициента диффузии взвешенного вещества. Мы можем представить только-что рассмотренное состояние динамического равновесия как наложение двух процессов, протекающих в противоположных направлениях, а именно:

1) движения взвешенного вещества под влиянием действующей на каждую отдельную частицу силы K и
2) процесса диффузии, являющегося следствием беспорядочного движения частиц вследствие молекулярного теплового движения.

Если взвешенные частицы имеют сферическую форму (с радиусом P) и коэффициент трения жидкости будет k , то скорость, сообщаемая силой K отдельной частице, равна ¹

$$\frac{K}{6\pi k P}, \quad [^5]$$

и через единицу поперечного сечения в единицу времени пройдет

$$\frac{\nu K}{6\pi k P}$$

частиц.

Обозначим далее через D коэффициент диффузии взвешенного вещества и через μ массу частицы; тогда, вследствие диффузии, за единицу времени пройдет

$$-D \frac{\partial(\mu\nu)}{\partial x} \text{ грамм}$$

или

$$-D \frac{\partial \nu}{\partial x}$$

частиц через единицу поперечного сечения. Должно наступить динамическое равновесие; следовательно

$$\frac{\nu K}{6\pi k P} - D \frac{\partial \nu}{\partial x} = 0. \quad (2)$$

¹ Ср. напр. G. Kirchhoff, Vorlesungen über Mechanik, 26. Vorlesung, § 4.

Из двух найденных условий (1) и (2) для динамического равновесия можно вычислить коэффициент диффузии. Получаем:

$$D = \frac{RT}{N} \frac{1}{6\pi\eta P}. \quad [7]$$

Таким образом коэффициент диффузии зависит, кроме универсальной постоянной и абсолютной температуры, еще только от коэффициента трения жидкости и величины взвешенных частиц.

§ 4. О беспорядочном движении взвешенных в жидкости частиц и отношении его к диффузии.

Перейдем теперь к более точному исследованию беспорядочного движения, вызываемого молекулярным тепловым движением и являющегося причиной рассмотренного в предыдущем параграфе явления диффузии.

Необходимо очевидно допустить, что движение каждой отдельной частицы совершается независимо от остальных частиц; кроме того движения одной и той же частицы в разные промежутки времени должны рассматриваться как независимые друг от друга, пока эти промежутки остаются не слишком малыми.

Введем в рассмотрение промежуток времени τ , очень малый по сравнению с наблюдаемыми промежутками времени, но всё же настолько большой, что движения частицы в двух следующих друг за другом промежутках могут рассматриваться как независимые друг от друга события. [8]

Пусть теперь в жидкости находится всего n взвешенных частиц. Через промежуток времени τ координаты

каждой частицы увеличатся на Δ , причем Δ для каждой частицы имеет разное (положительное или отрицательное) значение. Для частоты повторения Δ существует определенный закон; число dn частиц, которые за время τ перемещаются на величину, лежащую между Δ и $\Delta + d\Delta$, может быть выражено следующим уравнением:

$$dn = n\varphi(\Delta) d\Delta,$$

причем

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \varphi(\Delta) d\Delta = 1,$$

φ отлично от нуля только при очень малых значениях Δ и удовлетворяет условию

$$\varphi(\Delta) = \varphi(-\Delta).$$

Исследуем теперь, как зависит коэффициент диффузии от φ , причем мы опять ограничимся случаем, когда число частиц ν в единице объема зависит только от x и t .

Пусть $\nu = f(x, t)$ число частиц в единице объема; мы вычислим распределение частиц в момент времени $t + \tau$, исходя из распределения в момент t . По определению функции $\varphi(\Delta)$ легко получается число частиц, которые в момент времени $t + \tau$ находятся между двумя перпендикулярными к оси x плоскостями с абсциссами x и $x + dx$. Получим:

$$f(x, t + \tau) dx = dx \cdot \int_{\Delta=-\infty}^{\Delta=+\infty} f(x + \Delta) \varphi(\Delta) d\Delta.$$

Так как τ очень мало, мы можем теперь положить:

$$f(x, t + \tau) = f(x, t) + \tau \frac{df}{dt}.$$

Разложим далее $f(x + \Delta, t)$ в ряд по степеням Δ :

$$f(x + \Delta, t) = f(x, t) + \Delta \frac{\partial f(x, t)}{\partial x} + \frac{\Delta^2}{2!} \frac{\partial^2 f(x, t)}{\partial x^2} \dots \text{до беск.}$$

Это разложение мы можем внести под интеграл, так как для него существуют только очень малые значения Δ . Мы получаем:

$$f + \frac{\partial f}{\partial t} \cdot \tau = f \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi(\Delta) d\Delta + \frac{\partial f}{\partial x} \int_{-\infty}^{+\infty} \Delta \varphi(\Delta) d\Delta + \\ + \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\Delta^2}{2} \varphi(\Delta) d\Delta \dots$$

В правой части благодаря равенству $\varphi(\Delta) = \varphi(-\Delta)$ второй, четвертый и т. д. члены обращаются в нуль, в то время как из первого, третьего, пятого и т. д. членов каждый следующий очень мал по сравнению с предыдущим. Принимая во внимание, что

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \varphi(\Delta) d\Delta = 1,$$

и полагая

$$\frac{1}{\tau} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\Delta^2}{2} \varphi(\Delta) d\Delta = D,$$

мы получим из этого уравнения, ограничиваясь только первым и третьим членом правой стороны:

$$\frac{\partial f}{\partial t} = D \frac{\partial^2 f}{\partial x^2}. \quad (1)$$

Это известное дифференциальное уравнение диффузии, и D здесь коэффициент диффузии.

В связи с этим разложением находится еще одно важное соображение. До сих пор мы все частицы рассматривали в одной и той же координатной системе. Это однако не является необходимым, так как движения отдельных частиц независимы друг от друга. Будем теперь рассматривать движение каждой частицы в ее собственной координатной системе, начало которой совпадает с положением центра тяжести данной частицы в момент $t = 0$, с той только разницей, что теперь $f(x, t) dx$ обозначает число частиц, координаты x которых за время от $t = 0$ до $t = t$ возросли на величину, лежащую в пределах от x до $x + dx$. Также и в этом случае функция f изменяется согласно уравнению (1). Далее очевидно для $x \geq 0$ и $t = 0$ должно быть:

$$f(x, t) = 0$$

и

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f(x, t) dx = n.$$

Теперь задача, совпадающая с задачей о диффузии из одной точки (в пренебрежении взаимодействием диффундирующих частиц) математически вполне определена [9]; ее решение таково:

$$f(x, t) = \frac{n}{V 4\pi D} \frac{e^{-\frac{x^2}{4Dt}}}{\sqrt{t}}. \quad [10]$$

Распределение частоты повторения данного изменения положения за произвольный промежуток времени t таково же, как и распределение случайных ошибок, что и можно было ожидать. Важно однако, как постоянная в показателе связана с коэффициентом диффузии. Пользуясь этим уравнением, мы вычислим

перемещение λ_x вдоль оси X , которое в среднем испытывает частица, или — выражаясь точнее — корень квадратный из арифметического среднего квадратов перемещений вдоль оси X ; получаем:

$$\lambda_x = \sqrt{\overline{x^2}} = \sqrt{2Dt}. \quad [11]$$

Таким образом среднее смещение пропорционально корню квадратному из времени. Легко показать, что корень квадратный из среднего значения квадратов полных смещений частиц равен $\lambda_x \sqrt{3}$. [12]

§ 5. ФОРМУЛА ДЛЯ СРЕДНЕГО СМЕЩЕНИЯ ВЗВЕШЕННЫХ ЧАСТИЦ. НОВЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИСТИННОЙ ВЕЛИЧИНЫ АТОМОВ.

В § 3 мы нашли следующее значение для коэффициента диффузии взвешенного в жидкости вещества, имеющего вид малых шаров радиуса R :

$$D = \frac{RT}{N} \frac{1}{6\pi kP}.$$

Далее, в § 4 нами было получено среднее значение отклонения частиц в направлении оси X за время t :

$$\lambda_x = \sqrt{2Dt}.$$

Исключая D , мы получаем

$$\lambda_x = \sqrt{t} \cdot \sqrt{\frac{RT}{N} \frac{1}{3\pi kP}}.$$

Это уравнение показывает, как λ_x должно зависеть от T , k и P .

Подсчитаем величину λ_x за одну секунду, положив N согласно результатам кинетической теории газов. равным $6 \cdot 10^{23}$; в качестве жидкости возьмем воду при 17°C ($k = 1,35 \cdot 10^{-2}$), и пусть радиус частицы равен $0,001 \text{ м.м.}$ В результате получим:

$$\lambda_x = 8 \cdot 10^{-5} \text{ см} = 0,8 \text{ микрона.}$$

Среднее смещение за 1 минуту равно следовательно припл. 6 микронам.

Обратно, найденное соотношение может быть применено для определения N . Получим:

$$N = \frac{t}{\lambda_x^2} \cdot \frac{RT}{3\pi kP}.$$

Если бы какому-либо исследователю удалось вскоре разрешить поднятые здесь важные для теории теплоты вопросы! [18]

Берн, май 1905 г.

А. ЭЙНШТЕЙН.

К ТЕОРИИ БРАУНОВСКОГО ДВИЖЕНИЯ.¹

ВВЕДЕНИЕ.

Вскоре после появления моей работы о движении взвешенных в жидкости частиц, требуемом молекулярной теорией теплоты,² Зидентопф (Иена) сообщил мне, что он, а также другие физики — и прежде всего проф. Гуи (Лион) — в результате непосредственных наблюдений пришли к убеждению, что так называемое брауновское движение вызывается беспорядочным тепловым движением молекул жидкости.³ Не только качественная сторона явления, но и порядок величины пути, пробегаемого частицей в единицу времени, полностью соответствует результатам теории. Я не буду здесь сопоставлять имеющийся в моем распоряжении довольно скудный опытный материал с результатами теории; предоставлю это сравнение тем, кто занимается экспериментально этим вопросом.

Настоящая работа должна дополнить в некоторых пунктах мое предыдущее исследование. Мы займемся здесь не только поступательным, но и враща-

тельным движением взвешенных частиц для простейшего частного случая, когда частицы обладают шаровой формой. Мы покажем далее, в каких пределах времени наблюдения оправдывают результаты, полученные в предыдущей статье.

Для вывода мы воспользуемся более общим методом, отчасти для того, чтобы показать, каким образом брауновское движение связано с основами молекулярной теории теплоты, а отчасти затем, чтобы общим путем получить формулы как для поступательного, так и для вращательного движения. Пусть α будет наблюдаемый параметр физической системы, находящейся в тепловом равновесии; мы предположим, что при каждом (возможном) значении α система находится в так называемом безразличном равновесии. По классической термодинамике, которая принципиально отличает теплоту от других видов энергии, не происходит спонтанных изменений α ; однако, согласно молекулярной теории теплоты, они имеют место. Ниже мы покажем, по каким законам должны происходить эти изменения согласно последней теории. Мы применим затем эти законы к следующим частным случаям:

1) α есть координата x центра тяжести сферической частицы, взвешенной в однородной жидкости (не подверженной силе тяжести).

2) α — угол поворота, определяющий положение сферической частицы, взвешенной в жидкости и способной вращаться вокруг оси.

§ 1. О СЛУЧАЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ.

Пусть в среде с абсолютной температурой T помещена физическая система, состоящая с этой

¹ A. Einstein, Ann. d. Phys. 19, 371—381, 1906.

² См. здесь, стр. 13.

³ M. Gouy, Journ. de Phys. (2) 7, 561, 1888.

средой в тепловом взаимодействии и находящаяся в состоянии теплового равновесия. Эта система, обладающая стало быть той же абсолютной температурой T , в смысле молекулярной теории теплоты полностью определена,¹ если заданы переменные состояния p_1, \dots, p_n . В качестве этих переменных p_1, \dots, p_n для исследуемого частного случая можно выбрать координаты и составляющие скоростей всех атомов рассматриваемой системы.

Вероятность того, что переменные состояния p_1, \dots, p_n в некоторый произвольно выбранный момент времени будут лежать в бесконечно малой области $(dp_1 \dots dp_n)$, выражается² уравнением:

$$dw = C e^{-\frac{N}{RT} E} dp_1 \dots dp_n, \quad (1)$$

где C — некоторая постоянная, R — универсальная газовая постоянная, N — число действительных молекул в одной граммолекуле и E — энергия.

Пусть α есть наблюдаемый параметр системы, и пусть каждой системе значений p_1, \dots, p_n соответствует определенное значение α . Обозначим через $Ad\alpha$ вероятность того, что в некоторый случайно выбранный момент времени значение параметра α будет лежать между α и $\alpha + d\alpha$.

Тогда имеем:

$$Ad\alpha = \int_{\alpha} C e^{-\frac{N}{RT} E} dp_1 \dots dp_n, \quad (2)$$

где интеграл распространяется на все те комбинации переменных состояния, для которых значение α лежит между α и $\alpha + d\alpha$.

¹ См. Ann. d. Phys. 11, 170, 1903; 17, 549, 1905 (здесь стр. 13).

² Там же, § 3 и 4.

Мы ограничимся тем случаем, совершенно очевидным по самой сути задачи, когда все (возможные) значения α следуют с одной и той же вероятностью (частотой), т. е. когда величина A не зависит от α .

Пусть теперь имеется другая физическая система, отличающаяся от предыдущей только тем, что на нее действует сила с потенциалом $\Phi(\alpha)$, зависящая только от параметра α . Если E есть энергия первой системы, то $E + \Phi$ будет энергия второй; поэтому мы получаем следующее соотношение, аналогичное уравнению (1):

$$dw' = C' e^{-\frac{N}{RT} (E + \Phi)} dp_1 \dots dp_n.$$

Отсюда для вероятности dW того, чтобы в произвольный момент времени значение α лежало в интервале между α и $\alpha + d\alpha$ получается соотношение, аналогичное уравнению (2):

$$\begin{aligned} dW &= \int C' e^{-\frac{N}{RT} (E + \Phi)} dp_1 \dots dp_n = \frac{C'}{C} e^{-\frac{N}{RT} \Phi} Ad\alpha = \\ &= A' e^{-\frac{N}{RT} \Phi} d\alpha, \end{aligned} \quad (I)$$

где A' не зависит от α .

Это соотношение, в точности соответствующее показательному закону, которым Больцман неоднократно пользовался в своих исследованиях по теории газов, [14] характерно для молекулярной теории теплоты. Оно указывает, насколько параметр системы, подверженной действию постоянной внешней силы, откло-

няется от значения, соответствующего устойчивому равновесию, вследствие беспорядочного молекулярного движения.

§ 2. ПРИМЕРЫ ПРИМЕНЕНИЯ ПОЛУЧЕННОГО В § 1 УРАВНЕНИЯ.

Рассмотрим тело, центр тяжести которого может двигаться вдоль некоторой прямой (оси X системы координат). Пусть тело окружено газом, находящимся в тепловом и механическом равновесии. Вследствие различия молекулярных ударов, тело, согласно молекулярной теории, будет беспорядочно двигаться взад и вперед вдоль прямой таким образом, что при этом движении никакой точке прямой не будет оказано предпочтения; при этом предполагается, что на тело не действуют никакие иные силы вдоль прямой, кроме ударов молекул. Абсцисса x центра тяжести играет таким образом роль параметра системы, обладающего всеми свойствами, предположенными выше для параметра α .

Введем теперь силу $K = -Mx$, действующую на тело в направлении прямой. Тогда центр тяжести тела, согласно молекулярной теории, будет также совершать неправильные движения, не удаляясь однако далеко от точки $x = 0$, тогда как по классической термодинамике он должен покоиться в точке $x = 0$. По молекулярной теории выражение [формула (1)]

$$dW = A'e^{-\frac{N}{RT} M \frac{x^2}{2}} dx$$

представляет вероятность того, что в некоторый произвольно заданный момент времени значение абсциссы x лежит между x и $x + dx$. Отсюда нахо-

дим среднее расстояние центра тяжести от точки $x = 0$:

$$V\overline{x^2} = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} x^2 A'e^{-\frac{N}{RT} M \frac{x^2}{2}} dx}{\int_{-\infty}^{+\infty} A'e^{-\frac{N}{RT} M \frac{x^2}{2}} dx} = \sqrt{\frac{RT}{NM}}.$$

Для того чтобы наблюдение было возможным, $V\overline{x^2}$ должно быть достаточно большим и сила, определяющая положение равновесия, должна быть очень мала. Полагая в качестве нижнего предела наблюдения $V\overline{x^2} = 10^{-4}$ см, мы получаем для $T = 300^\circ$, $M = \text{прибл. } 5 \cdot 10^{-6}$. Таким образом, для того чтобы тело совершало видимые под микроскопом колебания, необходимо, чтобы действующая на него сила при отклонении на 1 см составляла не больше 5 миллионных дина. [15]

Сделаем еще одно теоретическое замечание по поводу полученного уравнения. Пусть рассматриваемое тело несет распределенный в очень малом объеме электрический заряд, и пусть окружающий газ до такой степени разрежен, что тело совершает почти неизменяемые присутствием газа синусоидальные колебания. Тогда тело излучает в пространство электрические волны и получает энергию из излучения окружающего пространства; таким образом оно способствует обмену энергии между излучением и газом.

Мы придем к выводу предельного закона теплового излучения, который удовлетворяется для больших длин волн и для высоких температур, если потребуем, чтобы рассматриваемое тело в среднем

столько же излучало, сколько оно поглощает. Таким образом получаем следующую формулу¹ для плотности излучения ρ_v , соответствующей частоте ν :

$$\rho_v = \frac{R}{N} \frac{8\pi\nu^2}{L^3} T,$$

где L означает скорость света. [16]

Формула излучения, полученная Планком,² при малых частотах и высоких температурах переходит в эту формулу. Из коэффициента предельного закона определяется величина N , и таким образом получается планковское определение элементарного кванта. Мне кажется, что причина того, что указанным путем мы приходим не к истинному, а только к предельному закону, кроется в элементарном несовершенстве наших физических представлений.

Воспользуемся формулой (I) для решения вопроса, насколько должны быть малы взвешенные частицы, чтобы, несмотря на действие силы тяжести, они оставались взвешенными. Мы можем при этом ограничиться случаем, когда частицы по удельному весу тяжелее жидкости, так как противоположный случай совершенно аналогичен.

Если v есть объем частицы, ρ — ее плотность, ρ_0 — плотность жидкости, g — ускорение силы тяжести и x — вертикальное расстояние точки от дна сосуда, то уравнение (I) дает:

$$dW = \text{const} \cdot e^{-\frac{N}{RT} v (\rho - \rho_0) gx} dx. \quad [17]$$

Отсюда находим, что взвешенные частицы могут висеть в жидкости в том случае, если для малых, но

¹ Ср. Ann. d. Phys. 17, 132, 1905, § 1 и 2.

² M. Planck, Ann. d. Phys. 1, 99, 1900.

все же доступных наблюдению, значений x , величина

$$\frac{N}{RT} v (\rho - \rho_0) gx$$

не принимает слишком больших значений — предполагается, что частицы, достигающие дна, ничем не удерживаются на нем.

§ 3. О ВЫЗЫВАЕМЫХ ТЕПЛОВЫМ ДВИЖЕНИЕМ ИЗМЕНЕНИЯХ ПАРАМЕТРА α .

Возвратимся к общему случаю, рассмотренному в § 1, для которого было получено уравнение (I). Для большей простоты выражения и лучшего представления допустим теперь, что имеется очень большое число (n) тождественных систем, подобных ранее рассмотренным; таким образом мы будем иметь здесь дело не с вероятностями, а с числами. Уравнение (I) гласит тогда:

Из общего числа N систем мы имеем

$$dn = n e^{-\frac{N}{RT} \Phi} d\alpha = F(\alpha) d\alpha \quad (Ia)$$

систем, значение параметра α у которых в произвольно выбранный момент времени лежит между α и $\alpha + d\alpha$.

Это соотношение мы используем для определения величины неправильных изменений параметра α , вызываемых беспорядочным тепловым движением. Для этой цели выразим математически, что функция $F(\alpha)$ в течение короткого времени t не изменяется под совместным действием силы s с потенциалом Φ и беспорядочного теплового процесса; время t при этом

настолько мало, что соответствующие изменения величин α отдельных систем могут рассматриваться как бесконечно малые изменения аргумента функции $F(\alpha)$.

Если наносить на прямую, начиная от некоторой определенной точки, отрезки, численно равные величинам α , то каждой системе будет соответствовать одна точка (α) на этой прямой. $F(\alpha)$ есть плотность распределения точек (α) на прямой. Через любую точку (α_0) прямой в течение времени t должно теперь проходить в одном направлении столько же систем, сколько и в обратном направлении.

Сила, соответствующая потенциалу Φ , производит изменение α на величину

$$\Delta_1 = -B \frac{\partial \Phi}{\partial \alpha} t.$$

Пусть B при этом не зависит от α , т. е. пусть скорость изменения α пропорциональна силе и не зависит от значения параметра. Множитель B мы назовем „подвижностью системы по отношению к α “.

Если бы, таким образом, действовала только внешняя сила, без изменения величин α от неправильного теплового процесса, то через точку (α_0) за время t проходили бы

$$n_1 = B \left(\frac{\partial \Phi}{\partial \alpha} \right)_{\alpha=\alpha_0} \cdot t F(\alpha_0)$$

систем в отрицательном направлении.

Пусть далее $\psi(\Delta)$ будет вероятность того, что вследствие беспорядочного теплового процесса параметр α системы за время t претерпит изменение, величина которого лежит между Δ и $\Delta + d\Delta$, причем $\psi(\Delta) = \psi(-\Delta)$ и ψ не зависит от α . Тогда число систем, проходящих под влиянием теплового процесса

за время t через точку (α_0) в положительном направлении, равно:

$$n_2 = \int_{\Delta=0}^{\Delta=\infty} F(\alpha_0 - \Delta) \chi(\Delta) d\Delta,$$

если положить

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi(\Delta) d\Delta = \chi(\Delta).$$

Число систем, проходящих вследствие беспорядочного теплового процесса в отрицательном направлении, будет:

$$n_3 = \int_{-\infty}^{\infty} F(\alpha_0 + \Delta) \chi(\Delta) d\Delta.$$

Следовательно математическое условие неизменяемости функции F имеет вид:

$$-n_1 + n_2 - n_3 = 0.$$

Подставляя сюда вместо n_1, n_2, n_3 найденные выражения и принимая во внимание, что Δ бесконечно мало и т. е. $\psi(\Delta)$ отлично от нуля только для бесконечно малых значений Δ , получаем в результате простого вычисления: [18]

$$B \left(\frac{\partial \Phi}{\partial \alpha} \right)_{\alpha=\alpha_0} F(\alpha_0) t + \frac{1}{2} F''(\alpha_0) \bar{\Delta}^2 = 0.$$

Здесь

$$\bar{\Delta}^2 = \int_{-\infty}^{+\infty} \Delta^2 \psi(\Delta) d\Delta$$

есть среднее значение квадрата изменения параметра α за время t , вызванного беспорядочным тепловым процессом. Отсюда на основании уравнения (Ia) находим:

$$\sqrt{\overline{\Delta^2}} = \sqrt{\frac{2R}{N}} \cdot \sqrt{Bt}. \quad (II)$$

Здесь R есть газовая постоянная ($8,31 \cdot 10^7$), N — число действительных молекул в одной грам-молекуле (прибл. $6 \cdot 10^{23}$), B — „подвижность системы по отношению к параметру α “, T — абсолютная температура и t — время, в течение которого происходят вызываемые беспорядочным тепловым процессом изменения α .

§ 4. ПРИМЕНЕНИЕ ВЫВЕДЕННОГО УРАВНЕНИЯ К БРАУНОВСКОМУ ДВИЖЕНИЮ.

Вычислим прежде всего, пользуясь уравнением (II), среднее отклонение, которое испытывает сферическое тело, взвешенное в жидкости, за время t в определенном направлении (в направлении X системы координат). Для этой цели подставим в это уравнение соответствующее значение для B .

Если на шар радиуса P , взвешенный в жидкости с коэффициентом трения k , действует сила K , то он движется со скоростью $1 \frac{K}{6\pi k P}$. [8] Полагая поэтому:

$$B = \frac{1}{6\pi k P},$$

получаем таким образом — в согласии с выше цитированной работой — для среднего отклонения взвешенного шара в направлении оси X значение:

$$\sqrt{\overline{\Delta_x^2}} = \sqrt{t} \sqrt{\frac{RT}{N} \frac{1}{3\pi k P}}.$$

Исследуем далее случай, когда рассматриваемый шар в жидкости может свободно вращаться вокруг своей оси (без трения в ней), и вычислим средний поворот шара $\sqrt{\overline{\Delta_r^2}}$ за время t , вызываемый беспорядочным тепловым процессом.

Если на шар радиуса P , свободно вращающийся в жидкости с коэффициентом трения k , действует вращательный момент D , то он вращается с угловой скоростью 1

$$\psi = \frac{D}{8\pi k P^3}.$$

Поэтому нужно положить:

$$B = \frac{1}{8\pi k P^3}.$$

Получаем таким образом

$$\sqrt{\overline{\Delta_r^2}} = \sqrt{t} \sqrt{\frac{RT}{N} \frac{1}{4\pi k t^3}}. \quad [20]$$

Следовательно вращательное движение, вызываемое молекулярным движением, уменьшается с возра-
щением P гораздо быстрее, чем поступательное.

¹ Ср. G. Kirchhoff, Vorles. über Mechanik, 26. Vorl.

Для $P = 0,5$ мм и воды при 17° формула дает такие значения: в течение 1 секунды угол возрастает примерно на $11''$, в течение 1 часа на $11'$.

Для $P = 0,5$ м и воды при 17° получается для $t = 1$ сек. угол прил. в 100° .

В случае свободно висящих взвешенных частиц имеют место три аналогичные независимые друг от друга вращения.

Полученная формула для $V\sqrt{\Delta^2}$ допускает применение и к другим случаям. Беря например в качестве B величину, обратную электрическому сопротивлению замкнутого кругового тока, получим среднее количество электричества, проходящее за время t через какое-нибудь поперечное сечение; это соотношение в свою очередь связано с предельным законом излучения черного тела для больших длин волн и высоких температур. [21] Я не мог больше найти никаких следствий, доступных опытной проверке; поэтому исследование дальнейших возможностей мне кажется бесполезным.

§ 5. О ГРАНИЦАХ ПРИМЕНИМОСТИ ФОРМУЛЫ ДЛЯ $V\sqrt{\Delta^2}$.

Очевидно, что формула (П) не может иметь места для произвольно малых времен. Именно, средняя скорость изменения величины α вследствие теплового процесса

$$\frac{V\sqrt{\Delta^2}}{t} = \sqrt{\frac{2RTB}{N}} \cdot \frac{1}{\sqrt{t}}$$

для бесконечно малого t делается бесконечно большой, что очевидно невозможно, так как каждое взве-

шенное тело должно было бы двигаться с бесконечно большой мгновенной скоростью. Это получилось от того, что в нашем рассуждении мы предполагали, что процесс в течение времени t может рассматриваться как событие, не зависящее от процесса за непосредственно предшествующее время. Это предположение однако тем менее оправдывается, чем меньше выбран промежуток времени t . В самом деле, если в момент $z = 0$

$$\frac{d\alpha}{dt} = \beta_0$$

есть мгновенное значение скорости изменения и если скорость изменения β в течение известного следующего за ним промежутка времени не зависит от беспорядочного теплового процесса, а определяется только пассивным сопротивлением $\left(\frac{1}{B}\right)$, то для $\frac{d\beta}{dz}$ действительно соотношение

$$-\mu \frac{d\beta}{dz} = \frac{\beta}{B}.$$

Здесь μ определяется тем, что $\mu \frac{\beta^2}{2}$ должно быть энергией, соответствующей скорости изменения β . Например в случае поступательного движения взвешенного шара $\mu \frac{\beta^2}{2}$ есть общая кинетическая энергия шара и движущейся с ним жидкости. Проинтегрировав, получаем

$$\beta = \beta_0 e^{-\frac{z}{\mu B}}.$$

Из этого результата вытекает, что формула (II) действительна только для промежутков времени, больших по сравнению с μB . [22]

Для частиц диаметром в 1 микрон и плотности $\rho = 1$ в воде комнатной температуры, нижний предел применимости формулы (II) лежит около 10^{-7} сек.; этот предел растет пропорционально квадрату радиуса частицы. Это справедливо в одинаковой степени как для поступательного, так и для вращательного движения частицы.

Берн, декабрь 1905 г.

А. ЭЙНШТЕЙН.

НОВОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАЗМЕРОВ МОЛЕКУЛ. ¹ [23]

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

¹ A. Einstein, Ann. d. Phys. 19, 289—306, 1906.

молекулярная структура ее не принимается во внимание. При этом растворенные молекулы мы будем считать твердыми шариками.

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

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

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

Представим себе, что в области G находится твердое сферическое тело с центром в точке x_0, y_0, z_0 , размеры которого малы по сравнению с размерами области. Допустим далее, что рассматриваемое движение происходит так медленно, что можно пренебречь кинетической энергией шара и жидкости. Предположим еще, что составляющие скорости элемента поверхности шара и частиц жидкости, находящихся в непосредственной близости к нему, совпа-

дают, т. е. что в переходном слое (который считается непрерывным) коэффициент внутреннего трения везде конечен.

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

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

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

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

$$\left. \begin{aligned} u_0 &= A\xi, \\ v_0 &= B\eta, \\ w_0 &= C\zeta, \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

где постоянные A, B, C вследствие несжимаемости жидкости удовлетворяют условию: [24]

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

Если теперь в точке x_0, y_0, z_0 находится твердый шар радиуса P , то вблизи от него движение жидкости изменяется. В последующем мы для удобства будем считать радиус P „конечным“, а значения ξ, η, ζ , для которых движение жидкости от присутствия

шара значительно не изменяется. — „бесконечно большими“.

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

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

где положено

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

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

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

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

Функции u, v, w должны удовлетворять уравнениям гидродинамики, с учетом внутреннего трения, но пренебрегая инерцией. Таким образом имеем уравнения:¹

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

¹ G. Kirchhoff, Vorlesungen über Mechanik, 26. Vorl.

где Δ означает оператор

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

и p — гидростатическое давление.

Выражения (1) являются решениями уравнений (4), а эти последние линейны; поэтому величины u_1, v_1, w_1 , согласно (3), также должны удовлетворять уравнениям (4). Величины u_1, v_1, w_1 и p я определил по методу Кирхгофа,¹ изложенному в § 4 его цити-

¹ „Из уравнений (4) следует: $\Delta p = 0$. Если p взято согласно этому условию и определена функция V , удовлетворяющая уравнению

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

то уравнениям (4) можно удовлетворить, положив

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

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

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

Если положить теперь

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

и в соответствии с этим

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

и

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

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

рованной работы и нашел:

$$\left. \begin{aligned} p &= -\frac{5}{3} k P^3 \left\{ A \frac{\partial^2 \left(\frac{1}{\rho} \right)}{\partial \xi^2} + B \frac{\partial^2 \left(\frac{1}{\rho} \right)}{\partial \eta^2} + \right. \\ &\quad \left. + C \frac{\partial^2 \left(\frac{1}{\rho} \right)}{\partial \zeta^2} \right\} + \text{const}, \\ u &= A\xi - \frac{5}{3} P^3 A \frac{\xi}{\rho^3} - \frac{\partial D}{\partial \xi}, \\ v &= B\eta - \frac{5}{3} P^3 B \frac{\eta}{\rho^3} - \frac{\partial D}{\partial \eta}, \\ w &= C\zeta - \frac{5}{3} P^3 C \frac{\zeta}{\rho^3} - \frac{\partial D}{\partial \zeta}, \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

где

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

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

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

и

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

получаем:

$$\begin{aligned} k \Delta u &= -k \frac{\partial}{\partial \xi} (\Delta D) = \\ &= -k \frac{\partial}{\partial \xi} \left\{ \frac{5}{3} P^3 A \frac{\partial^2 \left(\frac{1}{\rho} \right)}{\partial \xi^2} + \frac{5}{3} P^3 B \frac{\partial^2 \left(\frac{1}{\rho} \right)}{\partial \eta^2} + \dots \right\} \end{aligned}$$

Но, согласно первому из уравнений (5), последнее полученное выше выражение тождественно с $\frac{\partial p}{\partial \xi}$. Подобным же образом показывается, что второе и третье уравнения (4) также удовлетворяются.

Далее получаем:

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

Но согласно уравнению (5a)

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

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

ния (1). Подставляя значения D из (5а) во второе из уравнений (5), получим:

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

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

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

как в нашем случае, бесконечно. Таким образом можно доказать, что найденное выше решение представляет собой единственное решение задачи.

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

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

где интеграл распространяется на всю поверхность шара. При этом:

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

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

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

где

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

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

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

Выражения для u , v , w можно упростить, если принять во внимание, что при $\rho = R$ члены с мно-

жителем $\frac{P^3}{\rho^5}$ исчезают по сравнению с членами, содержащими $\frac{P^3}{\rho^3}$. Поэтому мы полагаем:

$$\left. \begin{aligned} u &= A\xi - \frac{5}{2} P^3 \frac{\xi(A\xi^2 + B\eta^2 + C\zeta^2)}{\rho^5}, \\ v &= B\eta - \frac{5}{2} P^3 \frac{\eta(A\xi^2 + B\eta^2 + C\zeta^2)}{\rho^5}, \\ w &= C\zeta - \frac{5}{2} P^3 \frac{\zeta(A\xi^2 + B\eta^2 + C\zeta^2)}{\rho^5}. \end{aligned} \right\} \quad (6a)$$

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

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

Прежде всего получаем:

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

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

$$X_\zeta = 5kP^3 \frac{(A+C)\xi\zeta}{\rho^5} - 25kP^3 \frac{\xi\zeta(A\xi^2 + B\eta^2 + C\zeta^2)}{\rho^7}, \quad [28]$$

и отсюда:

$$X_n = 2Ak \frac{\xi}{\rho} - 5AkP^3 \frac{\xi}{\rho^4} + 20kP^3 \frac{\xi(A\xi^2 + B\eta^2 + C\zeta^2)}{\rho^6}. \quad [28]$$

При помощи круговой перестановки получим и соответствующие выражения для X_n и Z_n ; пренебре-

гая всеми членами, содержащими отношение $\frac{P}{\rho}$ в степени выше третьей, получим:

$$\begin{aligned} X_n u + Y_n v + Z_n w &= \frac{2k}{\rho} (A^2\xi^2 + B^2\eta^2 + C^2\zeta^2) - \\ &- 5k \frac{P^3}{\rho^4} (A^2\xi^2 + \dots) + 15k \frac{P^3}{\rho^6} (A^2\xi^2 + \dots)^2. \quad [28] \end{aligned}$$

Интегрируя по всей сфере и принимая во внимание, что

$$\int ds = 4\pi R^2,$$

$$\int \xi^2 ds = \int \eta^2 ds = \int \zeta^2 ds = \frac{4}{3} \pi R^4,$$

$$\int \xi^4 ds = \int \eta^4 ds = \int \zeta^4 ds = \frac{4}{5} \pi R^6,$$

$$\int \eta^2 \zeta^2 ds = \int \zeta^2 \xi^2 ds = \int \xi^2 \eta^2 ds = \frac{4}{15} \pi R^6,$$

$$\int (A\xi^2 + B\eta^2 + C\zeta^2)^2 ds = \frac{8}{15} \pi R^6 (A^2 + B^2 + C^2), \quad [28]$$

получаем:

$$W = \frac{8}{3} \pi R^3 k \delta^2 - \frac{4}{3} \pi P^3 k \delta^2 = 2\delta^2 k \left(V + \frac{\Phi}{2} \right), \quad [28] \quad (7)$$

где положено:

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

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

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

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

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

Таким образом, благодаря присутствию шара, поглощаемая энергия уменьшается на $\delta\%\Phi$. [26]

§ 2. ВЫЧИСЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТА ТРЕНИЯ ЖИДКОСТИ, В КОТОРОЙ ВЗВЕШЕНО ОЧЕНЬ МНОГО НЕПРАВИЛЬНО РАСПРЕДЕЛЕННЫХ МАЛЫХ ШАРОВ.

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

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

$$u_0 = Ax,$$

$$v_0 = By,$$

$$w_0 = Cz,$$

причем

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

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

$$\left. \begin{aligned} u &= Ax - \sum \left\{ \frac{5}{2} \frac{P^3}{\rho_v^2} \frac{\xi_v (A\xi_v^2 + B\eta_v^2 + C\zeta_v^2)}{\rho_v^3} - \frac{5}{2} \frac{P^5}{\rho_v^4} \frac{\xi_v (A\xi_v^2 + B\eta_v^2 + C\zeta_v^2)}{\rho_v^3} + \frac{P^5}{\rho_v^4} \frac{A\xi_v}{\rho_v} \right\}, \\ v &= By - \sum \left\{ \frac{5}{2} \frac{P^3}{\rho_v^2} \frac{\eta_v (A\xi_v^2 + B\eta_v^2 + C\zeta_v^2)}{\rho_v^3} - \frac{5}{2} \frac{P^5}{\rho_v^4} \frac{\eta_v (A\xi_v^2 + B\eta_v^2 + C\zeta_v^2)}{\rho_v^3} + \frac{P^5}{\rho_v^4} \frac{B\eta_v}{\rho_v} \right\}, \\ w &= Cz - \sum \left\{ \frac{5}{2} \frac{P^3}{\rho_v^2} \frac{\zeta_v (A\xi_v^2 + B\eta_v^2 + C\zeta_v^2)}{\rho_v^3} - \frac{5}{2} \frac{P^5}{\rho_v^4} \frac{\zeta_v (A\xi_v^2 + B\eta_v^2 + C\zeta_v^2)}{\rho_v^3} + \frac{P^5}{\rho_v^4} \frac{C\zeta_v}{\rho_v} \right\}, \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

где суммирование распространяется на все шары области G , причем:

$$\xi_v = x - x_v,$$

$$\eta_v = y - y_v, \quad \rho_v = \sqrt{\xi_v^2 + \eta_v^2 + \zeta_v^2}.$$

$$\zeta_v = z - z_v,$$

Здесь x_v, y_v, z_v означают координаты центров шаров. Из уравнений (7) и (7а) мы заключаем далее, что присутствие каждого шара — с точностью до бесконечно малой величины высшего порядка — вызывает увеличение $^{[28]}$ количества теплоты в единицу времени на $\delta^2 k \Phi^{[28]}$ и что энергия, превращающаяся в единице объема в теплоту, имеет значение

$$W = 2\delta^2 k + n\delta^2 k \Phi, \quad [28]$$

или

$$W = 2\delta^2 k \left(1 + \frac{\varphi}{2}\right), \quad [28] \quad (7b)$$

где φ означает долю объема, занимаемую шарами.

Чтобы из уравнения (7b) определить коэффициент трения рассматриваемой нами неоднородной смеси жидкости и взвешенных в ней шаров (в дальнейшем называемой кратко „смесью“) нужно еще учесть, что A, B, C не являются значениями главного расширения движения жидкости, представленного уравнениями (8) $^{[28]}$. Обозначим главные расширения смеси через A^*, B^*, C^* . Из соображений симметрии следует, что направления главного расширения смеси параллельны направлениям A, B, C , т. е.

координатным осям. Перепишывая уравнения (8) в виде:

$$u = Ax + \sum u_v,$$

$$v = By + \sum v_v,$$

$$w = Cz + \sum w_v,$$

получим:

$$\begin{aligned} A^* &= \left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_{x=0} = A + \sum \left(\frac{\partial u_v}{\partial x}\right)_{x=0} = \\ &= A - \sum \left(\frac{\partial u_v}{\partial x_v}\right)_{x_v=0}. \end{aligned}$$

Исключая из рассмотрения области, непосредственно прилегающие к отдельным шарам, мы можем отбросить вторые и третьи члены в выражениях для u, v, w и тогда получим для $x=y=z=0$ значения:

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

где положено

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

Суммирование мы распространяем на весь объем шара K весьма-большого радиуса R , центр которого лежит в начале координат. Считая далее

беспорядочно распределенные шары равномерно распределенными и беря вместо суммы интеграл, мы получим:

$$A^* = A - n \int_K \frac{\partial u_v}{\partial x_v} dx_v dy_v dz_v = A - n \int \frac{u_v x_v}{r_v} ds, [27]$$

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

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

Аналогично получаем значения:

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

Положив теперь

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

мы получим с точностью до бесконечно малой высшего порядка:

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

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

$$W^* = 2\delta^2 k \left(1 + \frac{\varphi}{2} \right). [28]$$

Если обозначить коэффициент трения смеси через k^* , то

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

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

$$k^* = k(1 + 2,5\varphi). [28]$$

Итак, мы пришли к следующему результату.

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

§ 3. ОБ ОБЪЕМЕ РАСТВОРЕННОГО ВЕЩЕСТВА, С БОЛЬШИМ ПО СРАВНЕНИЮ С РАСТВОРИТЕЛЕМ МОЛЕКУЛЯРНЫМ ОБЪЕМОМ.

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

$$\frac{k^*}{k} = 1 + 2,5\varphi, [28]$$

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

Вычислим φ для 10%-го раствора сахара в воде. По наблюдениям Буркхарда (таблицы Ландольта — Бёрнштейна) для 10%-го водного раствора сахара $k^*/k = 1,0245$ (при 20°C), отсюда $\varphi = 0,0245$ для (почти в точности) 0,01 г сахара. Таким образом

один грамм растворенного в воде сахара оказывает на коэффициент трения такое же влияние, как взвешенные в воде малые твердые шары с общим объемом в $0,98 \text{ см}^3$. [23].

Вспомним теперь, что 1 г твердого сахара имеет объем $0,61 \text{ см}^3$. Этой же величине должен быть равен также и удельный объем s сахара, находящегося в растворе, если раствор сахара рассматривать как смесь воды и сахара в растворенном виде. Плотность 1%-го водного раствора сахара (отнесенная к воде такой же температуры) при $17,5^\circ$ равна 1,00388. Поэтому, пренебрегая разницей в плотности воды при 4° и при $17,5^\circ$, имеем:

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

откуда

$$s = 0,61.$$

Таким образом, в то время как сахарный раствор по своей плотности ведет себя как смесь воды и твердого сахара, влияние на внутреннее трение в полтора [23] раза больше, чем то, которое получилось бы от взвешивания равного количества сахара. Мне кажется, что с точки зрения молекулярной теории этот результат нельзя объяснить иначе, как только допустив, что находящаяся в растворе молекула сахара уменьшает подвижность непосредственно окружающей ее воды так, что количество воды в объеме, примерно равном половине [28] объема молекулы сахара, связано с этой молекулой.

Можно поэтому сказать, что растворенная молекула сахара (или, вернее, молекула вместе со связанной с нею водой) ведет себя в гидродинамическом отно-

шении как шар объема $0,98 \cdot 342/N \text{ см}^3$, [28] где 342 молекулярный вес сахара и N — истинное число молекул в одной граммолекуле.

§ 4. О диффузии недиссоциированного вещества в жидком растворе.

Пусть имеется такой же раствор, как рассмотренный в предыдущем параграфе. Если на молекулу, имеющую форму шара с радиусом P , действует сила K , то она движется с некоторой скоростью ω , определяемой значением P и коэффициентом трения растворителя k . Именно существует уравнение¹:

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

Это соотношение мы используем для вычисления коэффициента диффузии недиссоциированного раствора. Если p означает осмотическое давление растворенного вещества, которое рассматривается в нашем разбавленном растворе как единственная движущая сила, то на вещество растворенное в единице объема, действует в направлении оси X сила $= -\frac{\partial p}{\partial x}$. Если в единице объема находится p грамм и m означает молекулярный вес растворенного вещества, а N — число действительных молекул в одной граммолекуле, то $\frac{p}{m} N$ есть число (действительных) молекул в единице объема, и сила,

¹ G. Kirchhoff, Vorlesungen über Mechanik, 26. Vorles., Gl (22).

действующая на молекулу вследствие падения концентрации, равна

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

Если раствор достаточно разбавлен, то осмотическое давление выражается уравнением:

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

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

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

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

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

Отсюда для коэффициента диффузии D получаем:

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

Таким образом, зная коэффициент диффузии D и коэффициент внутреннего трения растворителя, можно вычислить произведение из истинного числа N молекул, в одной граммолекуле на гидродинамически эффективный радиус молекулы R .

В этом выводе осмотическое давление рассматривалось как единственная движущая сила, действующая на отдельные молекулы, что очевидно не соответствует представлению кинетической молекуляр-

ной теории, так как, согласно последней, осмотическое давление в данном случае следует рассматривать лишь как кажущуюся силу. Эта трудность однако исчезает, если учесть, что (кажущиеся) осмотические силы, соответствующие различиям в концентрации раствора, находятся в (динамическом) равновесии с численно им равными и противоположно направленными силами, действующими на отдельные молекулы, как это легко понять с термодинамической точки зрения.

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

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

Таким образом, если считать, что на растворенное вещество (на единицу массы) действуют две взаимно уравновешивающиеся системы сил P_x и $-P_x$, то $-P_x$ уравновешивает осмотическое давление, и остается только сила P_x , численно равная осмотическому давлению, как единственная причина движения. Тем самым упомянутая трудность устраняется. Это рассуждение подробнее изложено в App. d. Phys. 17, 549, 1905 (см. стр. 13 этой книги).

§ 5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАЗМЕРОВ МОЛЕКУЛ ПРИ ПОМОЩИ ПОЛУЧЕННЫХ СООТНОШЕНИЙ.

В § 3 нами было найдено:

$$\frac{k^*}{k} = 1 + 2,5\eta = 1 + 2,5n \cdot \frac{4}{3} \pi R^3, \quad [23]$$

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

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

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

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

С другой стороны, в § 4 мы нашли:

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

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

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

$$NP^3 = 80. \quad [28]$$

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

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

Из найденных значений для NP^3 и NP следует, если пренебречь разностью P при $9,5^\circ$ и 20° :

$$P = 6,2 \cdot 10^{-8} \text{ см}; \quad [28]$$

$$N = 3,3 \cdot 10^{28}.$$

Найденное значение для N по порядку величины удовлетворительно совпадает со значениями для этой величины, полученными другими методами.

Берн, 30 апреля 1905 г.

ДОБАВЛЕНИЕ.

В новом издании физико-химических таблиц Ландольта и Бёрнштейна помещены данные, которые можно широко использовать для вычисления величины молекулы сахара и числа N действительных молекул в одной граммолекуле.

Товерт (таблицы, стр. 372) нашел для коэффициента диффузии сахара в воде при $18,5^\circ \text{C}$ и концентрации $0,005 \frac{\text{моль}}{\text{литр}}$ значение $0,33 \text{ см}^2/\text{день}$. Пользуясь результатами наблюдений Госкинга (таблицы, стр. 81), можно далее найти при помощи интерполяции, что в разбавленном растворе сахара увеличение содержания сахара на 1% при $18,5^\circ \text{C}$ соответствует увеличению коэффициента вязкости на 0,00025.

Кладя в основу эти данные, находим

$$P = 0,49 \cdot 10^{-8} \text{ мм}$$

и

$$N = 6,56 \cdot 10^{28}. \quad [28], \quad [28]$$

Берн, январь 1906 г.

А. ЭЙНШТЕЙН.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ЗАМЕЧАНИЯ О БРАУНОВСКОМ ДВИЖЕНИИ. ¹

В виду появившегося недавно в „ZS. f. Elektrochemie“ исследовании Сведберга [²⁹] о движении взвешенных частиц, я считаю уместным указать на некоторые свойства этого движения, требуемые молекулярной теорией теплоты. Я надеюсь, что настоящие замечания несколько облегчат физикам, занимающимся экспериментально этим вопросом, интерпретацию опытных материалов и сравнение их с теорией.

1. Молекулярная теория теплоты позволяет вычислить среднее значение мгновенной скорости, которой обладает частица при абсолютной температуре T . Именно, кинетическая энергия движения центра тяжести частицы не зависит ни от размеров и свойств частицы, ни от свойств окружающей ее среды, например жидкости, в которой частица взвешена; эта энергия равна кинетической энергии молекулы одноатомного газа. Следовательно средняя скорость $\sqrt{v^2}$ частицы с массой m определяется уравнением

$$m \frac{\overline{v^2}}{2} = \frac{3}{2} \frac{RT}{N},$$

где $R = 8,31 \cdot 10^7$, T — абсолютная температура и N — число действительных молекул в одной граммолекуле (около $6 \cdot 10^{23}$). [¹⁹] Вычислим $\sqrt{v^2}$, а также и другие величины, появляющиеся впоследствии, для частиц коллоидного раствора платины, исследованного Сведбергом. Полагая для этих частиц $m = 2,5 \cdot 10^{-15}$, получаем для $T = 292$:

$$\sqrt{v^2} = \sqrt{\frac{3RT}{mN}} = 8,6 \frac{\text{см}}{\text{сек}}.$$

2. Посмотрим теперь, можно ли надеяться в действительности наблюдать такую огромную скорость у взвешенной частицы.

Если бы мы ничего не знали о молекулярной теории теплоты, мы ожидали бы примерно следующее. Допустим, что частице, взвешенной в жидкости, сообщается некоторая скорость посредством импульса, действующего на частицу извне; благодаря трению жидкости эта скорость быстро затухает. Мы пренебрегаем инерцией жидкости; тогда сопротивление, испытываемое частицей, движущейся со скоростью v , равно $6\pi kPv$, [⁶] где k означает коэффициент вязкости жидкости и P — радиус частицы. Мы получаем уравнение:

$$m \frac{dv}{dt} = -6\pi kPv.$$

Отсюда, для времени ϑ , в течение которого скорость уменьшается до одной десятой своей первоначальной величины, получается: [³⁰]

$$\vartheta = \frac{m}{0,434 \cdot 6\pi kP}.$$

¹ A. Einstein, ZS. f. Elektrochemie, 13, 41-42, 1907.

Для упомянутой выше частицы платины (в воде) имеем $P = 2,5 \cdot 10^{-6}$ см и $k = 0,01$; отсюда получается:¹

$$\theta = 3,3 \cdot 10^{-7} \text{ секунды.}$$

Возвращаясь к молекулярной теории теплоты, мы несколько видоизменим это рассуждение. Именно мы должны также и теперь допустить, что частица благодаря трению в течение весьма короткого времени θ почти полностью теряет первоначальную скорость. Одновременно однако мы должны допустить, что в течение этого же времени, благодаря процессу, обратному внутреннему трению, частица получает новые движущие импульсы, так что ее скорость сохраняется и равна в среднем $\sqrt{v^2}$. Но так как направление и величину этих импульсов мы должны представлять себе (почти) независимыми от первоначального направления движения и скорости частицы, мы должны заключить, что скорость и направление движения частицы изменяется очень сильно и совершенно неправильным образом уже за чрезвычайно короткий промежуток времени θ .

Поэтому невозможно — по крайней мере для ультрамикроскопических частиц — определить $\sqrt{v^2}$ при помощи наблюдений.

3. Ограничиваясь исследованием пути или — выражаясь точнее — изменений положения в течение

времени τ , значительно большего чем θ , имеем, согласно молекулярной теории теплоты,

$$\sqrt{\lambda_x^2} = \sqrt{\tau} \sqrt{\frac{RT}{N} \frac{1}{3\pi k P}}, \quad [31]$$

если через λ_x обозначить изменение координаты x частицы за время τ . Средней скоростью за промежуток времени τ можно назвать величину:

$$\frac{\sqrt{\lambda_x^2}}{\tau} = \frac{w}{\sqrt{\tau}},$$

где для сокращения положено

$$\sqrt{\frac{RT}{N} \frac{1}{3\pi k P}} = w.$$

Эта средняя скорость однако тем больше, чем меньше τ ; до тех пор пока τ велико по сравнению с θ , оно при уменьшении τ не стремится ни к какому пределу.

Так как наблюдатель, оперирующий определенным образом с определенными средствами наблюдения, никогда не может заметить отрезков пути, проходимых произвольно малые промежутки времени, он всегда какую-то среднюю скорость будет принимать за мгновенную. Ясно однако, что определенная таким образом скорость не соответствует никакому объективному свойству исследуемого движения — по крайней мере если теория соответствует действительности.

Берн, январь 1907.

¹ Для „микроскопических“ частиц θ значительно больше, так как при прочих равных условиях оно пропорционально квадрату радиуса частицы.

А. ЭЙНШТЕЙН.

ЭЛЕМЕНТАРНАЯ ТЕОРИЯ БРАУНОВСКОГО¹ ДВИЖЕНИЯ.²

Профессор Р. Лоренц во время одной из бесед со мной заметил, что многим химикам было бы полезно элементарное изложение теории брауновского движения. Следуя его совету, я даю в настоящей работе простую теорию этого явления.³ Ход рассуждений вкратце таков. Прежде всего мы исследуем, как зависит процесс диффузии в слабом недиссоциированном растворе от распределения в нем осмотического давления и от подвижности растворенного вещества по отношению к растворителю. Мы получим таким образом выражение для коэффициента диффузии для случая, когда молекула растворенного вещества велика по сравнению с молекулой растворителя; в это выражение входит только вязкость растворителя и диаметр растворенных молекул; никакие другие величины, зависящие от природы раствора, не входят.

Затем мы рассматриваем вместо процесса диффузии беспорядочное движение растворенных молекул и

находим, каким путем можно вычислить среднюю величину этого беспорядочного движения, исходя из коэффициента диффузии, то-есть, согласно предыдущему результату, из вязкости растворителя и величины растворенных молекул. Полученный таким путем результат действительно не только для собственно растворенных молекул, но также и для произвольных, взвешенных в жидкости небольших частичек.

§ 1. ДИФфуЗИЯ И ОСМОТИЧЕСКОЕ ДАВЛЕ- НИЕ.

Пусть цилиндрический сосуд Z (рис. 1) наполнен разбавленным раствором. Внутри сосуда пусть нахо-

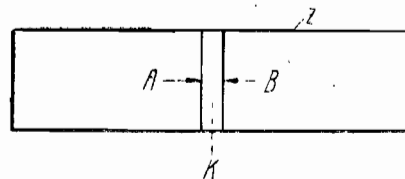


Рис. 1.

дится подвижной поршень K , представляющий полупроницаемую перегородку, разделяющую внутренность цилиндра на две части A и B . Если в A концентрация раствора больше, чем в B , то для того, чтобы поддержать его в равновесии, на поршень должна действовать внешняя сила, направленная налево; эта сила равна разности осмотических давлений, производимых растворенным веществом слева и справа от поршня. Если же эта внешняя сила не будет действовать на поршень, то под влиянием более сильного осмотического давления раствора,

¹ Под брауновским движением понимают беспорядочное движение микроскопически малых частиц, взвешенных в жидкости. Ср. напр. The Svedberg, ZS. f. Elektroch. 12, 47 и 51, 1906

² A. Einstein, ZS. f. Elektrochemie, 14, 255 — 239, 1908.

находящегося в A , он будет двигаться направо до тех пор, пока концентрации в A и B не выравняются. Из этого рассуждения вытекает, что именно силы осмотического давления обуславливают при диффузии выравнивание концентраций. Действительно, можно воспрепятствовать процессу диффузии, т. е. выравниванию концентраций, если разности осмотических давлений, соответствующей различию концентраций, противопоставить равную ей внешнюю силу, действующую на полупроницаемую перегородку. То, что при диффузионных процессах осмотическое да-

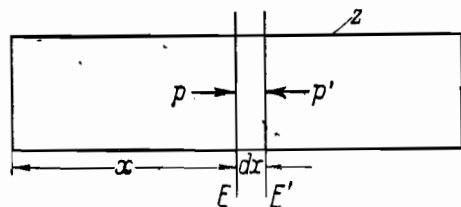


Рис. 2.

вление может рассматриваться как движущая сила давно известно. Нернст, как известно, обосновал на этом свое исследование о связи между подвижностью ионов, коэффициентом диффузии и электродвижущей силой концентрационных элементов.

Внутри цилиндра Z (рис. 2), сечение которого мы принимаем равным единице, происходит процесс диффузии вдоль его оси. Нас интересуют прежде всего осмотические силы, вызывающие диффузионное движение растворенного вещества, находящегося между бесконечно близкими плоскостями E и E' . Слева на граничную поверхность E слоя действует сила осмотического давления p , справа на

граничную поверхность E' — сила p' ; таким образом результирующая сил давления равна

$$p - p'.$$

Обозначим теперь расстояние плоскости E от левого конца сосуда через x , а расстояние плоскости E' от того же конца — через $x + dx$; тогда объем рассматриваемого слоя жидкости равен dx . Так как $p - p'$ есть осмотическая сила, действующая на объем dx растворенного вещества,

$$K = \frac{p - p'}{dx} = - \frac{p' - p}{dx} = - \frac{dp}{dx}$$

есть осмотическая сила, действующая на растворенное вещество, находящееся в единице объема. Так как далее осмотическое давление выражается уравнением

$$p = RTv, [2]$$

где R означает газовую постоянную ($8,31 \cdot 10^7$), T — абсолютную температуру и v — число растворенных граммамолекул на единицу объема, окончательно мы получаем следующее выражение для осмотической силы K , действующей на вещество, растворенное в единице объема:

$$K = -RT \frac{dv}{dx}. \quad (1)$$

Для того чтобы рассчитать теперь диффузионное движение, вызываемое этими движущими силами, необходимо еще знать, как велико сопротивление, оказываемое движению растворенного вещества со стороны растворителя. Если на молекулу действует

движущая сила k , то она сообщает молекуле пропорциональную скорость v , согласно уравнению

$$v = \frac{k}{\mathfrak{R}}, \quad (2)$$

где \mathfrak{R} — постоянная, которую мы назовем сопротивлением трения для молекулы. В общем случае это сопротивление не поддается теоретическому учету. Однако, если растворенную молекулу представить приблизительно в виде шара, большого по сравнению с молекулой растворителя, то сопротивление трения для растворенной молекулы может быть определено по методам обычной гидродинамики, не учитывающей молекулярного строения жидкости. В области применения обычной гидродинамики для шара, движущегося в жидкости, действительно уравнение (2), причем должно быть положено

$$\mathfrak{R} = 6\pi\eta r. \quad [6] \quad (3)$$

Здесь η означает коэффициент вязкости жидкости и r — радиус шара. Если допустить, что молекулы растворенного вещества приблизительно имеют сферическую форму и велики по сравнению с молекулами растворителя, то уравнение (3) может быть применено к отдельным растворенным молекулам.

Мы можем теперь вычислить количество растворенного вещества, диффундирующего через поперечное сечение цилиндра в единицу времени. Пусть в единице объема находится ν граммолекул, то есть νN действительных молекул, где N означает число действительных молекул в одной граммолекуле. Если сила K распределяется на эти νN молекул, находящихся в единице объема, то она сообщает им скорость, в νN раз меньшую по сравнению с той, которую она сообщила бы отдельной

молекуле, если бы она действовала только на нее. Поэтому, принимая во внимание уравнение (2), получаем такое выражение для скорости v , сообщаемой νN молекулам силой K :

$$v = \frac{1}{\nu N} \cdot \frac{K}{\mathfrak{R}}.$$

В данном случае K равно вычисленной выше осмотической силе, действующей на νN молекул единицы объема; таким образом, пользуясь уравнением (1), мы получаем отсюда:

$$\nu v = - \frac{RT}{N} \cdot \frac{1}{\mathfrak{R}} \cdot \frac{d\nu}{dx}. \quad (4)$$

В левой части стоит произведение из концентрации ν растворенного вещества на скорость, с которой движется растворенное вещество в процессе диффузии. Таким образом это произведение представляет собою количество растворенного вещества (в граммолекулах), прошедшее в процессе диффузии через единицу сечения в одну секунду. Поэтому множитель $\frac{d\nu}{dx}$ в правой части этого уравнения¹ представляет не что иное, как коэффициент диффузии D рассматриваемого раствора. Таким образом имеем вообще:

$$D = \frac{RT}{N} \cdot \frac{1}{\mathfrak{R}}; \quad (5)$$

¹ Заметим, что численное значение коэффициента диффузии не зависит от единицы для концентрации.

в случае же, если диффундирующие молекулы можно считать сферическими и большими по сравнению с молекулами растворителя, согласно уравнению (3):

$$D = \frac{RT}{N} \cdot \frac{1}{6\pi\eta} \cdot [^{83}] \quad (5a)$$

В последнем случае коэффициент диффузии не зависит таким образом ни от каких постоянных, характеризующих данное вещество, кроме вязкости η растворителя и радиуса ρ молекулы.¹

§ 2. ДИФФУЗИЯ И БЕСПОРЯДОЧНОЕ ДВИЖЕНИЕ МОЛЕКУЛ.

Молекулярная теория теплоты раскрывает еще иную точку зрения на процесс диффузии. Беспорядочный процесс движения, каким мы должны представлять себе теплоту, содержащуюся в веществе, приводит к тому, что отдельные молекулы жидкости меняют свои места самым неправильным образом. Это так сказать бесцельное блуждание молекул растворенного вещества в растворе ведет к тому, что первоначальное неравномерное распределение концентрации растворенного вещества постепенно уступает место равномерному.

¹ Это уравнение позволяет вычислить приблизительно радиус (большой) молекулы по ее коэффициенту диффузии, если последний считается известным; именно

$$\rho = \frac{RT}{6\pi N\eta} \cdot \frac{1}{D},$$

где $R = 8,31 \cdot 10^7$ и $N = 6 \cdot 10^{23}$. Численное значение N известно еще неточно, примерно на 50%. [34] Это соотношение имеет значение при определении приблизительной величины молекул в коллоидных растворах.

Исследуем несколько подробнее этот процесс, причем мы ограничимся опять рассмотренным в § 1 случае, когда принимается во внимание диффузия только в одном направлении, именно в направлении оси цилиндра Z (ось x -ов). Представим себе, что в некоторый определенный момент времени t координаты x всех растворенных молекул нам известны и точно также в момент времени $t + \tau$, где τ столь малый промежуток времени, что соотношения концентраций нашего раствора изменяются за этот промежуток очень мало. Пусть в течение этого промежутка времени τ , вследствие неправильного теплового движения, координата x первой молекулы изменится на некоторую величину Δ_1 , второй — на Δ_2 и т. д. Эти перемещения Δ_1, Δ_2 и т. д. будут частью отрицательны (направлены влево), частью положительны (направлены вправо). Далее, величина этих перемещений у отдельных молекул будет различна. Однако в виду того, что раствор разбавленный, как это было выше предположено, эти перемещения обуславливаются только окружающим растворителем, остальными же растворенными молекулами лишь в незначительной степени; поэтому эти перемещения Δ в различных по концентрации частях раствора в среднем будут одинаковой величины и столь же часто будут положительными, как и отрицательными.

Определим теперь количество вещества, диффундирующего через единицу поперечного сечения нашего раствора за время τ , если считать известными величины перемещений Δ в направлении оси цилиндра, испытываемых в среднем растворенными молекулами. Для упрощения расчета будем считать, что все молекулы испытывают одинаковой величины перемещение Δ , а именно половина молекул пере-

мещение $+\Delta$ (т. е. направо), и половина перемещение $-\Delta$ (т. е. налево). Мы заменим таким образом отдельные перемещения $\Delta_1, \Delta_2, \dots$ и т. д. их средним значением Δ .

В силу нашего упрощающего предположения через плоскость E нашего цилиндра (рис. 3) за время τ могут пройти слева направо только те молекулы, которые к началу этого промежутка τ находились влево от E и притом на расстоянии, меньшем, чем Δ . Все эти молекулы находятся между плоскостями Q_1 и E .

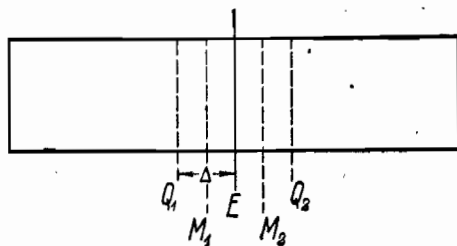


Рис. 3.

(рис. 3). Только половина из этих молекул испытывает перемещение $+\Delta$, и следовательно только половина из них пройдет через плоскость E . Но половина растворенного вещества, находящегося между Q_1 и E , выраженного в граммолекулах, равна

$$\frac{1}{2} v_1 \Delta,$$

где v_1 есть средняя концентрация в объеме Q_1E т. е. концентрация в средней плоскости M_1 : так как поперечное сечение цилиндра равно единице, то Δ равно объему, заключенному между Q_1 и E , который, будучи умножен на среднюю концентрацию, даст нам

количество растворенного вещества, находящегося в этом объеме, в граммолекулах.

Путем аналогичного рассуждения мы получаем, что количество растворенного вещества, прошедшее за время τ справа налево через плоскость E , равно

$$\frac{1}{2} v_2 \Delta,$$

где v_2 означает концентрацию в средней плоскости M_2 . Но количество вещества, диффундирующее за время τ слева направо через плоскость E , равно очевидно разности обоих этих значений, т. е. равно

$$\frac{1}{2} \Delta (v_1 - v_2), \quad (6)$$

где v_1 и v_2 суть концентрации в двух сечениях, отстоящих на очень малое расстояние Δ . Обозначая опять расстояние сечения от левого конца цилиндра через x , будем иметь, согласно определению производной,

$$\frac{v_2 - v_1}{\Delta} = \frac{dv}{dx},$$

следовательно

$$v_1 - v_2 = -\Delta \frac{dv}{dx}.$$

Таким образом количество вещества, диффундирующее за время τ через E , равно

$$-\frac{1}{2} \Delta^2 \frac{dv}{dx}. \quad (6a),$$

Следовательно, количество вещества, выраженное в граммолекулах, диффундирующее через E за единицу времени, равно

$$-\frac{1}{2} \frac{\Delta^2}{\tau} \frac{dv}{dx}.$$

Мы получили таким образом другое значение для коэффициента диффузии D ; он равен

$$D = \frac{1}{2} \frac{\Delta^2}{\tau}, \quad (7)$$

где Δ означает среднюю¹ длину пути, проходимого растворенной молекулой за время τ в направлении оси x .

Решая (7) относительно Δ , получаем:

$$\Delta = \sqrt{2D} \sqrt{\tau}. \quad (7a)$$

§ 3. Движение отдельных молекул. Брауновское движение.

Приравнивая друг другу найденные значения для коэффициентов диффузии в уравнениях (5) и (7) и решая полученное уравнение относительно Δ , получим:

$$\Delta = \sqrt{\frac{2RT}{N\eta}} \sqrt{\tau}. \quad (8)$$

Из этой формулы мы видим, что средний путь, проходимый молекулой, пропорционален не времени,

¹ Точнее говоря, Δ равно корню квадратному из среднего квадрата отдельных перемещений $\Delta_1^2, \Delta_2^2, \dots$ и т. д. Поэтому вместо Δ мы должны были бы писать точнее: $\sqrt{\overline{\Delta^2}}$.

а корню квадратному из времени.¹ Это происходит оттого, что два пути, проходимые последовательно в две следующие друг за другом единицы времени, не всегда складываются, но также часто вычитаются. Среднее перемещение молекулы, получающееся в результате неправильного молекулярного движения, можно вычислить, согласно уравнению (7a), из коэффициента диффузии или, в силу уравнения (8), из силы сопротивления η , которая противодействует вынужденному движению со скоростью $v=1$.

Подставляя в уравнение (8) значение η из уравнения (3) для случая, когда растворенная молекула шарообразна и велика по сравнению с молекулой растворителя, мы получим:

$$\Delta = \sqrt{\frac{RT}{N} \cdot \frac{1}{3\pi\eta r}} \cdot \sqrt{\tau}. \quad [81] \quad (8a)$$

Это уравнение позволяет вычислить среднее перемещение² Δ , зная температуру T , вязкость растворителя η и радиус молекулы r .

Согласно молекулярно-кинетическому представлению не существует никакого принципиального различия между растворенной молекулой и взвешенной частицей. Поэтому уравнение (8a) мы должны считать действительным также и в том случае, когда речь идет о каких угодно взвешенных шарообразных частицах.

Вычислим путь Δ , проходимый в среднем частицей с диаметром в 1 микрон в воде при комнатной

¹ Ср. A. Einstein, ZS. f. Elektrochemie, 18, 41, 1907, (здесь стр. 66).

² Точнее: корень квадратный из среднего значения Δ^2 .

температуре за 1 секунду в определенном направлении. Имеем при этом:

$$\begin{aligned} R &= 8,31 \cdot 10^7, & \eta &= 0,0135, \\ T &= 290, & \rho &= 0,5 \cdot 10^{-4}, \\ N &= 6 \cdot 10^{23}, & \tau &= 1. \end{aligned}$$

Получаем:

$$\Delta = 0,8 \cdot 10^{-4} \text{ см} = 0,8 \text{ микрона.}$$

Это число, благодаря небольшой точности, с которой известно число N , может заключать в себе ошибку около $\pm 25\%$. [34]

Интересно сравнить только что вычисленное среднее собственное движение микроскопических частиц с движением растворенных молекул или ионов. Для недиссоциированного растворенного вещества, коэффициент диффузии которого известен, мы можем вычислить Δ по уравнению (7а). Для сахара при комнатной температуре $D = \frac{0,33}{24 \cdot 60 \cdot 60}$. Отсюда по уравнению (7а) для $\tau = 1$, получаем:

$$\Delta = 27,6 \text{ микрона.}$$

Исходя из числа N и молекулярного объема твердого сахара, можно заключить, что диаметр молекулы сахара будет порядка тысячной доли микрона и таким образом приблизительно в тысячу раз меньше диаметра рассмотренной прежде взвешенной частицы. Согласно уравнению (8а), можно поэтому ожидать, что у сахара Δ примерно в $\sqrt{1000}$ раз больше, чем у частицы с диаметром в 1 микрон. Как видим, это действительно приблизительно верно.

Для ионов, пользуясь скоростью их смещения, можно вычислить l , исходя из уравнения (8). l равно количеству электричества в кулонах, проходящего через 1 кв. см в 1 сек. при концентрации данного иона $v = 1$ и падении напряжения в 1 вольт на сантиметр. При этом мысленном процессе скорость движения ионов v (в сантиметрах в секунду) определяется очевидно уравнением:

$$l = v \cdot 96000.$$

Так как далее 1 вольт содержит 10^8 электромагнитных единиц, и заряд одного (одновалентного) иона равен $\frac{9600}{N}$ электромагнитных единиц, то при этом мысленном процессе на ион действует сила:

$$k = \frac{10^8 \cdot 9600}{N}.$$

Подставляя это значение k и значение v из найденного выше уравнения:

$$v = \frac{l}{96000}$$

в уравнение (2), получаем:

$$\Re = \frac{k}{v} = \frac{10^8 \cdot 9600 \cdot 96000}{l \cdot N}.$$

Эта формула при обычном определении l действительна также и для многовалентных ионов. Подставляя это значение \Re в уравнение (8), мы получим:

$$\Delta = 4,25 \cdot 10^{-5} \sqrt{l \tau}.$$

Для комнатной температуры и $\tau = 1$ эта формула дает:

Название иона	λ	Δ в ми- кронах
H	300	125
K	65	58
C ₁₀ H ₂₄ N	24	35

АЛЬБЕРТ ЭЙНШТЕЙН

Альберт Эйнштейн (Albert Einstein) родился 14 марта 1879 г. в г. Ульме, в Вюртемберге. Вскоре он с родителями переехал в Мюнхен, там посещал гимназию. Окончил он ее в г. Аарау, в Швейцарии, куда переехал 15 лет. С 1896 по 1900 гг. Эйнштейн изучает физику и математику в Высшей технической школе в Цюрихе, предполагая стать преподавателем средней школы. Там его учителем был, между прочим, Минковский.

После этого Эйнштейн некоторое время занимался частными уроками, а в 1902 г. получил место инженера в департаменте патентов в Берне; он оставался там до 1909 г. Одновременно он готовится к докторскому экзамену и сдает его в 1905 г. В это время им создана специальная теория относительности, теория броуновского движения, сделаны первые работы по теории квантов.

В 1909 г. Эйнштейн приглашен профессором в университет в Цюрих, в 1911 г. в Пражский университет, в 1912 г. — в Цюрихский политехникум. В 1914 г. он избирается действительным членом Прусской академии наук, в качестве преемника вант-Гоффа, и одновременно возглавляет Физический

институт императора Вильгельма. Здесь он создает общую теорию относительности.

После прихода Гитлера к власти Эйнштейн, как „неариец“, вынужден был покинуть Германию. Сейчас он находится в Америке.

ПРИМЕЧАНИЯ Р. ФЮРТА К СТАТЬЯМ ЭЙНШТЕЙНА

[1]. К стр. 13. Так называемое „брауновское движение“ было описано впервые в 1828 г. ботаником Робертом Брауном.¹ Исследуя цветочную пыльцу различных растений, он заметил, что последняя расщепляется в воде на большое число мельчайших частичек, находящихся в бесперывном и беспорядочном движении. Так как это явление наблюдалось у всевозможных органических веществ, он полагал, что эти частички являются „первичными молекулами“ живой материи. Однако позднее он нашел, что подобное явление обнаруживают также частицы всевозможного рода неорганических веществ, и пришел к заключению, что вся материя построена из „первичных молекул“.

Из исследователей, занимавшихся брауновским движением до Эйнштейна, упомянем следующих: Реньо (1858) полагал, что это движение обусловливается неравномерным нагреванием со стороны падающего света; Винер (1863) нашел, что оно не может вызываться ни воздействием частиц друг на друга, ни температурными разностями, ни испарением. Кантони и Эль (1865), наблюдая препарат,

¹ R. Brown, Phil. Mag. 4, 161, 1828; Ann. d. Phys. u. Chem. 14, 294, 1828.

заключенный между двумя стеклянными пластинками, нашли, что подобное движение сохраняется неизменным в течение целого года. Эксер (1867) пришел к заключению, что интенсивность движения возрастает с уменьшением размеров частиц, а также при воздействии световых и тепловых лучей. Предположение Джевонса (1870), что это явление вызывается электрическими силами, было опровергнуто Дансером (1870), который показал, что электрические силы не оказывают на движение никакого влияния.

В 1877 г. Дельсо впервые высказал мнение, в настоящее время общепринятое, что брауновское движение обязано своим происхождением ударам молекул жидкости о частицы. Эта же мысль была высказана Карбонеллем.

Первые точные исследования предпринял Гуй,¹ который нашел, что движение происходит тем интенсивнее, чем меньше внутреннее трение жидкости (как это следует также из теории Эйнштейна), и что весьма значительные изменения в интенсивности освещения не оказывают никакого влияния; без влияния остается также и сильное внешнее электромагнитное поле. Он точно также объяснял движение влиянием молекулярного теплового движения и оценивал скорость различных частиц примерно в одну стомиллионную молекулярной скорости.

Рэмзей (1892) отрицал возможность электрического объяснения брауновского движения и утверждал, что оно должно вызывать давление, благодаря которому можно объяснить отступления от известных законов осмотического давления. Мид Бэч (1894) также присоединился к мнению Гуй, в то время как

Квинке (1898) попрежнему представлял себе движение как следствие температурных разностей в жидкости.

Помимо работы Гуй, из исследований более или менее точного характера следует упомянуть еще лишь работу Ф. М. Экснера,¹ который оспаривал утверждение Квинке и констатировал, что скорость движения уменьшается при увеличении размеров частиц и возрастает с повышением температуры. Он высказал также предположение, что кинетическая энергия частицы должна быть равна кинетической энергии газовой молекулы. Но так как первую он вычислял по наблюдаемой „скорости“ частицы, которая в действительности гораздо меньше истинной, согласия с опытом не получилось. Это соотношение возможно было проверить лишь на основе измерений брауновского движения согласно формуле Эйнштейна.

[²]. К стр. 14. Закон вант-Гоффа.

[³]. К стр. 16. Применяемая впоследствии формула для энтропии S системы, зависящей в смысле статистической механики от переменных состояний $p_1 \dots p_n$, была выведена в цитированной работе Эйнштейна об основах статистической механики.² Основная ее мысль следующая:

Сначала рассматривается система, находящаяся в статистическом равновесии с некоторой другой системой с такой же температурой, но с бесконечно большой энергией, и доказывается, что вероятность состояния рассматриваемой системы, при котором значения параметров лежат в пределах $p_1 \dots p_1 + dp_1, p_2 \dots p_2 + dp_2, p_n \dots p_n + dp_n$, выражается формулой

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

¹ F. M. Exner, Ann. d. Phys. 2, 843, 1900.

² A. Einstein, Ann. d. Phys. 11, 170, 1903.

¹ M. Gouy, Journ. d. Phys., (2), 7, 561, 1888.

Здесь E означает энергию системы, соответствующую состоянию $p_1 \dots p_n$ и $2h = \frac{N}{RT}$. Эта формула соответствует „каноническому“ распределению в статистической механике Гиббса. Уравнение можно написать также в виде:

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

где постоянная c определяется условием

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

Пусть система зависит кроме параметров p еще от некоторых параметров λ , на которые мы можем любым образом воздействовать извне. Варьируя эти параметры, мы произведем бесконечно малое изменение нашей системы, и если до изменения имело место уравнение (2), то после этого изменения справедливо:

$$\int e^{(c+dc) - 2(h+dh)(E + \sum \frac{\partial E}{\partial \lambda} d\lambda)} dp_1 \dots dp_n = 1; \quad (3)$$

из (2) и (3) следует:

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

Так как при этом процессе энергия E изменяется лишь на бесконечно малую величину, отсюда следует:

$$dc - 2Edh - 2h \sum \frac{\partial E}{\partial \lambda} d\lambda = 0. \quad (4)$$

Но как легко видеть,

$$dE = \sum \frac{\partial E}{\partial \lambda} d\lambda + dQ,$$

где dQ означает количество теплоты, притекшее за время процесса, так что из (4) и (5) следует

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

или, умножая на $2k$,

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

Если принять теперь во внимание уравнение (2), то отсюда тотчас следует приведенное в тексте выражение для энтропии.

Это определение энтропии в основном совпадает с Больцмановским определением, связанным с формулой (1), которая в свою очередь была получена Больцманом, как обобщение максвелловского закона распределения скоростей.¹

[4]. К стр. 18. Из формулы (1) следует, что

$$dB = dW \cdot e^{-c},$$

а так как, в силу (2)

$$\int dB = e^{-c} = B,$$

то

$$dW = \frac{dB}{B}.$$

[5]. К стр. 20. Из соотношения $B = J \cdot V^{*n}$ следует:

$$S = \frac{\bar{E}}{T} + \frac{R}{N} \ln B = \frac{\bar{E}}{T} + \frac{R}{N} (\ln J + n \ln V^*),$$

поэтому, благодаря независимости J от координат x ,

$$\delta S = \frac{R}{N} \frac{n}{V^*} \delta V^* = \int_0^1 \frac{R}{N} v \delta dx =$$

¹ Ср. у Смолуховского, здесь, стр. 199.

$$= \int_0^l \frac{R}{N} v d\delta x = \int_0^l \frac{R}{N} \frac{\partial \delta x}{\partial x} dx.$$

На границах области вариация δ обращается в нуль, а поэтому, интегрируя по частям, мы получаем из последнего члена этого соотношения

$$\delta S = - \int_0^l \frac{R}{N} \frac{\partial v}{\partial x} \delta x dx.$$

Впрочем и без этого вычисления формулу $Kv = \frac{\partial p}{\partial \lambda}$ можно непосредственно получить также из того,

что в конце § 2 мы показали существование сил осмотического давления p , которые должны уравновешиваться силой K .

[8]. К стр. 21. Эта формула для сопротивления, которое преодолевает шар при равномерном переносе через вязкую жидкость, была впервые выведена Стоксом из гидродинамических соображений, в предположении, что на поверхности шара жидкость полностью прилипает к нему и что на бесконечности ее скорость исчезает, а также, что скорость движения не превышает известной величины.

При этих предположениях формула Стокса правильно описывает движение шара; однако сомнительно, чтобы эти предположения выполнялись в случае броуновского движения мельчайших шарообразных частиц.

Прежде всего эта формула справедлива, по своему выводу, только в том случае, когда выполняются гидродинамические уравнения, что в смысле атомистики имеет место приближенно лишь до тех пор,

пока радиус шара велик по сравнению с длиной свободного пробега молекул жидкости. В жидкости это условие для доступных наблюдению частиц как раз выполняется, в газах же оно не выполняется; поэтому в этих случаях необходимо вводить поправки к формуле Стокса, которые можно вывести из кинетической теории газов. Первая такая поправка была указана Кеннингемом¹ для случая, когда R сравнимо с длиной свободного пробега l газовой молекулы. Оказывается, что выражение для скорости частицы необходимо еще помножить на

$$1 + A \cdot \frac{l}{R},$$

где A означает постоянную, которая должна принимать значения между 0,815 и 1,63, смотря по тому, являются ли удары молекул о частицу, упругими или неупругими. Согласно Цернеру,² эти пределы необходимо однако исправить на 1,40 и 1,575.

Экспериментальная проверка закона сопротивления в газах была предпринята различными авторами, в частности Кнудсенom и Вебером,³ путем изменения давления газа, причем они употребляли частицы определенных размеров, а также Мак Кихэнom⁴ для различных по величине шарообразных частиц. Они получили следующую эмпирическую формулу для поправочного члена A , в функции величины $\frac{R}{l}$:

$$A = 0,68 + 0,35 e^{-1,85 \frac{R}{l}}.$$

¹ E. Cunningham, Proc. Roy. Soc. (A), 83, 357.

² F. Zerner, Phys. ZS. 20, 546, 1919.

³ Knudsen u. Weber, Ann. d. Phys. 36, 981, 1911.

⁴ Mc. Keehan, Phys. ZS, 12, 707. 1911.

Эта формула справедлива также еще для случая, когда радиус шара мал по сравнению с длиной свободного пробега l . В согласии с этим находятся также опыты Мейера и Герлаха¹ и Паранкевича,² тогда как Ру³ получил значения от 1,23 до 1,64. Тот факт, что формула Кёнинга не может быть в согласии с опытом, следует также из исследований Фюрта⁴ по определению подвижности из брауновского движения.

Далее представляется сомнительным, что скорости частиц при брауновском движении остаются ниже предела, до которого справедлива формула Стокса. Из исследования Арнольда⁵ можно заключить, что формула Стокса имеет место до скорости V , удовлетворяющей неравенству

$$\frac{P\sigma V}{k} < 0,2,$$

где σ — удельный вес жидкости. Однако, как показывает приблизительный расчет, едва ли можно вообще ожидать, чтобы скорости при брауновском движении смогли достигнуть этой верхней границы.

Заметим наконец, что формула Стокса была выведена и экспериментально проверена только при равномерном переносном движении; поэтому не исключена возможность того, что при ускоренном движении могут появиться значительные отклонения. Для некоторых частных случаев ускоренного движе-

ния формула для сопротивления была также выведена теоретически, например, для случая малых колебаний маятника, и экспериментально она хорошо подтвердилась. Возникает теперь вопрос, можно ли применять закон Стокса для брауновского движения, которое в действительности вовсе не представляет равномерного переноса, а имеет совершенно неправильный характер. Но если для некоторых отдельных участков брауновского движения эта формула и не может быть применима, то все же следует принять, что как раз в силу неправильного характера движения отклонения от закона Стокса в среднем уничтожаются. Эта мысль соответствует также приведенному здесь выводу Эйнштейна, при котором предполагается, что между процессом диффузии и постоянными фиктивными силами K существует статистическое равновесие.

Впрочем, закон Стокса был проверен также для ускоренного движения правильного характера при больших частотах в газах и был найден справедливым вплоть до 60 периодов в секунду.¹

Подробное обсуждение всех затронутых здесь вопросов можно найти в работе Вейсenhoфа.²

[7]. К стр. 22. Забегая вперед, то, что результат для D уже не содержит силы K . Однако, раз указанный здесь путь приводит к цели, то это должно иметь место, потому что K является совершенно фиктивной силой, не имеющей ничего общего с самим процессом диффузии. Это обстоятельство указывает на то, что результат можно получить также и без

¹ E. Meyer u. W. Gerlach, Elster-Geitel Festschrift. стр. 196.

² J. Parankiewicz, Phys. ZS. 19, 280, 1918.

³ J. Roux, Ann. de Chim. et Phys. (VIII) 29, 69, 1913.

⁴ R. Fürth, Ann. d. Phys. 60, 77, 1919; 63, 521, 1920.

⁵ Arnold, Phil. Mag. 22, 755, 1911.

¹ N. A. Shewhart, Phys. Rev. (2), 9, 425, 1917; R. B. Abbott, Phys. Rev. 12, 331, 1918; A. Sneath, Versl. K. Akad. v. Wetensch. Amst. 25, 1173, 1917; R. Fürth, Ann. d. Phys. 63, 521, 1920.

² J. Weissenhoff, Ann. d. Phys. 62, 1, 1920.

пользования фиктивной силой. Подобные вычисления на самом деле были проделаны; отметим в силу его особенной простоты вывод Франка,¹ который пользовался при этом понятием вириала, введенным Клаузиусом.

[8]. К стр. 22. Введение этого промежутка времени является слабым пунктом эйнштейновского доказательства, так как заранее нельзя установить, можно ли вообще указать такой промежуток. В самом деле, легко могло бы оказаться, что движение частиц в течение наблюдаемых промежутков времени зависит от начального состояния.

Вывод формул для брауновского движения, не содержащий этого предположения, выполнен Орнштейном² по методу, указанному де Гаас-Лоренц,³ а также по другому методу Фюртом.⁴

В противоположность эйнштейновской формуле (на стр. 26 текста), эта формула гласит

$$\overline{x^2} = 2D \left(t - mB + mBe^{-\frac{t}{mB}} \right),$$

где $B = \frac{1}{6 \pi \kappa R}$ означает „подвижность“ частицы, а m — ее массу. Для достаточно больших значений времени эта формула действительно переходит в эйнштейновскую, тогда как для очень коротких промежутков она дает равномерное и прямолинейное движение. Как показывает примерный расчет, формула Эйнштейна для наблюдаемых размеров частиц справедлива при всех обстоятельствах.

¹ Ph. Frank, Wiener Ber. 124, (2a), 1173, 1915; Ann. d. Phys. 52, 323, 1917.

² L. S. Ornstein, Proc. Amst. 21, 96, 1918.

³ G. L. de Haas-Lorentz, Die Brownsche Bewegung und einige verwandte Erscheinungen, 1913.

⁴ R. Fürth, ZS. f. Phys. 2, 244, 1920.

[9]. К стр. 25. Здесь ищется так называемый „интеграл по источникам“ для дифференциального уравнения второго порядка, т. е. решение, которому, в качестве граничного условия, предписывается определенное значение интеграла по источникам потока диффузии. Таким образом, соответствующая задача диффузии гласит: если в момент $t=0$ концентрация диффундирующего вещества равна нулю везде кроме бесконечно узкой области около плоскости $x=0$, но так, чтобы полное количество вещества в любой момент времени было

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f(x,t) dx = n,$$

то эта формула для $f(x,t)$ представляет выражение для распределения концентрации вещества в какой-нибудь точке x в любой более поздний момент времени.¹

Тот же метод, т. е. решение дифференциального уравнения при соответствующих граничных условиях, был применен для различных задач брауновского движения Смолуховским,² Шредингером³ и Фюртом.⁴

[10]. К стр. 25. Смысл найденной функции распределения

$$f(x,t) = \frac{n}{\sqrt{4\pi D}} \frac{e^{-x^2/4Dt}}{\sqrt{t}}$$

¹ См., например, Riemann-Weber, Die partiellen Differentialgleichungen der mathematisch. Physik, Bd. II.

² Подробности относительно этого читатель найдет в этом сборнике в статьях Смолуховского.

³ E. Schrödinger, Phys. ZS. 16, 189, 1915.

⁴ R. Fürth, Ann. d. Phys., 53, 177, 1917.

следующий: представим себе большое число одинаковых частиц, скопившихся к моменту $t=0$ в непосредственной близости к плоскости $x=0$ и затем предоставленных самим себе; в таком случае по истечении некоторого промежутка времени t само собою устанавливается такое распределение частиц, что между плоскостями x и $x+dx$ относительно число частиц равно $\varphi(x, t) dx$. При этом предполагается, что частицы не взаимодействуют друг с другом. В статистической механике подобная совокупность систем называется „пространственной совокупностью“. Если рассматривать теперь эту пространственную совокупность как отдельную систему и представить себе очень большое число совершенно одинаковых систем, над которыми производится один и тот же эксперимент, то можно утверждать, что среднее значение распределения $\varphi(x, t)$ в момент времени t по всем этим системам как раз соответствует функции $f(x, t)$ предыдущей формулы. Только что примененная воображаемая совокупность называется „виртуальной совокупностью“. Для ее приближенного осуществления можно поступать таким же образом, как это имеют обыкновение делать экспериментаторы, т. е. пользоваться всегда лишь одной и той же пространственной совокупностью, и после производства опыта каждый раз искусственно приводить ее опять к начальному состоянию.

Этой формуле можно придать еще принципиально другое значение, если рассматривать теперь в качестве системы не всю пространственную совокупность, как прежде, а отдельную частицу этой совокупности. В таком случае $f(x, t)$ означает вероятность того, что за время t частица переместится на расстояние от x до $x+dx$. Если следить за движением отдельной частицы и отмечать ее смещения

через определенные последовательные промежутки времени, то относительная частота этих смещений в предельном случае бесконечного числа наблюдений точно также должна выражаться нашей формулой. В статистической механике такая совокупность называется „временной совокупностью“.

При исследовании броуновского движения в действительности, производились оба рода наблюдений и в обоих случаях подтверждается формула Эйнштейна. Таким образом представляется, что в данном случае можно не делать различия между этими двумя совокупностями; однако, это ни в коем случае нельзя считать само собою разумеющимся. Вопрос о замене виртуальной и временной совокупности принадлежит к числу спорных пунктов в основных положениях статистической механики. Можно показать, что эта замена выполнима в тех случаях, когда имеется так называемая „эргодическая“ система; однако по настоящее время удалось привести только один пример такой эргодической системы. Подробное разъяснение всех относящихся сюда вопросов читатель найдет в работе П. и Т. Эренфест „Основные понятия статистического представления механики“.¹ Новые точки зрения проводятся в работе Мизеса.² [11]. К стр. 26. Средний квадрат смещения получается согласно определению среднего значения, по формуле

$$\overline{x^2} = \frac{1}{n} \int_{-\infty}^{+\infty} f(x, t) x^2 dx = \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{x^2}{4Dt}} x^2 dx =$$

¹ P. u. T. Ehrenfest, Encyclopädie der math. Wissenschaften, Bd. IV. 2 II, Heft 6.

² R. v. Mises. Phys. ZS. 21, 225, 1920.

$$\begin{aligned}
&= \frac{4Dt}{V\pi} \int_0^{\infty} V\overline{y} e^{-y} dy = \\
&= \frac{4Dt}{V\pi} \left\{ \left[-V\overline{y} \cdot e^{-y} \right]_0^{\infty} + \frac{1}{2} \int_0^{\infty} e^{-y} \frac{dy}{V\overline{y}} \right\} = \\
&= \frac{4Dt}{V\pi} \int_0^{\infty} e^{-u^2} du = 2Dt.
\end{aligned}$$

[12]. К стр. 26. Обозначая полное смещение частиц через r , получим:

$$r^2 = x^2 + y^2 + z^2,$$

следовательно

$$\overline{r^2} = \overline{x^2} + \overline{y^2} + \overline{z^2},$$

а так как все смещения в силу однородности жидкости равны между собою,

$$\overline{r^2} = 3\overline{x^2},$$

$$V\overline{r^2} = V\overline{3x^2}.$$

[13]. К стр. 27. Высказанное здесь пожелание Эйнштейна очень скоро было приведено в исполнение, причем получилось полное подтверждение его теории. Из многочисленных экспериментальных работ назовем только те, которые дали непосредственное подтверждение эйнштейновской формулы в ее первоначальном смысле. Первое из этих исследований обязано Зеддигу,¹ который делал в водной суспензии киновари по два фотографических снимка на одну

¹ R. Seddig, Phys. ZS. 9, 465, 1908; ZS. f. Elektrochem. 78, 360, 1912.

и ту же пластинку через промежутки в 0,1 сек. и измерял расстояние между соответствующими изображениями на пластинке. Он нашел, что при различных температурах смещение в среднем обратно пропорционально вязкости, как этого и требует теория. Анри¹ первый подтвердил пропорциональность между \bar{x}^2 и t при помощи кинематографических снимков среднего смещения каучуковых шариков.

Первое полное подтверждение формулы является заслугой Перрена² и его учеников, Шодезега, Дабровского и Бьерума, которые следили под микроскопом за движением отдельных частиц гуммигута или мастики и при помощи чертежного прибора регистрировали их положения через равные промежутки времени. Они смогли таким образом использовать эту формулу также для того, чтобы определить из нее по новому способу число Лошмидта N ; для него получилось значение между 56 и $88 \cdot 10^{22}$. Они смогли также совершенно безукоризненно подтвердить закон распределения для различных смещений $f(x, t)$.

Подобным же образом Сведберг³ и Инуи производили на металлических золях измерения значительно более мелких частиц и при крупных частицах получали хорошее подтверждение формулы; однако при малых частицах наблюдаются систематические отклонения, которые по всей вероятности указывают на непригодность формулы Стокса для очень малых частиц.

¹ V. Henri, Comptes Rendus, 146, 1024, 1908; 147, 62, 1908.

² Ж. Перрен, Атомы, Москва 1924 (русский перевод).

³ Th. Svedberg, Die Existenz der Moleküle. Leipzig, 1912.

Временной закон у них подтвердился очень хорошо, и для числа Лошмидта они получили примерно $62 \cdot 10^{22}$. Аналогичный результат получил Нордлунд три помощи автоматически регистрирующей фотографической установки.

Упомянем еще наконец о работе Зеелиса,¹ представляющей продолжение исследования Зеддига и дополняющей ее.

Брауновское движение в газах впервые было описано Эренхафтом,² который показал также, что по порядку величины оно соответствует формуле Эйнштейна. Непосредственное подтверждение формулы Эйнштейна здесь не получено, так как в настоящее время еще нельзя точно определять размеры частиц; но все же из исследований, которые были сделаны до сих пор, повидимому явствует, что эта формула и здесь имеет место.³

[14]. К стр. 31. Упомянутый здесь Эйнштейном закон Больцмана известен под именем закона $e^{-h\nu}$ и играет большую роль в статистической механике. Система, находящаяся в статистическом равновесии с некоторой другой системой, обладающей бесконечно большой энергией, в действительности подвержена флуктуациям, относительная частота которых определяется законом (I). Поэтому во всех тех случаях, в которых имеется такое равновесие, этой теоремой пользуются для вычисления величины флуктуаций. Подробное изложение всех относящихся сюда физических яв-

ний читатель найдет у Фюрта (Fürth, Schwankungsserscheinungen in der Physik).

[15]. К стр. 33. Подробную теорию брауновского движения под действием упругой силы развил Смолуховский;¹ на этом примере он очень остроумно разъяснил совпадения и различия между статистической точкой зрения на естественные процессы и чисто термодинамической и, в частности, видимое противоречие между принципиально обратимыми механическими процессами и необратимыми термодинамическими. При этом он указал также, что этот случай можно проверить экспериментально, наблюдая брауновские крутильные колебания небольшого, подвешенного на тонкой нити, зеркала, а также наблюдая колебания свободного конца тонкой упругой кварцевой нити. Последнее было проверено экспериментально в самое последнее время Зееманом, однако окончательный результат до сих пор еще не получен.

[16]. К стр. 34. Предполагая, что энергия системы E изменяется непрерывно, можно получить из формулы (1), согласно определению среднего значения функции, следующее выражение для средней энергии, приходящейся на одну степень свободы, если принять в этой формуле в качестве параметра α сумму энергии:

$$\bar{E} = \frac{\int_0^\infty E e^{-\frac{N}{RT} E} dE}{\int_0^\infty e^{-\frac{N}{RT} E} dE} =$$

¹ K. Seelis, ZS. f. phys. Chem., 86, 682, 1914.

² F. Ehrenhaft, Wiener Ber. 116, (IIa), 1139, 1907.

³ Подробности см. в обзоре Th. Svedberg, Jahrbuch der Rad. u. Elektr. 10, 467, 1913; R. Fürth, там же, 16, 319, 1920.

¹ См. здесь, стр. 199 и 205.

$$= - \frac{RT}{N \int_0^{\infty} e^{-\frac{N}{RT} E} dE} \left\{ \left[E e^{-\frac{N}{RT} E} \right]_0^{\infty} - \int_0^{\infty} e^{-\frac{N}{RT} E} dE \right\} = \frac{R}{N} T.$$

Поэтому также и средняя энергия линейного осциллятора равна этому значению. С другой стороны, Планк показал в цитированной работе, что средняя энергия такого осциллятора, находящегося в динамическом равновесии с излучением полого пространства, выражается формулой

$$\bar{E}_\nu = \frac{L^3}{8\pi\nu^2} \rho_\nu,$$

где L — скорость света, ν — частота и $\rho_\nu d\nu$ — энергия той части излучения на единицу объема, частота которой лежит между ν и $\nu + d\nu$. Приравнявая оба выражения, мы получим

$$\frac{RT}{N} = \frac{L^3}{8\pi\nu^2} \rho_\nu$$

а отсюда следует приведенное в тексте выражение для ρ_ν .

Если же предположить теперь, что энергия E осцилляторов распределяется не непрерывно, а лишь конечными порциями, равными целым кратным элементарному кванту $h\nu$, где ν — универсальная постоянная, как это приняли Планк и Эйнштейн, то для энергии E получается сумма вида

$$E = \frac{\sum_0^{\infty} nh\nu \cdot e^{-\frac{N}{RT} h\nu \cdot n}}{\sum_0^{\infty} e^{-\frac{N}{RT} h\nu \cdot n}} = \frac{h\nu \cdot e^{-\frac{N}{RT} h\nu}}{\left(1 - e^{-\frac{N}{RT} h\nu}\right)^2} \left(1 - e^{-\frac{N}{RT} h\nu}\right) = \frac{h\nu}{e^{\frac{N}{RT} h\nu} - 1}.$$

При малых ν или соответственно высоких температурах эта формула переходит, как это можно видеть, если разложить знаменатель в ряд, в $E = kT$, что совпадает с предыдущим выражением. Вообще же говоря, приравнявая теперь значение E полученному выше значению Планка, имеем

$$\frac{h\nu}{e^{\frac{N}{RT} h\nu} - 1} = \frac{L^3}{8\pi\nu^2} \rho_\nu,$$

откуда получаем

$$\rho_\nu = \frac{8\pi\nu^3 h}{L^3 (e^{h\nu/kT} - 1)},$$

что совпадает с планковским законом излучения.

Таким образом „несовершенство наших физических воззрений“, на которое указывал Эйнштейн, приводит к необходимости введения квантовой гипотезы.

[17]. К стр. 34. Согласно статистической механике, эту формулу можно интерпретировать двояко (см. примечание [10]).

Если рассматривать очень большое число одинаковых частиц, то она указывает относительное коли-

чество этих частиц, находящихся в среднем на высоте $x \dots x + dx$ над дном сосуда. Поэтому „пространственная совокупность“ частиц соответствует, как показывает строение формулы, известному аэростатическому распределению по высоте, что соответствует природе вещей, ибо между газом, построенным из молекул и суспензией микроскопических частиц существует лишь количественное, но не качественное различие. Можно исследовать далее, действительно ли суспензия малых однородных частиц ведет себя согласно этой формуле, и с другой стороны, получается ли из нее правильное абсолютное значение, т. е. можно ли определить число Лошмидта, измеряя прочие величины. Таким путем было впервые получено точное подтверждение эйнштейновской теории, — результат, которым мы также обязаны Перрену и его ученикам (см. примечание [13]). При этом они поступали таким образом: сначала получали точно равновесные суспензии гуммигута или мастики, причем они пользовались методом „фракционирующего центрофугирования“, разработанного Перреном. Затем эти суспензии заключались в микроскопическую камеру и после наступления равновесия определялось распределение частиц по высоте путем микроскопического отсчета их в различных слоях над дном, причем для удобства отсчета в окуляр микроскопа вставлялась небольшая диафрагма, так что в поле зрения одновременно было лишь небольшое число частиц; последние делались видимыми благодаря прерывному освещению препарата через равные промежутки времени и таким образом производилось большое число наблюдений. Эти наблюдения, произведенные с различными по размерам частицами и с разными жидкостями, всегда давали очень хоро-

шее согласие между теорией и опытом, и для числа Лошмидта получалось значение между 55 и $80 \cdot 10^{22}$.

В последнее время опыты Перрена были распространены Вестгреном¹ на еще более мелкие частицы металлических коллоидов, которые готовились равновесными по методу Лигмонди. Методика наблюдений была почти та же, что и у Перрена; результаты этих очень точных опытов стоят в полном согласии с ожидаемым показательным законом распределения по высоте и позволяют установить наиболее точным и непосредственным путем число Лошмидта, давая $60,6 \pm 2,0 \cdot 10^{22}$.

Если концентрация частиц настолько велика, что их движения уже нельзя считать независимыми друг от друга, благодаря действующим между ними силам, то следует ожидать отступлений от аэростатического распределения по высоте. Действительно, Костантан², исследуя по методу Перрена эмульсии гуммигута при очень больших концентрациях, обнаружил подобные отступления, которые можно объяснить силами отталкивания, очевидно электрического происхождения.

Однако нашу формулу можно понимать также принципиально совершенно иначе, а именно, как отражение временной совокупности для отдельной частицы, если представить себе, что такая частица свободно движется над дном сосуда и не прилипает к нему. В таком случае, вследствие своего броуновского движения, она не будет, как это можно было

¹ A. Westgren, ZS. f. phys. Chem. 88, 151, 1913; 89, 63, 1914; Arch. f. Mat. Astr. och Fysik 11, No. 8 u. 14, 1916; ZS. f. anorg. Chem. 93, 231, 1915; 95, 39, 1916.

² R. Costantin, C. R. 158, 1171, 1914; Ann. de phys. et chim. (9) 8, 1011, 1915.

бы ожидать, просто опускаться на дно и оставаться там лежать, но будет всегда сама собою снова подыматься вверх и совершать неправильные движения. В таком случае эта формула дает очевидно „относительное время пребывания“ частицы в различных слоях $x \dots x + dx$ над дном сосуда за большой промежуток времени. Этот метод был предложен Фюртом,¹ который смог показать, что формула очень хорошо применима к движению частицы, причем имеется даже преимущество перед прежними методами в том, что результат не может уже зависеть от неравнозернистости золь и от сил, действующих между частицами. Определяя одновременно размеры частиц по закону Стокса, таким путем также можно определить число Ломмита; оно получилось равным $N = 64 \cdot 10^{22}$. Здесь самым остроумным способом подтверждается заключение Эйнштейна, что частицы, если они достаточно малы, могут „висеть“ в жидкости.

[18]. К стр. 37. Благодаря малости Δ , мы можем положить в n_3 нижний предел интеграла равным нулю и разложить функцию F в ряд следующим образом:

$$F(x_0 \pm \Delta) = F(x_0) \pm \Delta \cdot F'(x_0).$$

Отсюда следует:

$$n_2 - n_3 = -2F'(x_0) \int_0^\infty \xi d\xi \int_0^\infty \psi(\Delta) d\Delta.$$

Если переменить здесь порядок интегрирования, то пределами для ξ будут 0 и Δ , а для Δ 0 и ∞ , откуда тотчас следует:

¹ R. Fürth, Ann. d. Phys. 53, 177, 1917.

$$\begin{aligned} n_2 - n_3 &= -F'(x_0) \int_0^\infty \Delta^2 \psi(\Delta) d\Delta = \\ &= -\frac{F'(x_0)}{2} \int_0^\infty \Delta^2 \psi(\Delta) d\Delta, \end{aligned}$$

в силу условия:

$$\psi(\Delta) = \psi(-\Delta).$$

[19]. К стр. 38. В оригинале здесь ошибочно стоит $4 \cdot 10^{28}$; в действительности же значение числа Ломмита составляет по новейшим измерениям

$$N = 60,6 \cdot 10^{22}.$$

[20]. К стр. 39. Формулу для вращательного броуновского движения в 1909 году проверил Перрен; он взвешивал в воде шарики мастики диаметром примерно в 12μ и следил за их вращательным движением в функции времени, путем наблюдения небольших, иначе окрашенных включений в частицы мастики. Таким образом эту формулу можно было очень хорошо подтвердить, также и по абсолютному значению; для числа Ломмита получилось при этом значение $N = 65 \cdot 10^{22}$.

[21]. К стр. 40. Если обозначить количество электричества, переносимое за время t через какое-нибудь поперечное сечение проводника, через e , а количество электричества, прошедшее через это поперечное сечение, начиная с момента $t=0$, через α , то $\Delta=e$ и α будет сила тока i . Потенциальная энергия, соответствующая смещению Δ , представляет, очевидно, не что иное, как электрическую разность потенциалов, а поэтому фиктивной силой является электродвижущая сила E . Следовательно, согласно

определению последней, $B = \frac{i}{E} = \frac{i}{w}$, если w означает сопротивление замкнутого контура. Мы получаем таким образом

$$e^2 = \frac{2RT}{Nw} \cdot t.$$

Целый ряд аналогичных вопросов, формально тесно связанных с брауновским движением, рассмотрен Гаас-Лоренц¹ по методу Эйнштейна и Гопфа²: ряд указанных там экспериментальных возможностей можно еще значительно расширить. До сих пор однако не удавалось экспериментально наблюдать эти явления, так как в силу своей незначительности они недоступны измерительным приборам.

[²²]. К стр. 42. Относительно нижней границы применимости формулы Эйнштейна и замены ее более точной формулой, справедливой вплоть до произвольно малых промежутков времени, см. примечание [8]. Пользуясь приведенной формулой, а также и другим соображением, указанным там же, Фюрт приближенно оценил эту нижнюю границу применимости и пришел к заключению, что по порядку величины это время должно быть равно mB , если через m обозначить массу частицы, а через B — ее подвижность. Таким образом, действительно по порядку величины получается согласие с эйнштейновской оценкой.

[²³]. К стр. 43. Спустя несколько лет к этой статье появилась поправка (Ann. d. Phys. 34, 591, 1911), в которой были исправлены несколько вычислитель-

ных ошибок, имевших некоторое влияние на результаты. Для того, чтобы не затруднять чтение настоящей статьи, здесь уже учтены эти дополнительные поправки. Исправленные места в тексте всюду помечены номером этого примечания.

[²⁴]. К стр. 45. Благодаря несжимаемости жидкости дивергенция потока жидкости повсюду должна равняться нулю, т. е.

$$\operatorname{div} u = \frac{\partial u_0}{\partial \xi} + \frac{\partial v_0}{\partial \eta} + \frac{\partial w_0}{\partial \zeta} = 0$$

или

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

[²⁵] К стр. 50. Так как

$$\frac{\partial^2 \rho}{\partial \xi^2} = \frac{1}{\rho} - \frac{\xi^2}{\rho^3}, \quad \frac{\partial^2 \rho}{\partial \eta^2} = \frac{1}{\rho} - \frac{\eta^2}{\rho^3}, \quad \frac{\partial^2 \rho}{\partial \zeta^2} = \frac{1}{\rho} - \frac{\zeta^2}{\rho^3}.$$

и

$$\frac{\partial^2 \frac{1}{\rho}}{\partial \xi^2} = \frac{3\xi^2}{\rho^5} - \frac{1}{\rho^3}, \quad \frac{\partial^2 \frac{1}{\rho}}{\partial \eta^2} = \frac{3\eta^2}{\rho^5} - \frac{1}{\rho^3},$$

$$\frac{\partial^2 \frac{1}{\rho}}{\partial \zeta^2} = \frac{3\zeta^2}{\rho^5} - \frac{1}{\rho^3},$$

в (5a) получается

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

¹ G. L. de Haas-Lorentz, Die Brownsche Bewegung und verwandte Erscheinungen, 1913.

² A. Einstein u. Hopf, Ann. d. Phys. 33, 1105, 1910

$$-\frac{15\xi}{\rho^7}(A\xi^2+B\eta^2+C\zeta^2)-\frac{6\xi}{\rho^5}A\};$$

в силу того, что $A+B+C=0$, два из этих членов обращаются в нуль, а подстановка последнего в (5) дает

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

откуда тотчас следует уравнение (6).

[26]. К стр. 54. Здесь опущено замечание относительно количества поглощенной энергии, которое после исправления вычислительной ошибки теряет силу (см. примечание [28]).

[27]. К стр. 58. По теореме Гаусса:

$$\int \operatorname{div} u \, d\omega = \int u_n \, ds;$$

так как u направлено по оси OX , а по величине равно u ,

$$\operatorname{div} u = \frac{\partial u}{\partial x}, \quad u_n = u \cos(x, n) = u \frac{x}{r}.$$

[28]. К стр. 65. Указанные здесь значения для радиуса молекулы сахара и для числа Лошмидта находятся в отличном согласии с другими определениями этих величин.

Наиболее точное в настоящее время значение числа Лошмидта, $6,06 \cdot 10^{22}$, определяется из закона Фарадея для электролиза и из милликеновского значения для элементарного кванта. Отсюда видно, что

приведенные в предыдущих примечаниях значения для числа Лошмидта, полученные из брауновского движения, а также из теплового излучения по формуле Планка ($64 \cdot 10^{22}$), находятся в отличном согласии с этим точным значением. Далее, значение для числа Лошмидта можно получить из теории флюктуаций плотности в газах и жидких смесях Эйнштейна-Смолуховского,² путем измерения „критической опалесценции“, а именно у газов вблизи критической температуры и у жидких смесей вблизи критической точки смеси. Первого рода наблюдения были произведены Камерлинг Оннесом и Кеесомом,³ и получилось значение $75 \cdot 10^{22}$, второго рода — Фюртом⁴ ($77 \cdot 10^{22}$) и Зернике,⁵ с более точными вспомогательными средствами (от 62 до $65 \cdot 10^{22}$). По этой теории можно определить число Лошмидта также по коэффициенту прозрачности воздуха для солнечного света; пользуясь этим методом, Дембер⁶ получил значение $64 \cdot 10^{22}$. Таким образом существует очень большое число совершенно независимых методов, которые все приводят к приблизительно совпадающим значениям для этой важной постоянной.

Сравнивая величину молекулы сахара с диаметром первой электронной орбиты водорода ($0,5 \times 10^{-8}$ см), получаемым из боровской теории водородного спектра, мы видим, что молекула сахара примерно в сто раз больше этого наименьшего атома. По кинетической теории газов диаметр газовой молекулы порядка 10^{-7} см.

¹ A. Einstein, Ann. d. Phys. 33, 1294, 1910.

² M. v. Smoluchowski, Ann. d. Phys. 25, 205, 1908.

³ W. A. Keesom, Ann. d. Phys. 35, 597, 1911.

⁴ R. Fürth, Wiener Ber., 124, (2a), 577, 1915.

⁵ F. Zernike, Dissertation, Amsterdam 1915.

⁶ H. Dember, Ann. d. Phys. 49, 590, 1916.

[29]. К стр. 66. Сведберг, О собственном движении частиц в коллоидальных растворах: 1) ZS. f. Elektroch. 12, 853—860, 1906; 2) ZS. f. Elektroch. 12, 909—910, 1906.

[30]. К стр. 67. Из $m \frac{dv}{dt} = -6\pi k P v$ следует:

$$-\frac{m}{6\pi k P} \frac{dv}{v} = dt,$$

откуда, интегрируя, получаем:

$$t = -\frac{m}{6\pi k P} \ln v + \text{const},$$

или, так как при $t = 0$ должно быть $v = v_0$,

$$t = \frac{m}{6\pi k P} \ln \frac{v_0}{v},$$

откуда для $v = \frac{v_0}{10}$ следует

$$\vartheta = \frac{m \ln 10}{6\pi k P} = \frac{m}{0,434 \cdot 6\pi k P}.$$

[31]. К стр. 69. См., например, вывод в статье Эйнштейна, здесь, стр. 26.

[32]. К стр. 72. Ср., например, Nernst, Theoretische Chemie, отдел „Осмотические теории в электрохимии“.

[33]. К стр. 76. Ср. здесь, стр. 22.

[34]. К стр. 76. Указанная здесь неточность значения числа N соответствует тогдашнему состоянию экспериментальной техники. В настоящее время эта неточность вряд ли может быть оценена свыше 2%. См. совпадение различных методов определения N , примечание [28].

М.С.СМОЛУХОВСКИЙ



Мариан Смолуховский.
1872 — 1917.

М. СМОЛУХОВСКИЙ

СРЕДНИЙ ПУТЬ ГАЗОВЫХ МОЛЕКУЛ И ЕГО СВЯЗЬ С ТЕОРИЕЙ ДИФФУЗИИ.¹

§ 1. Одним из основных понятий кинетической теории газов является средний „свободный“ путь λ , т. е. среднее значение расстояния, пробегаемого прямолинейно молекулой в промежутке между двумя последовательными столкновениями. Это понятие введено Клаузиусом и связано с его теорией, трактующей молекулы как твердые шары. Известно, что Максвелл, исправляя расчет Клаузиуса, дал точную формулу для определения этой величины в функции размеров молекул. Несмотря на многочисленные попытки, до сих пор еще не удалось установить точное соотношение между величиной λ и явлениями внутреннего трения, теплопроводности и диффузии. Вследствие этого, значения λ , выведенные при помощи неточной теории, могут рассматриваться только как неопределенные приближения. (1)

Как бы то ни было, движения „свободных“ молекул, по крайней мере качественно, известны; но, кажется, совсем еще не изучены молекулярные движения, складывающиеся из многих свободных пробегов под действием последовательных столкновений;

¹ Bull. intern. de l'Ac. de Scienc. de Cracovie, 202, 1906.

эта задача представляет несомненный теоретический интерес.

Можно подойти к этой задаче двумя разными способами: в первом случае (а) вычисляется прямолинейное расстояние между начальной точкой и конечной, куда молекула, двигаясь зигзагообразно, приходит через определенный промежуток времени; во втором случае (б) вычисляется расстояние, достигаемое после определенного числа столкновений. Эти две задачи порождают следующие два понятия: а) понятие о среднем пути, проходимом в определенное время, и б) понятие о среднем расстоянии, проходимом до n -ой встречи. Частным случаем последнего (для $n = 1$) является средний „свободный“ путь.

Преимущество понятия (а) перед (б) состоит в том, что оно не требует принятия гипотезы о твердых шарах. Расстояние, проходимое в данное время, есть величина совершенно определенная также и в том случае, когда произвольные междумолекулярные силы

(например согласно Максвеллу $\frac{1}{r^5}$) заставляют молекулы двигаться по непрерывным криволинейным путям. Однако оценить величину (а) значительно труднее, чем величину (б). Даже для времени, более короткого, чем средняя продолжительность свободного движения, необходимо было бы принимать во внимание известную вероятность одного, двух, трех, ... ударов и возможность зигзагообразного пути, что чрезвычайно усложняет вычисления. Напротив, для времен, сравнительно больших, эти рассуждения делаются более простыми, так как тогда значение (а) совпадает с соответствующим значением (б). Это вытекает из основных законов теории вероятности, которая требует в нашем случае, чтобы

число случайных столкновений n в течение времени t было относительно тем ближе к среднему числу N для этого времени, чем больше это последнее. Следовательно две функции, обозначающие один и тот же путь, одна в функции t , другая в функции n , в этом предельном случае тождественно равны.

§ 2. Вышесказанное можно иллюстрировать весьма простым расчетом, предварительно сделав предположение (которое мы примем также и в дальнейшем), что влиянием скорости молекулы на свободный путь λ можно пренебречь, или, что то же самое, что молекулы имеют всегда одну и ту же скорость.

Известно тогда, что вероятность пройти путь x без столкновения равна:

$$p_0 = e^{-\frac{x}{\lambda}}, \quad (1)$$

и следовательно вероятность свободного движения в течение времени t

$$p_0 = e^{-\frac{ct}{\lambda}}. \quad (2)$$

Вероятность движения, при котором молекула претерпела бы за это время t одно столкновение, получаем, умножив вероятность столкновения за время

$\theta \dots \theta + d\theta$, т. е. $\frac{c}{\lambda} e^{-\frac{c\theta}{\lambda}} d\theta$, на вероятность свободного

движения от момента θ до t , т. е. на $e^{-\frac{c(t-\theta)}{\lambda}}$, и интегрируя это выражение по θ в пределах от 0 до t :

$$p_1 = \int_0^t \frac{c}{\lambda} e^{-\frac{c\theta}{\lambda}} d\theta e^{-\frac{c(t-\theta)}{\lambda}} = \frac{ct}{\lambda} e^{-\frac{ct}{\lambda}}. \quad (3)$$

Аналогичным образом получается вероятность двух столкновений в течение t :

$$p_2 = \frac{1}{2} \left(\frac{ct}{\lambda} \right)^2 e^{-\frac{ct}{\lambda}}$$

и вообще вероятность n столкновений:

$$p_n = \frac{1}{n!} \left(\frac{ct}{\lambda} \right)^n e^{-\frac{ct}{\lambda}}. \quad (4)$$

Сумма всех p равна единице: $\lim (p_1 + p_2 + \dots + p_n) = 1$, так как то, что в течение времени t произойдет некоторое число столкновений (включая сюда нуль), достоверно. Аналогичные соображения

относятся к интегралам $\int_0^\infty \frac{c}{\lambda} p_k dt$.

Обозначая $\frac{ct}{\lambda}$, т. е. нормальное число ударов за время t , через N и раскладывая $n!$ согласно приближенной и хорошо известной формуле, ⁽²⁾ можно преобразовать (4) в выражение

$$p_n = \frac{1}{\sqrt{2n\pi}} \left\{ \frac{N}{n} e^{1 - \frac{N}{n}} \right\}^n, \quad (5)$$

которое дает приближенный закон распределения ударов:

$$p_n = \frac{1}{\sqrt{2N\pi}} e^{-\frac{N^2}{2n}}, \quad (6)$$

где положено $\frac{N}{n} = 1 + \delta$.

Следовательно возможность отклонения δ от нормального числа N столкновений тем меньше, чем больше N .

§ 3. В последующем мы рассмотрим именно этот предельный случай большого N , когда указанные два понятия очень близко подходят друг к другу. Основной вопрос может быть поставлен следующим образом: мы наблюдаем молекулы, перемещающиеся внешне неправильно и зигзагообразно, и спрашиваем, какова вероятность того, что к моменту t молекула окажется между координатами x, y, z и $x + dx, y + dy, z + dz$ по отношению к своей исходной позиции. Для упрощения расчета сделаем такое же предположение, как и выше: а) что λ есть число постоянное, и кроме того б) что после каждого столкновения все направления движения равновероятны. ⁽³⁾

Предположение б) вполне допустимо только для случая, когда центр тяжести двух молекул остается в покое; в противном случае оно влечет за собою некоторую погрешность, которую впоследствии мы учтем. Это — та же неточность, на которую мы указывали в начале § 1 и которая в более или менее явной форме существует во всех расчетах обычной теории твердых шаров.¹ Поэтому наши результаты, подобно обычной теории, дают не точные значения, а только качественные указания. Однако мы увидим, что некоторые заключения всё же могут рассматриваться как точные.

§ 4. Полезно сделать сначала упрощенный расчет в предположении, что путь, проходимый каждой молекулой, всегда равен λ . В этом случае каждое столкновение может иметь место с одинаковой ве-

¹ См. например: Boltzmann, Gastheorie, 1, 90.

роятностью в любой точке сферы радиуса λ , описанной вокруг точки, в которой было предшествующее столкновение. Вероятность того, что место первого столкновения будет находиться между абсциссами $x \dots x + dx$, определяется отношением площади соответствующего кольца к полной поверхности сферы:

$$p_1(x)dx = \frac{dx}{2\lambda}. \quad (7)$$

Вероятность первого удара в некоторой точке ξ , находящейся в промежутке $x + \lambda, x - \lambda$, и второго удара в $x \dots x + dx$ будет равна:

$$p_2(x)dx = \frac{dx}{2\lambda} \int_{x-\lambda}^{x+\lambda} p_1(\xi)d\xi. \quad (8)$$

Точно так же вероятность n -го удара в $x \dots x + dx$:

$$p_n(x)dx = \frac{dx}{2\lambda} \int_{x-\lambda}^{x+\lambda} p_{n-1}(\xi)d\xi. \quad (9)$$

Оценка последовательных значений p может быть легко сделана по этой формуле, но для больших n результаты делаются очень сложными вследствие разрывности p_1 .

Это затруднение устраняется преобразованием функции p_1 при помощи интеграла Фурье:

$$\begin{aligned} p_1(x) &= \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} dq \int_{-\infty}^{+\infty} p_1(\alpha) \cos q(x-\alpha) d\alpha = \\ &= \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\sin q\lambda}{q\lambda} \cos qx dq, \end{aligned} \quad (10)$$

откуда получаем

$$p_n(x) = \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} \left(\frac{\sin q\lambda}{q\lambda} \right)^n \cos qx dq. \quad (11)$$

Раскладывая в ряд

$$\frac{\sin z}{z} = 1 - \frac{z^2}{3!} + \frac{z^4}{5!} + \dots$$

и пренебрегая членами высшего порядка, можно преобразовать это выражение для больших n в

$$\begin{aligned} p_n(x) &= \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} e^{-\frac{n(q\lambda)^2}{6}} \cos qx dq = \\ &= \sqrt{\frac{3}{2n\pi}} e^{-\frac{3x^2}{2n\lambda^2}}. \end{aligned} \quad (12)$$

Здесь применена формула

$$\int_0^{\infty} \cos \alpha z e^{-\beta z^2} dz = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\beta}} e^{-\frac{\alpha^2}{4\beta}}.$$

Следовательно вероятность того, что молекула за время t (равное $\frac{n\lambda}{c}$) получит перемещение $x \dots x + dx$, равна:

$$p_n(x)dx = \sqrt{\frac{3}{2\pi c t \lambda}} e^{-\frac{3x^2}{2ct\lambda}} dx. \quad (13)$$

Аналогичным образом получаем средний путь, проходимый за это время: (6)

$$\bar{r}_n = \sqrt{\frac{8n}{3\pi}} \lambda. \quad (14)$$

Заметим еще, что средний квадрат пути может быть получен также очень просто непосредственным путем: средний квадрат расстояния r между точками сферы и данной точкой равен сумме квадратов радиуса сферы a и расстояния b между ее центром и данной точкой, так как последний член выражения $r^2 = a^2 + b^2 + 2ab \cos \theta$ имеет среднее значение, равное нулю. Таким образом получаем, что средний квадрат расстояния, достигаемого к моменту n -го удара, равен сумме квадратов предшествующих свободных путей, т. е.:

$$r_n^2 = \lambda^2 n. \quad (15)$$

Это выражение действительно для любого n .

§ 5. Попробуем теперь произвести более точный расчет, отбросив предположения § 4. Известно, что не все молекулы обладают одним и тем же свободным пробегом λ . Вероятность найти одну из них на расстоянии ρ от исходной точки, будет $e^{-\frac{\rho}{\lambda}}$.

В шаровом слое толщиной $d\rho$ произойдет $e^{-\frac{\rho}{\lambda}} \frac{d\rho}{\lambda}$

ударов и часть из них: $\frac{2\pi\rho dx}{4\pi\rho^2} = \frac{dx}{2\rho}$ будет лежать между абсциссами x и $x+dx$; таким образом вероятность того, чтобы одно столкновение имело место между $x \dots x+dx$, будет:

$$p_1(x)dx = \int_{\rho=|x|}^{\rho=\infty} \frac{e^{-\frac{\rho}{\lambda}}}{2\lambda\rho} d\rho dx = \frac{dx}{2\lambda} \int_{|x|}^{\infty} \frac{e^{-\frac{\rho}{\lambda}}}{\rho} d\rho, \quad (16)$$

где для отрицательных абсцисс должно быть подставлено абсолютное значение x . Двойное значение интеграла этой функции в пределах от 0 до ∞

должно быть равно единице, что легко может быть проверено интегрированием по частям. Итак, $p_1(z) dz$ есть вероятность первого столкновения в слое $z \dots z+dz$ и $p_1(x-z) dz$ — вероятность столкновения в $x \dots x+dx$ для молекулы, вышедшей из z . Следовательно, общая вероятность первого столкновения в любой точке и второго в $x \dots x+dx$ равна:

$$p_2(x)dx = dx \int_{-\infty}^{+\infty} p_1(z)p_1(x-z) dz; \quad (17)$$

аналогично вероятность третьего столкновения в $x \dots x+dx$ будет:

$$p_3(x)dx = dx \int_{-\infty}^{+\infty} p_2(z)p_1(x-z) dz$$

и вообще:

$$p_n(x) dx = dx \int p_{n-1}(z)p_1(x-z) dz. \quad (18)$$

Эти выражения нельзя оценить непосредственно по методу § 4 вследствие более сложного вида φ . Но если преобразовать их интегрированием по частям:

$$\int p_{n-1}(z)p_1(x-z) dz = p_1(x-z) \int p_{n-1}(z) dz + \int dz p_1'(x-z) \int p_{n-1}(z) dz$$

и считать, что для $+\infty$ и $-\infty$, p_1 обращается в нуль, то получим формулу:

$$p_n(x) = - \int_{-\infty}^{+\infty} dy p_1'(y) \int_0^{x-y} p_{n-1}(z) dz, \quad (19)$$

где обозначено $x - z = y$; здесь $p_1'(y)$ есть производная от выражения (16), т. е.

$$p_1'(y) = -\frac{1}{2\lambda} \frac{e^{-\frac{|y|}{\lambda}}}{y}, \quad (20)$$

в которой показатель степени содержит абсолютное значение y . Интеграл разбивается на две части между пределами $-\infty, 0$ и $0, +\infty$, которые могут быть соединены, если в первую подставить переменную с обратным знаком.

Таким образом получаем требуемую формулу:

$$p_n(x) = \frac{1}{2\lambda} \int_0^\infty \frac{e^{-\frac{y}{\lambda}}}{y} \left[\int_0^{x-y} - \int_0^{x+y} p_{n-1}(z) dz \right] dy. \quad (21)$$

Для того чтобы сделать это уравнение пригодным для оценки последовательных значений p , преобразуем p_1 в (16) при помощи интеграла Фурье (10):

$$\begin{aligned} p_1(z) &= \frac{1}{2\lambda\pi} \int_0^\infty dq \int_{-\infty}^{+\infty} \cos q(z-\alpha) \int_{|\alpha|}^\infty \frac{e^{-\frac{\rho}{\lambda}}}{\rho} d\rho d\alpha = \\ &= \frac{1}{2\pi\lambda} \int_0^\infty dq \int_0^\infty [\cos q(z-\alpha) + \cos q(z+\alpha)] \int_\alpha^\infty \frac{e^{-\frac{\rho}{\lambda}}}{\rho} d\rho d\alpha; \end{aligned}$$

частное интегрирование по α дает:

$$p_1(z) = \frac{1}{\pi\lambda} \int_0^\infty \frac{dq \cdot \cos qz}{q} \varphi(q), \quad (22)$$

где функция φ обозначает:

$$\varphi(q) = \int_0^\infty \sin q\alpha \frac{e^{-\frac{\alpha}{\lambda}}}{\alpha} d\alpha. \quad (23)$$

Подставляя это выражение в (21), получаем:

$$\begin{aligned} p_2(x) &= -\frac{1}{2\lambda^2\pi} \int_0^\infty \frac{e^{-\frac{y}{\lambda}}}{y} dy \int_0^\infty \frac{dq}{q^2} \varphi(q) \times \\ &\times [\sin q(x-y) - \sin q(x+y)] = \\ &= \frac{1}{\lambda^2\pi} \int_0^\infty dq \cos qx \left[\frac{\varphi(q)}{q} \right]^2 \end{aligned} \quad (24)$$

и в общем случае:

$$p_n(x) = \frac{1}{\pi} \int_0^\infty \left[\frac{\varphi(q)}{q\lambda} \right]^n \cos qx dq. \quad (25)$$

Это уравнение мы упростим, раскладывая $\sin q\alpha$ в ряд:

$$\varphi(q) = q\lambda \left[1 - \frac{(q\lambda)^2}{3} + \frac{(q\lambda)^4}{5} - \dots \right] = \arctg(q\lambda) \quad (26)$$

и пренебрегая членами высшего порядка; тогда для больших значений n , совершенно аналогично уравнению (12), получаем:

$$p_n(x) = \frac{1}{\pi} \int_0^\infty e^{-\frac{nq^2\lambda^2}{3}} \cos qx dq = \frac{1}{2\lambda} \sqrt{\frac{3}{\pi n}} e^{-\frac{3x^2}{4n\lambda^2}}. \quad (27)$$

Следовательно вероятность того, что за время t (большое по сравнению со временем свободного пробега) молекула переместится на расстояние $x \dots x + dx$, равна

$$p_n(x) dx = \frac{\beta}{\sqrt{\pi t}} e^{-\frac{\beta^2 x^2}{t}} dx, \quad (28)$$

где

$$\beta = \sqrt{\frac{3t}{4n\lambda^2}} = \sqrt{\frac{3}{4c\lambda}},$$

и вообще вероятность перемещения характеризуемого составляющими x, y, z , равна:

$$p_n(x, y, z) dx dy dz = \left[\frac{\beta}{\sqrt{\pi t}} \right]^3 e^{-\frac{\beta^2 (x^2 + y^2 + z^2)}{t}} dx dy dz. \quad (29)$$

Следовательно среднее перемещение x (положительное или отрицательное) равно:

$$\bar{x} = \frac{1}{\beta} \sqrt{\frac{t}{\pi}}; \quad (30)$$

среднее радиальное расстояние:

$$\bar{r} = \frac{1}{2\beta} \sqrt{\frac{t}{\pi}} = \frac{4\lambda}{\sqrt{3\pi}} \sqrt{n} = 4 \sqrt{\frac{c\lambda t}{3\pi}} \quad (31)$$

и средний квадрат расстояния:

$$\bar{r}^2 = \frac{3}{2\beta^2 t} = 2n\lambda^2. \quad (32)$$

§ 6. Заметим, что рассуждение не изменится, если величины λ , c , n относятся к молекуле, находящейся среди молекул другого газа. Природа этого газа не будет влиять на абсолютную величину λ . Поэтому мы можем непосредственно применить эти результаты к теории диффузии одного газа в другом, если незначительная разность концентраций позволяет рассматривать λ как постоянную.

Предположим, что концентрация (т. е. относительное число молекул одного сорта) определена в некоторый начальный момент функцией $f_0(x)$. Тогда каждый слой dx смеси можно рассматривать как источник, из которого молекулы в числе, пропорциональном $f_0(x) dx$, рассеиваются согласно закону (28). Следовательно, по истечении времени t концентрация в точке X будет равна:

$$f(X, t) = \frac{\beta}{\sqrt{\pi t}} \int_{-\infty}^{+\infty} f_0(x) e^{-\frac{\beta^2 (X-x)^2}{t}} dx. \quad (33)$$

Это в точности та формула, которую дает нам классическая теория диффузии, как частное решение дифференциального уравнения диффузии с начальными условиями, если положить коэффициент диффузий равным

$$D = \frac{1}{4\beta^2} = \frac{c\lambda}{3}. \quad (34)$$

Таким образом в (34) мы узнаем результат, хорошо известный из кинетической теории газов.¹ Однако непосредственный метод, изложенный выше, имеет перед обычными вычислениями то преимущество, что он прямо приводит к физической интер-

¹ См. Boltzmann, Gastheorie, I, 90.

претации результата (33), которую получают обыкновенно косвенными математическими рассуждениями, пользуясь дифференциальным уравнением диффузии. (6)

Совершенно аналогичными рассуждениями из формулы (29) получается, в случае трех измерений, общее решение задачи диффузии при заданных начальных условиях; концентрация в данной точке в моменту t равна:

$$f'(t) = \frac{4}{V\pi} \left(\frac{\beta}{Vt} \right)^3 \int_0^{\infty} \psi(r) e^{-\frac{\beta^2 r^2}{t}} r^2 dr, \quad (35)$$

где $\psi(r)$ есть среднее значение начальной концентрации на поверхности шара радиуса r .¹

§ 7. Заметим, что упрощенный расчет § 4 дает аналогичный результат, с той только разницей, что коэффициент диффузии имел бы значение, вдвое меньшее полученного выше. Это находится в полном согласии с результатом, который дает обычная теория, исходя из тех же предположений. В самом деле, из числа молекул, долетающих до данной плоскости, принимаются во внимание только те, которые находятся в слое λ , если λ означает путь, проходимый каждой из них; среднее значение их пути до пересечения с плоскостью равно только $\frac{\lambda}{2}$, тогда как согласно точному анализу оно должно быть равно как раз среднему свободному пути λ .

¹ См. Riemann-Weber: Partielle Differentialgleichungen, 2, 125. Можно очевидно прийти к соотношениям (28—32) также обратным путем, т. е. исходя из обычной теории диффузии, так как последняя совпадает с нашими результатами.

Мы указывали, что результаты § 5 не абсолютно точны вследствие введения упрощающих предположений § 3; это — общий недостаток наших расчетов и обыкновенной теории этих явлений. Пытались, правда, освободиться от обычной теории, принимая во внимание, что молекулярные удары в среднем стремятся сохранить направление первоначального движения, (устойчивость скорости). Джинс¹ нашел действительно, что скорость после удара имеет в среднем составляющую в направлении первоначального движения, равную 0,406 скорости последнего.

Однако он не пытался получить точный эффект нескольких последовательных ударов и ограничился лишь приближенными рассуждениями. Вероятно результат, указанный Джинсом и получающийся умножением λ на коэффициент 1,684, более близок к истине, чем полученный обычным расчетом, и можно было бы поэтому ввести этот коэффициент и в наши формулы.

Легко понять, как, следуя нашему методу, нужно было бы вести строгий расчет без упрощений; однако трудности интегрирования при этом кажутся почти непреодолимыми.

Вид уравнения (25) должен измениться для малых значений n ; влияние первоначальной скорости будет однако быстро уничтожено последовательными ударами, так что пути, проходимые например в течение 10 столкновений, могут рассматриваться как совершенно независимые.

Следовательно в (28) нужно будет изменить для больших чисел n только численный коэффициент β .

¹ J. A. Jeans, Phil. Mag. 8, 670, 1904.

Вероятно, что устойчивость скоростей в жидкостях еще более значительна, и собственно поэтому формула (34) может служить в этом случае только для приблизительной оценки порядка величины, или—вернее—верхнего предела λ .

М. СМОЛУХОВСКИЙ.

К КИНЕТИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ БРАУНОВСКОГО
МОЛЕКУЛЯРНОГО ДВИЖЕНИЯ И СУСПЕНЗИЙ.¹

(Переработано по статье, представленной 9 июля 1906 г. в Краковскую академию и появившейся затем в Bulletin International Cracovie).

§ 1. Много дискутировавшийся вопрос о сущности открытого ботаником Робертом Брауном (1827) явления движения взвешенных в жидкости микроскопических частиц, недавно снова был поднят двумя теоретическими работами Эйнштейна.² Результаты этих работ вполне согласуются с теми, которые я получил несколько лет тому назад, исходя из совсем иных соображений и которые я считал с тех пор веским аргументом в пользу кинетической природы этого явления. Хотя мне до сих пор не удалось экспериментально проверить следствия такого воззрения, что я первоначально предполагал сделать, тем не менее я решился теперь же опубликовать эти соображения; я надеюсь помочь разъяснению этого интересного вопроса тем более, что мой метод непосред-

¹ М. v. Smoluchowski, Ann. d. Phys. 21, 756-780, 1906.

² А. Einstein, Ann. d. Phys. 17, 549, 1905; 19, 371, 1906 (см. здесь, стр. 13 и 28).

ственное, проще и поэтому может показаться более убедительным, чем метод Эйнштейна.

Отсутствие непосредственной экспериментальной проверки я постарался хотя бы отчасти восполнить всесторонним обзором известных до сих пор опытных данных, который, наряду с критическим анализом различных попыток объяснения дает повидимому ясное указание на то, что брауновское явление в действительности тождественно с предвиденными теорией молекулярными движениями. В заключение приводятся некоторые связанные с этим вопросом замечания о суспензиях (псевдорастворах).

I.

§ 2. Сделанные до сих пор экспериментальные работы о брауновском движении¹ [1] дают прежде всего повод к заключениям отрицательного характера, так как ими исключаются различного рода объяснения, которые ранее казались возможными.

¹ R. Brown, Pogg. Ann. 14, 294, 1828; Cantoni, Nuovo Cimento 27, 156, 1867; Rendic. J. Lomb. 1, 56, 1868; 22, 152, 1889; Dancer, Proc. Manch. Soc. 9, 82, 1869; Felix Exner, Ann. d. Phys. 2, 843, 1900; Sigmund Exner, Wiener Sitzungsber. 56, 116, 1867; G. Gouy, Journ. d. Phys. 7, 561, 1888; Compt. rend. 109, 102, 1889; Jevons, Proc. Manch. Soc. 9, 78, 1869; F. Kolaček, Beibl. 13, 877, 1889; K. Maltézos, Compt. rend. 121, 303, 1895; Ann. d. chim. et phys. 1, 559, 1894; Meade Bache, Proc. Amer. Phil. Soc. 33, 1894; Chem. News, 71, 47, 1895; G. van der Mensbrugghe, Pogg. Ann. 138, 323, 1869; Muncke, Pogg. Ann. 17, 159, 1829; A. E. Nägeli, Münch. Sitzungsber. 1879, 1889; G. Quincke, Naturf. — Vers. Düsseldorf. 1898, 28; Beibl. 23, 934, 1898; E. Raehlmann, Phys. Zeitschr. 4, 884, 1903; Regnaud; Journ. d. pharm. (3) 34, 141, 1857; Fr. Schultze, Pogg. Ann. 129, 366, 1866; W. V. Spring, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, 19, 204, 1900; O. Wiener, Pogg. Ann. 118, 79, 1863.

Следующие положения можно считать вполне доказанными:

Универсальность брауновского явления. Было исследовано чрезвычайно большое количество разного рода веществ, взвешенных в расплавленном состоянии в жидкости (особенно много этим занимались Браун, Винер, Кантони, Гуи), и у всех были констатированы эти движения, если только частицы были достаточно малы. То же самое наблюдалось и в случае микроскопически малых капелек и газовых пузырьков (например в заполненных жидкостью пустотах некоторых минералов). Гуи говорит: „Наиболее важный момент — это общность явления; тысячи частиц были исследованы, и во всех случаях не наблюдалось ни одной частицы, не обладавшей обычным движением...“.

Скорость движения тем больше, чем меньше диаметр s частицы. При $s > 0,004$ мм движение едва заметно, в то время как на пределе видимости микроскопа оно чрезвычайно оживленно. Если не говорить о некоторых грубых измерениях Винера, то абсолютные измерения были произведены только Феликсом Эксером, который для воды при 23° нашел:

$$\begin{array}{lll} s = 0,00013 & 0,00009 & 0,00004 \text{ см.} \\ v = 0,00027 & 0,00033 & 0,00038 \text{ см./сек.} \end{array}$$

Что касается влияния вещества, то, напротив, у различных авторов мы находим противоречивые указания. Гуи, а также Джевоис утверждают, что частицы определенной величины обнаруживают мало различающиеся скорости, безразлично из какого вещества они состоят и являются ли они твердыми, жидкими или газообразными, в то время как например Кантони полагает, что химическая природа ве-

щества также влияет на скорости (например частицы Ag быстрее двигаются, чем Fe, Pt — быстрее чем Pb и т. д.). Весьма возможно, что при этом играет роль то обстоятельство, что различные вещества не одинаково хорошо поддаются распылению. Во всяком случае влияние вещества частицы должно быть очевидно мало.

Однако бесспорно существует определенная зависимость от рода жидкой среды и именно от ее вязкости: наиболее оживленные движения наблюдаются в воде и в жидкостях с малой вязкостью, в вязких жидкостях они уже гораздо слабее и совершенно исчезают в сиропоподобных, как масло, глицерин, серная кислота. Однако они делаются отчетливо заметными, если глицерин подогреть до 50° (З. Экснер), при чем его вязкость значительно уменьшается. Кантони утверждает, что спирт, бензин и эфир менее активны, чем вода, в то время как, согласно Мунке, именно спирт является наиболее активным.

§ 3. В связи с универсальностью этого явления стоит его неизменяемость со временем. Почти все наблюдатели подчеркивают это обстоятельство; до тех пор, пока частицы висят в жидкости, движение продолжается неизменно и прекращается только у тех из них, которые уже сели на дно или на стенки сосуда. Поэтому гораздо легче следить в течение большого промежутка времени за движением таких частиц, плотность которых примерно такова же, как и окружающей жидкости (мастика, гуммигут), чем за движением более тяжелых частиц, которые быстро оседают. Этим объясняется (Мальтезос, Гуи, Шпринг) кажущееся расстройство движения от прибавления раствора соли (Джевонос), который, как известно, вызывает осаждение частиц,

Кантони наблюдал помещенный между покровными

стеклами в парафин препарат в течение целого года и не мог констатировать ослабления движения.¹

§ 4. Весьма характерна независимость этого явления от внешних обстоятельств. Самые различные факторы не оказывают на него ни малейшего влияния. Можно покрыть жидкость стеклянной крышкой, чтобы воспрепятствовать испарению (Винер, Кантони, Гуи, Экснер и др.), или поместить ее в ванну с равномерной температурой (Гуи) или в место, не подверженное никаким сотрясениям (Экснер, Гуи), можно по целым неделям держать ее в темноте (Мид Бэч), в течение целых часов кипятить (Мальтезос), наконец можно устранить тепловые лучи из падающего света, менять его цвет или интенсивность в отношении 1000:1 (Гуи) — всё это не оказывает никакого влияния.

Только интенсивное освещение производит изменение, так как оно со временем повышает температуру жидкости, с чем связано и усиление движения (Экснер), особенно у очень вязких жидкостей, у которых вязкость с нагреванием сильно уменьшается. Ф. Экснер констатировал в одном случае (для воды) увеличение $v = 0,00032$ см/сек при 20° до $0,00051$ см/сек при 71° .

§ 5. Что касается объяснения брауновского движения, то на основании § 4 можно прежде всего заключить о несостоятельности всех тех теорий, которые предполагают внешние источники энергии, в частности того предположения, которое напрашивается прежде всего: что здесь имеют дело с конвекционными токами, происходящими от неравномерного

¹ Прибавление желатина ослабляет движение, что объясняется его вязкостью (сотовая структура, Бютшли). Подобным же образом объясняются некоторые аналогичные наблюдения Квинке.

распределения температуры. Недопустимость этого последнего объяснения следует кроме того из простых соображений иного характера. Так движения в воде при температуре 4° должно было бы совершенно прекратиться, тогда как на самом деле оно продолжается с незначительным уменьшением до точки замерзания (Мид Бэч.) Уменьшение толщины слоя жидкости до малых долей миллиметра посредством наложения стеклянной пластинки должно было бы чрезвычайно уменьшить подвижность, но ничего подобного не обнаруживается. Приблизительный подсчет показывает, что в этом случае потребовался бы градиент температуры порядка 100000° на 1 см для того, чтобы возбудить конвекционные токи с наблюдаемыми скоростями. Конечно, в сосудах больших размеров такие токи образуются, но вызываемое ими, общее для большого числа частиц, движение сильно отличается от неправильного, дрожащего брауновского движения.

Заметим еще, что максимальные разности температур, появляющиеся вблизи сферической, абсолютно черной частицы, освещенной солнечными лучами,

составляют лишь часть коэффициента $\frac{\partial a}{k} = \frac{1^{\circ}}{300}$ [принимая интенсивность излучения $c = \frac{1}{30}$, радиус частицы $a = 10^{-4}$ см и теплопроводность $k = 10^{-3}$ (вода)] [2]. Этих замечаний вместе со сказанным раньше вполне достаточно для того, чтобы доказать необоснованность теории Реньо, объясняющей явление наличием конвекционных токов вблизи каждой частицы, вследствие поглощения излучения на её поверхности.

Независимость брауновского явления от интенсивности освещения противоречит также теориям Ко-

лачека и Квинке, усматривающим в нем аналогию движению радиометра или различным исследованным Квинке явлениям периодического капиллярного движения. Вообще трудно понять, каким образом непрерывное освещение должно вызывать у поверхности частицы предполагаемое Квинке-периодическое чередование более теплых и более холодных слоев жидкости, а также какова может быть внутренняя связь между необычным явлением периодического капиллярного движения, которое появляется только в некоторых определенных случаях (масло в мыльном растворе, спирт в соляном растворе и т. п.) и таким общим, независимым от вещества частицы брауновским движением. Весьма вероятно, что достаточно сильное освещение может вызвать движение, однако такого рода движение совершенно отлично от брауновского.

§ 6. Таким образом остаются только теории, предполагающие внутренние источники энергии. С самого начала мы должны отвергнуть гипотезы о существовании взаимных сил отталкивания (Мид Бэч) и электрических сил подобного же рода (Джевонс, Рельман), так как последние могут вызвать только известную группировку, но не постоянное движение частиц, а особенно потому, что такие силы представляли бы новую загадку.

Столь же необоснованно мнение, что здесь мы имеем дело с проявлением капиллярной энергии. Мальтезос предполагал, что основная причина заключается в небольших загрязнениях, нарушающих капиллярное равновесие, тогда как Менсбрюгге указывал на пример прыгающих кусочков камфоры на воде. Однако непонятно в этом случае то обстоятельство, что преднамеренные загрязнения остаются без влияния; кроме того могут двигаться совершенно

нерастворимые вещества (алмаз, графит), а главное движение не прекращается со временем, когда все неровности выравниваются. Заключение в минералах микроскопические газовые пузырьки наверное должны находиться в состоянии капиллярного равновесия—и, несмотря на это, они всё же движутся.

II.

§ 7. Мы переходим таким образом к кинетическим теориям, рассматривающим внутреннюю тепловую энергию как движущую силу. При наблюдении броуновского движения в микроскоп, непосредственно получается впечатление, что именно так должно выглядеть движение молекул жидкости. Это не колебательное движение, также и не поступательное, а скорее дрожание или, как сказал Гюи, кшение (fourmillepement). Частицы описывают такие неправильные зигзагообразные движения, как будто они вызываются случайными столкновениями с молекулами жидкости, и, несмотря на их лихорадочное движение, они уходят с места медленно.

С этой точки зрения явление было также освещено многочисленными исследователями (Винер, Кантони, Ренар, Буссина, Гюи). При этом возможны две интерпретации. Винер и Гюи предполагали, что внутри объема порядка $1 \mu^3$ внутренние движения жидкости направлены одинаково и что это как раз указывает на движущимися частицами; Мальтезос, напротив, возражал против этого и утверждал, что нет никакого основания предполагать параллельность движения в объеме $1 \mu^3$ и что эта гипотеза не вяжется с независимостью движения на больших расстояниях. К этим рассуждениям мы впоследствии еще вернемся, а сейчас последуем ближе простейшую

кинетическую интерпретацию описываемого явления, согласно которой броуновское движение является непосредственным результатом воздействий со стороны молекул жидкости.

Это объяснение Негели думал опровергнуть, ссылаясь на то, что при такого рода столкновениях получаются слишком небольшие скорости. Так например, молекула воды сообщает частице диаметра 10^{-4} см (и плотности 1), вследствие столкновения с ней, скорость всего в $3 \cdot 10^{-8}$ см/сек, которая гораздо ниже порядка величины скорости броуновского движения. В действительности здесь складываются вместе следующие друг за другом воздействия; однако Негели полагал, что они в среднем должны взаимно уничтожаться, так как они действуют по всем направлениям в пространстве, и что поэтому в конечном результате не может получиться значительно большего эффекта.

§ 8. Это та же ошибка какую делает азартный игрок, думая, что он не может проиграть большую сумму, чем ставку для одного бросания. Разовьем эту аналогию дальше. Предполагая одинаковую вероятность для выигрыша и проигрыша, мы получаем для вероятности того, что из n бросаний m выпадут благоприятные, а $n - m$ неблагоприятные (так что сумма будет $2m - n$), значение:

$$\frac{n!}{2^n m! (n - m)!}.$$

Среднее, положительное или отрицательное, отклонение от нулевого значения составляет:

$$v = 2 \sum_{m=\frac{n}{2}}^n \binom{n}{m} \cdot \frac{2m - n}{2^n} = \frac{n}{2^n} \left(\frac{n}{2} \right), [3] \quad (1)$$

что для большого n дает:

$$v = \sqrt{\frac{2n}{\pi}}. \quad (2)$$

Скорость $C = \frac{mc}{M}$, сообщаемая частице M молекулой m при прямом ударе будет действительно ничтожной, а средняя составляющая ее по направлению оси X составит только часть от нее; считая, однако, что частица M претерпевает в воздухе 10^{16} , а в воде 10^{20} таких столкновений в секунду, большая часть которых в направлении оси X взаимно уничтожается, но всё же, согласно формуле (2), остается еще положительный или отрицательный избыток порядка 10^8 или 10^{10} , мы приходим к заключению, что частица M должна приобрести скорость порядка 10^2 или 10^4 см/сек (в направлении $+X$ или $-X$).

§ 9. Приведенные вычисления показывают не правильность аргументации Нггели; однако применять окончательный численный результат всё же нельзя. В самом деле, в рассматриваемом случае: а) среднее значение изменения скорости от удара не постоянно, а зависит от значения C , б) вероятность положительного и отрицательного отклонения не одинакова, именно положительные изменения будут тем менее вероятны, чем больше C . [90]

Указанные обстоятельства должны препятствовать неограниченному возрастанию C , и конечный результат, который легко можно было предвидеть на основании известного закона кинетической теории газов, будет таков: средние кинетические энергии частицы M и молекулы m должны выравниваться [4]. Согласно законам Максвелла и

Больцмана это является условием стационарного состояния, и это же становится ясным также из того, что частицы M можно трактовать как молекулы многоатомного вещества, растворенного в среде, и которые должны следовательно обладать определенной кинетической энергией,¹ соответствующей газу при той же температуре.

Таким образом среднюю скорость C мы получаем из известной газовой формулы:

$$C = c \sqrt{\frac{m}{M}}, \quad (3)$$

которая для указанной выше частицы M дает значение $C = 0,4$ см/сек.

Как теперь согласовать это число с непосредственными измерениями, которые дали для C значение $3 \cdot 10^{-4}$ см/сек? Это противоречие, которое было замечено также Ф. Экснером, представляет на первый взгляд существенное возражение против кинетической теории. И всё же объяснение очень просто.

При учете увеличения микроскопа эта скорость настолько велика, что глаз не в состоянии непосредственно следить за частицей. То, что мы наблюдаем, это только средние положения движущейся с такой скоростью частицы, изменяющей направление движения от 10^{16} до 10^{20} раз в секунду. Ее центр тяжести описывает чрезвычайно сложный зигзагообразный путь, прямолинейные отрезки которого во много раз меньше размеров самой частицы, и только когда геометрическая сумма этих отрезков достигает с течением времени заметной величины, мы замечаем смещение частицы.

¹ G. Jäger, Ann. d. Phys. 11, 1071, 1904.

Кроме того должно быть принято во внимание второе обстоятельство, хотя оно имеет гораздо меньшее значение, а именно непосредственно наблюдаемое движение есть только проекция некоторого пространственного движения, так что результаты непосредственных измерений должны быть умножены еще на соответствующий множитель, величина которого, получаемая из простых вычислений, равна $\frac{4}{\pi}$.

III.

§ 10. Для проведения дальнейшего теоретического анализа мы должны придать механизму движения упрощенную, удобную для математической обработки форму. Направление движения частицы M будет беспрестанно меняться и в этом отношении нет никакого ограничения, в то время как абсолютное значение ее скорости колеблется всегда около вычисленного выше среднего значения (формула 3) и редко значительно отклоняется от него. Можно поэтому считать величину скорости C постоянной, а направление ее переменным.

Из закона удара упругих шаров следует, что возникающая в результате произвольного столкновения составляющая скорости, перпендикулярная к направлению движения частицы M , в среднем равна $\frac{3}{4} \frac{mc}{M}$ [5]; таким образом каждый удар изменяет в среднем направление движения на (очень малый) угол

$$\varepsilon = \frac{3}{4} \frac{mc}{MC} = \frac{3}{4} \frac{C}{c}. \quad (4)$$

Здесь получается в известном смысле противоположность между нормальным движением газовой

молекулы и рассматриваемым здесь движением большой по сравнению с окружающими молекулами частицы M , ибо в то время как в первом случае большей частью предполагается (что конечно не совсем правильно), что после столкновения все направления движения равновероятны, здесь наблюдается крайнее стремление к сохранению первоначального направления движения (peristency of motion).¹ [60]

Необходимо различать два случая, в зависимости от того, будет ли отношение радиуса частицы M к средней длине пути окружающих молекул $\frac{R}{\lambda}$ мало или велико. Рассмотрим сперва случай малого $\frac{R}{\lambda}$,

когда действием шара M на окружающие молекулы можно пренебречь. В этом случае отдельные столкновения являются совершенно независимыми друг от друга событиями, поэтому вызываемое каждым из них изменение направления движения с одинаковой вероятностью может иметь место в любой плоскости, проходящей через данное направление движения.

§ 11. Обозначим точками P_0, P_1, P_2, \dots на рис. 4 положения центра шара M , вышедшего из начала координат O и подвергающегося последовательным столкновениям, причем после каждого столкновения направление его движения меняется на угол ε . Допустим, что длины $OP_0 = P_0P_1 = P_1P_2 = \dots$ равны между собою и назовем их „истинными средними длинами пути l частицы M “. Задача, которую мы себе ставим, состоит в том,

¹ J. H. B. A. Jeans, Phil. Mag. 8, 670, 1904; M. v. Smoluchowski, Bull. Int. Acad. Cracovie, 212. 1906 (см. здесь, стр. 117).

чтобы вычислить средний квадрат расстояния OP_n , который мы обозначим через Δ , как функцию длины l , угла ε и числа n прямолинейных отрезков. Для определения направления, мы опишем шар единичного радиуса и проведем из его центра прямые, параллельные OP_0, P_0P_1, \dots до пересечения с шаром в точках Q_0, Q_1, \dots . Углы XOQ_0, XOQ_1

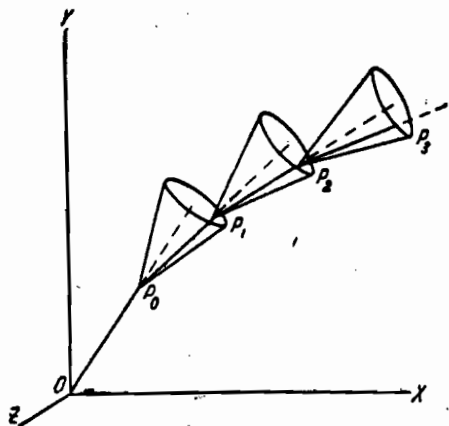


Рис. 4.

и т. д. обозначим через $\alpha_0, \alpha_1, \alpha_2, \dots$, а углы между плоскостями XOQ_0 и Q_0OQ_1, XOQ_1 и Q_1OQ_2, \dots и т. д. через $\varphi_1, \varphi_2, \dots$; тогда получим следующие соотношения:

$$\cos \alpha_n = \cos \alpha_{n-1} \cos \varepsilon + \sin \alpha_{n-1} \sin \varepsilon \cos \varphi_n [8]$$

и аналогично для осей Y и Z :

$$\cos \beta_n = \cos \beta_{n-1} \cos \varepsilon + \sin \beta_{n-1} \sin \varepsilon \cos \psi_n,$$

$$\cos \gamma_n = \cos \gamma_{n-1} \cos \varepsilon + \sin \gamma_{n-1} \sin \varepsilon \cos \chi_n.$$

Если мы будем передвигать прямую OQ_n по боковой поверхности конуса, описанного вокруг прямой OQ_{n-1} , как вокруг оси, с раствором ε , для того чтобы придать ей все равновероятные положения, то тогда окажется, что $d\varphi_n = d\psi_n = d\chi_n$, т. е. углы $\varphi_n, \psi_n, \chi_n$ различаются только постоянными.

Таким путем мы получим уравнения для средних значений $\cos \alpha_n, \cos \beta_n, \cos \gamma_n$ в виде:

$$\frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \cos \alpha_n' d\varphi = \cos \alpha_{n-1} \cos \varepsilon. \quad (5)$$

Возвратимся теперь к нашей задаче. Из определения Δ следует:

$$\begin{aligned} \overline{\Delta_n^2} = & \frac{l^2}{(2\pi)^n} \int \{ [\cos \alpha_0 + \cos \alpha_1 + \dots \cos \alpha_n]^2 + \\ & + [\cos \beta_0 + \cos \beta_1 + \dots \cos \beta_n]^2 + \\ & + [\cos \gamma_0 + \cos \gamma_1 + \dots \cos \gamma_n]^2 \} d\varphi_1 d\varphi_2 \dots d\varphi_n. \end{aligned} \quad (6)$$

Интеграл, содержащий n последовательных интегрирований по $d\varphi_n, d\varphi_{n-1}, \dots, d\varphi_2, d\varphi_1$ в пределах от 0 до 2π , обозначим через J_n . Тогда, выделяя из квадратных скобок $\cos \alpha_n, \cos \beta_n, \cos \gamma_n$ и применяя (5), получим:

$$\begin{aligned} J_n = & J_{n-1} + 1 + \\ & + 2 \cos \varepsilon \int \{ [\cos \alpha_0 + \dots \cos \alpha_{n-1}] \cos \alpha_{n-1} + \\ & + [\cos \beta_0 + \dots \cos \beta_{n-1}] \cos \beta_{n-1} + \dots \} d\varphi_1 \dots d\varphi_{n-1}. \end{aligned}$$

Интеграл в правой части, который мы обозначим через C_{n-1} , можно путем последовательного интегрирования выразить следующим образом:

$$C_{n-1} = 1 + \cos \varepsilon C_{n-2},$$

откуда следует:

$$J_n = J_{n-1} + 1 + 2 \cos \varepsilon \frac{1 - \cos^n \varepsilon}{1 - \cos \varepsilon} \quad (7)$$

и следовательно

$$J_n = n \frac{n + \cos \varepsilon}{1 - \cos \varepsilon} + \frac{1 - 2 \cos \varepsilon - \cos^2 \varepsilon + 2 \cos^{n+2} \varepsilon}{(1 - \cos \varepsilon)^2} \cdot [7] \quad (8)$$

Положим $\cos \varepsilon = 1 - \delta$; тогда это выражение примет вид:

$$J_n = \frac{2n}{\delta} + 1 - n - 2 \frac{(1 - \delta)^2 - (1 - \delta)^{n+2}}{\delta^2} \quad (9)$$

§ 12. Необходимо теперь различать следующие случаи:

1. Когда n — большое число, но $n\delta$ всё еще остается малым. В этом случае приближенно получается^[8]:

$$J_n = n^2, \text{ т. е. } \bar{\Lambda} = n\lambda. \quad (10)$$

Таким образом величина Λ равна длине зигзагообразного пути $OP_1P_2 \dots P_n$; искривление пути не принимается во внимание, он может рассматриваться здесь как прямолинейный.

2. Если число n участков пути растет, то прибавляется еще поправочный член:

$$\bar{\Lambda} = n\lambda \left(1 - \frac{n\delta}{6} \right), \quad (11)$$

который означает укорочение пути вследствие искривления.

3. Если $n\delta$ приближается к единице, то предыдущая поправка уже не годится и приходится пользоваться сложной формулой (9).

4. В случае же, когда $n\delta$ так велико, что порядок величины его больше единицы, — условие, которое выполняется во всех интересующих нас случаях, — результат упрощается другим способом, вследствие соотношения:

$$\lim \cos^n \varepsilon = \lim (1 - \delta)^n = \lim e^{-n\delta} = 0;$$

тогда¹

$$\bar{\Lambda} = \lambda \sqrt{\frac{2n}{\delta}}. \quad (12)$$

Таким образом расстояние растет пропорционально не числу участков пути, а корню квадратному из него. В другой работе² я показал, что подобный же результат получается для пути газовой молекулы, после большого числа столкновений с окружающими, подобными ей молекулами, и что это может быть использовано для непосредственного обоснования теории диффузии^[9]. В самом деле, существует внутренняя связь между формулой (12) и приведенной там (стр. 128) формулой $\Lambda = \lambda \sqrt{2v}$ (где λ средняя длина свободного пути, v число участков пути). Если мы примем условие $v\delta = 1$, как меру для длины такого пути, который нельзя больше рассматривать как прямолинейный и искривление которого уже значительно, т. е. если мы представим себе,

¹ Строго говоря, вычисленная здесь величина есть не усредненный путь, а корень квадратный из среднего квадрата пути. Поэтому, собственно говоря, ее необходимо еще умножить на числовой множитель $\sqrt{\frac{2\pi}{8}} = 1,085$ [ср. 1 с. формулы (31) и (32)], которым очевидно мы можем здесь пренебречь.

² См. здесь, стр. 117.

что в среднем каждые $\nu = \frac{1}{\delta}$ столкновений происходит полное изменение направления, то мы действительно получим выведенный здесь результат (12) если мы эту формулу применим к пути, составленному из $n\delta$ прямолинейных отрезков длины $\frac{l}{\delta}$.

Расстояние $\frac{l}{\delta}$ мы можем назвать кажущейся длиной свободного пути.

Подставляя в формулу (12) выражение

$$\delta = \frac{a^2}{2} = \frac{9}{32} \left(\frac{mc}{MC} \right)^2 = \frac{9}{32} \frac{m}{M}, \quad (13)$$

получим:

$$\Lambda = \frac{8l}{3} \sqrt{\frac{Mn}{m}}. \quad (14)$$

Применяя эту формулу к пути, проходимому в течение 1 секунды, и подставляя

$$l = \frac{C}{n} = \frac{c}{n} \sqrt{\frac{m}{M}},$$

получим окончательно:

$$\Lambda = \frac{8}{3} \frac{c}{\sqrt{n}}. \quad (15)$$

Отметим здесь неожиданное следствие, что путь, проходимый частицей M , не зависит от ее массы, а только от окружающей среды и от частоты толчков. Большая масса M обладает меньшей скоростью C , но при этом лучше сохраняет направление движения, и эти два фактора взаимно компенсируются.

§ 13. Против такого способа вычислений можно возразить, что скорость C , которая считается здесь постоянной, на самом деле меняется и часто должна падать ниже значения $\frac{mc}{M}$, что в противоречии прежним предположениям должно быть связано с полным изменением направления.

Но очевидно это может повлиять на порядок величины результата только в том случае, когда это событие совершается достаточно часто за время $\frac{1}{\delta}$ столкновений, соответствующее прямолинейному движению. Легко однако доказать, пользуясь соображениями, аналогичными приведенным в § 8, или, еще лучше, пользуясь законом Максвелла о распределении скоростей, что вероятность такого события настолько мала, что, принимая его во внимание, мы не можем сколько-нибудь значительно изменить полученный результат [10].

IV.

§ 14. Перейдем теперь к обсуждению второго упомянутого в § 10 случая. Если размеры частицы M не очень малы в сравнении со средней длиной свободного пути окружающих молекул, то столкновения их с частицей M не могут уже больше рассматриваться как совершенно случайные, так как соседние с частицей M слои частицы участвуют в ее движении. Их движение противодействует внезапным изменениям направления движения M , увеличивая таким образом длину Λ .

К сожалению, точный метод расчета, приведенный в § 11, здесь неприменим; но мы можем другим

менее точным, но очень простым путем получить выражение для величины Δ .

Частица массы M , брошенная в вязкую среду с начальной скоростью C , будет испытывать такое замедление, что составляющая скорости в первоначальном направлении будет уменьшаться согласно формуле [11]:

$$V = C e^{-\frac{t}{\tau}}, \quad (16)$$

где τ означает отношение массы M к коэффициенту сопротивления S :

$$\tau = \frac{M}{S}. \quad (17)$$

Согласно сказанному в § 9, частица сохраняет свою кинетическую энергию, если только величина C соответствует формуле (3); составляющая ее скорости, перпендикулярная к направлению движения, меняется таким образом, что результирующая скорость остается неизменной.¹ Как меру времени, в течение которого движение остается прямолинейным, можно рассматривать следовательно время релаксации τ ; и тогда длина $\tau C = \frac{MC}{S}$ будет служить мерой длины прямолинейного пути.

Таким образом движение частицы M можно сравнить с движением газовой молекулы, которая, обладая (кажущейся) средней длиной свободного пути $\lambda = C\tau$, вследствие неправильного движения удаляется от

¹ Это повидимому противоречит обычному представлению о среде с сопротивлением; однако тела, подлежащие такому макроскопическому исследованию, обладают настолько малой остаточной скоростью C , что это остающееся движение не может быть констатировано.

своего начального положения. Но для пути, пройденного такой молекулой в течение 1 секунды, имеет место цитированная уже в § 12 формула $\Delta = \lambda \sqrt{2\nu}$, из которой следует:

$$\Delta = C \sqrt{2\tau} = C \sqrt{\frac{2M}{S}} = c \sqrt{\frac{2m}{S}}. \quad (18)$$

Это вычисление очевидно только приближенное, так как мы положили здесь $C\tau$ вместо $C\tau(1 - e^{-1})$, но зато не приняли во внимание боковое смещение к концу времени τ , а также и имеющееся еще при этом постоянство скорости (см. § 10); это впрочем не оказывает влияния на порядок величины результата.

§ 15. Для проверки применим эту формулу к рассчитанному ранее случаю. Вследствие малости частицы, формулой Стокса уже нельзя воспользоваться для определения сопротивления S , поэтому оно должно быть найдено непосредственно. Его величина получается из числа столкновений¹ [12]:

$$n = NR^2\pi c \quad (19)$$

и из среднего вызываемого каждым столкновением изменения скорости C , которое вычисляется по известному методу и равно $\frac{2mC}{3M}$. Отсюда следует:

$$S = \frac{2\pi}{3} R^2 \rho c = \frac{2}{3} m n \quad (20)$$

и

$$\Delta = c \sqrt{\frac{3}{n}}. \quad (21)$$

¹ Ср. напр. L. Boltzmann, Gastheorie 1, 65,

Полученный таким образом результат действительно совпадает с (15), только числовой множитель меньше, что вполне объясняется сказанным ранее. Можно однако добиться полного совпадения с точным вычислением, если принять здесь для продолжительности прямолинейного движения τ и длины пути λ величины:

$$\tau = \left(\frac{4}{3}\right)^3 \frac{M}{S} \quad \text{и} \quad \lambda = \left(\frac{4}{3}\right)^3 \frac{MC}{S}. \quad (22)$$

§ 16. С помощью улучшенного таким образом результата

$$\Lambda = \frac{8\sqrt{2}}{3\sqrt{3}} c \sqrt{\frac{m}{S}} \quad (23)$$

приступим снова к поставленной в предшествующем разделе задаче. Так как размеры M предполагаются большими по сравнению со средней длиной пути, мы можем применить обыкновенную формулу Стокса для сопротивления S [13]:

$$S = 6\pi\mu R, \quad (24)$$

откуда для пройденного в 1 секунду расстояния имеем:

$$\Lambda = \frac{8}{9\sqrt{\pi}} \frac{c\sqrt{m}}{V\mu R}. \quad (25)$$

Этот результат почти тождествен с полученным Эйнштейном¹ совершенно иным путем; разница

¹ См. здесь, стр. 26 и 39. Величина λ Эйнштейна соответствует нашему $\Lambda/\sqrt{3}$; точно также $RT/N = \frac{mc^2}{3}$; k и P здесь обозначены через μ , R .

опять только в числовом множителе, который у Эйнштейна меньше в отношении $\sqrt{\frac{27}{64}}$. Эйнштейн не учитывал возможности вышерассмотренного случая (т. е. частиц, малых по сравнению с λ), но его формула (II) (см. стр. 38):

$$\Lambda = c \sqrt{\frac{2m}{S}},$$

соответствующая нашему уравнению (17), может быть также распространена и на этот случай, если для S ввести вычисленное в § 15 выражение (19), что очевидно дает результат, аналогичный (15).

Не входя в рассмотрение подражающих Эйнштейну весьма остроумных методов, я хотел бы все же заметить, что все они покоятся на соображениях косвенного характера,¹ которые не всегда кажутся вполне убедительными. Во всяком случае совпадение результатов двух различных методов, освещающих механизм этого процесса, является отрядным результатом. Разница в числовом множителе объясняется введением различных упрощающих предположений (например постоянной C) и в применениях естественно не играет никакой роли [14].

V.

§ 17. Перейдем теперь к применениям формул (15) и (24). Для наибольшей простоты допустим, что среда

¹ Как например, применение законов осмотического давления к частицам и вычисление скорости их диффузии или применение Больцмановского закона (о статистическом распределении состояний систем, подверженных действию потенциальных сил) к сопротивлению трения, испытываемому частицей M .

газообразная. В этом случае формула (15) для больших $\frac{\lambda}{R}$, вследствие (18), примет вид:

$$\Lambda = \frac{8}{3\sqrt{\pi}} \frac{1}{R} \sqrt{\frac{c}{N}} \quad (26)$$

в то время как для случая малых $\frac{\lambda}{R}$ применима формула (24), которая, согласно соотношению $\mu = \lambda c N m / 3$ [16], может быть переписана также в виде:

$$\Lambda = \frac{8}{3\sqrt{3\pi}} \sqrt{\frac{c}{\lambda R N}} = \left(\frac{\sqrt{2}}{3}\right)^{3/2} \sigma \sqrt{\frac{2c}{R}}, \quad (27)$$

где σ означает диаметр молекулы m .

Если взять для воздуха при нормальной температуре и плотности значения:

$$N = 4 \cdot 10^{19} [16], \quad c = 48\,000; \quad R = \frac{1}{2} 10^{-4},$$

то получается

$$\Lambda = 1,4 \cdot 10^{-3} \text{ см.}$$

В газообразной среде таким образом действительно должно происходить молекулярное движение, на подобие брауновского явления и притом со значительно большей скоростью, чем в жидкости. Однако здесь гораздо труднее отделить это явление от движений, вызываемых случайными потоками и силой тяжести. В приведенном только-что случае скорость падения, согласно формуле Стокса,

$$u = \frac{2}{9} \frac{R^2 g (\rho' - \rho)}{\mu} \quad (28)$$

для $\rho' = 1$ равна 0,003 см/сек, т. е. в три раза больше скорости описываемого явления. Но всё же,

так как эта величина зависит от радиуса R в степени $2^{1/2}$, уже для немного меньших по размерам частиц брауновское движение превалирует над падением под влиянием силы тяжести.

Напрашивается вопрос, не наблюдались ли подобные явления в газах. В литературе действительно имеются указания, которые можно истолковать в этом смысле. Так например, Бодашевский¹ описывал танцующие движения, которые обнаруживают под микроскопом частички дыма, нашатыря, кислотных паров и т. д.; он сравнивал их с брауновским движением и объяснял как молекулярное движение; подобные же наблюдения были произведены Леманом.² Весьма вероятно, что здесь действительно речь идет об интересующем нас явлении; но для того, чтобы это строго показать, очевидно необходимо более точное экспериментальное исследование.

Необходимо затем также проверить следствия, вытекающие из нашего уравнения относительно зависимости этого явления от плотности газа. Уравнение (24), справедливое при небольшом разрежении, требует независимости движения от плотности газа. При больших разрежениях однако должно применяться уравнение (26), которое дает увеличение движения пропорциональное корню из разрежения, так что при давлении в 1 мм ртутного столба скорость составляет уже 0,02 см/сек. Но одновременно с этим в еще более высокой степени растет и скорость падения, которая при больших давлениях остается постоянной. Так как для малых $\frac{R}{\lambda}$ формула Стокса (28)

¹ Bodaszeowski, Kosmos 7, 177, 1882; Beibl. 8, 488, 1883; Dinglers Journ. 239, 325, 1882.

² O. Lehmann, Molekularphysik 2, 5.

неприменима, вместо нее нужно пользоваться формулой, получающейся из (19):

$$u = \frac{2Rp'g}{\rho c}, \quad (29)$$

которая для давления в 1 мм дает скорость в 1,2 см/сек.¹ Употребляя однако частицы меньших размеров (например $R = 10^{-5}$ см), нетрудно изучить ту область, в которой удовлетворяются формулы (15) и (26) [17].

§ 18. В жидкостях средняя длина пути λ молекулы настолько мала, что непосредственное наблюдение частиц, размеры которых были бы еще меньше, невозможно; поэтому здесь играет роль только формула (24). Конечно, при этом нельзя ожидать строгой применимости этого уравнения, так как наш расчет, вместе с другими упрощениями, предполагает такие допущения, законность которых для жидкости менее очевидна, чем для газа, а именно: α) что капиллярные силы не играют никакой роли, β) что частицы M можно трактовать как абсолютно твердые шары. Результат однако лучше, чем можно было бы ожидать, принимая во внимание эти обстоятельства и неточность экспериментальных данных. Беря например данные, относящиеся к воде при температуре 20° и радиусу шара 10^{-4} см, получим $\Lambda = 1,8 \cdot 10^{-4}$ см/сек. Это число нельзя непосредственно сравнивать с результатами измерений, так как последние должны в значительной степени зависеть от точности, с которой наблюдатель может следить за всеми изгибами пути частицы M . Представим себе например, что

¹ Этим объясняется быстрота, с которой частички пыли в разреженном газе оседают на дно.

сделаны два ряда кинематографических снимков: один с интервалами в 1 секунду, другой через $\frac{1}{10}$ сек. Тогда из (14) следует, что средняя сумма расстояний, измеренных во втором случае, будет в $\sqrt{10}$ раз больше, чем пути, проходимые в секунду, каждый из которых пересечен десятью зигзагами. Может быть этим и объясняется то, что Ф. Эксер, пользуясь лучшим методом измерений, получил большие числа, чем Винер. Я полагаю, что приведенный только-что пример характеризует пределы точности метода Эксера и что для того, чтобы получить средний путь в 1 сек., его числа

(согласно § 9) должны быть разделены на $\frac{\pi\sqrt{10}}{4}$.

Полученное таким образом окончательное значение довольно точно совпадает с теоретически вычисленным здесь; таким образом, основное возражение против кинетической теории, расхождение между порядком величины теоретического и экспериментального эффекта отпадает, уступая место аргументу, говорящему в пользу этой теории.

Также и следующие заключения, выведенные из формулы (24), совпадают с известными фактами (ср. §§ 2—4):

1. Независимость движения от массы частицы M , которая в наших уравнениях совсем не входит. В самом деле поразительно, что различные вещества — газовые пузырьки и частицы тяжелых металлов — совершают движения одного и того же порядка величины.

2. Увеличение скорости с уменьшением размеров частицы M . Согласно теории, она должна быть обратно пропорциональна корню квадратному из диаметра, в то время как данные Эксера соответ-

ствуют несколько меньшей, а данные Винера — несколько большей степени. Лучшего совпадения очевидно и нельзя ожидать, так как при таких малых телах истинные размеры не тождественны с размерами их микроскопического изображения (на что указывал также Экспер).

3. Увеличение скорости с повышением температуры. Данные Экспера для температур 71° и 20° дают отношение 1,6, в то время как теория дает 1,8.

4. Незначительность движения в вязких жидкостях (ср. § 2). Обстоятельная проверка теории требует естественно еще более полных и точных измерений; однако, насколько позволяют наши современные знания, мы можем уже сейчас с достаточным основанием рассматривать броуновское явление как очевидное доказательство нашей молекулярно-кинетической гипотезы.

§ 19. Остается еще обсудить некоторые детали нашей теории. Так, в § 7 мы упомянули о другой кинетической интерпретации этого явления, согласно которой частицы M трактовались только как указатели параллельно направленным движениям жидкости внутри микроскопически малых областей. Несмотря на кажущееся различие, это объяснение в основном совпадает с предшествующим, если ему придать более точную форму. Действительно, что мы должны понимать под движением жидкости внутри определенного элементарного объема? Движения молекул внутри него происходят по всевозможным направлениям в пространстве (со скоростями порядка $5 \cdot 10^4$ см/сек); существует однако определенное понятие — движение центра тяжести элемента, и по нему можно судить о его движении.¹ Легко далее доказать, что случай-

ные движения произвольного числа молекул таковы, что кинетическая энергия их центра тяжести равна средней кинетической энергии отдельной молекулы. Если мы предположим, что масса m_1 движется со скоростью c_1 и масса m_2 — со скоростью c_2 , под некоторым углом к c_1 , то, интегрируя, мы легко получим, что среднее значение кинетической энергии центра тяжести равно:

$$(m_1 + m_2) \frac{C^2}{2} = \frac{m_1^2 c_1^2 + m_2^2 c_2^2}{2(m_1 + m_2)};$$

следовательно в общем случае для n молекул:

$$(m_1 + m_2 + \dots + m_n) \frac{C^2}{2} = \frac{m_1^2 c_1^2 + m_2^2 c_2^2 + \dots + m_n^2 c_n^2}{2(m_1 + m_2 + \dots + m_n)};$$

и для нашего случая одинаковых масс:

$$nmC^2 = \overline{mc^2}.$$

Центр тяжести такого элемента жидкости будет следовательно двигаться с такой же скоростью, как если бы он был отдельной молекулой, т. е. со скоростью, вычисленной в § 9. Что такое движение не может быть непосредственно видимо, следует из того, что направление его меняется каждым столкновением с посторонними молекулами. Взаимные столкновения внутренних молекул остаются конечно без влияния. Поэтому движение центра тяжести будет как раз таким, как было выше выведено. Это движение будет длительным, если только молекулы этого элемента каким-нибудь образом, например капиллярной силой, будут удерживаться вместе; но если речь идет о движении элемента однородной жидкости, то здесь должно быть принято во внимание то обстоятельство, что молекулы, благодаря диффузии, будут рассеиваться в

¹ Ср. напр. L. Boltzmann, Gastheorie 1, 133.

окружающей среде, вследствие чего такое определение становится бесцельным. Нелегко дать строгое приемлемое в этом общем случае определение; для нашей цели однако достаточно пока заметить, что мы относим центр тяжести не к определенным, раз навсегда указанным молекулам, а к тем молекулам, которые в данный момент находятся внутри некоторой сферической поверхности, описанной около центра тяжести. На определенную таким образом точку можно перенести все высказанные ранее соображения. Преимущество такого способа рассмотрения состоит в том, что при этом привлекается внимание к движениям, происходящим внутри жидкости; напротив, в §§ 7—18 предпочитались объяснения более простые и лучше описывающие действительные взаимоотношения. Возражение Мальтезоса разъясняется таким образом в том смысле, что параллелизм движения внутри малых областей только кажущийся и появляется вследствие статистического метода наблюдений.

§ 20. Если принять кинетическую теорию брауновского явления, то естественно отпадает забота об источнике энергии, так как рассеянная благодаря внутреннему трению энергия зарождается именно из внутренних тепловых запасов жидкости. Гюи однако заметил, что в случае, если можно было бы объединить механический эффект такого движения отдельных частиц, то здесь возникло бы противоречие со вторым началом термодинамики. В самом деле, это один из многих способов получения работы из теплоты в случае, если бы наши экспериментальные возможности были достаточно велики; он потому представляет больший интерес, что не кажется таким неосуществимым, как максвелловский демон, улавливающий отдельные молекулы [18].

§ 21. Результат предыдущего параграфа можно резюмировать таким образом, что частицы, взвешенные в жидкой или газообразной среде, держат себя так, как если бы они были самостоятельными молекулами с нормальной кинетической энергией, но соответственно с гораздо меньшей длиной свободного пути [именно, согласно формуле (22),

$\lambda = \frac{64 MC}{27 S}$]. Из этой аналогии следует также, что вследствие брауновского движения такие частицы должны диффундировать через среду, и для коэффициента диффузии мы получаем, согласно уравнению $D = \frac{c\lambda}{3}$,¹ значение:

$$D = \frac{32}{243} \frac{mc^2}{\pi \mu R}, \quad (30)$$

что в нашем случае составляет $D = 10^{-9}$ [19].

Экспер действительно наблюдал уже диффузию эмульсии мастики через чистую воду, которая проходила также и в том случае, когда жидкости были разделены фильтровальной бумагой.

Можно ввести сюда также понятие об осмотическом давлении (которое Эйнштейн в своей первой статье принимал за исходную точку) и отсюда заключить о существовании понижения давления пара. Всякий достаточно тонкий порошок, уже вследствие малости частиц, должен быть гигроскопичным; в суспензиях должно наблюдаться понижение точки замерзания и т. д. Всё это, из-за незначительности эффекта, не имеет практического значения; интересен однако

¹ Здесь, стр. 129.

тот факт, что теория в этом отношении не признает разницы между растворами и суспензиями.

§ 22. В связи с этим явлением стоит вопрос о причине так называемой устойчивости суспензий. Теоретически можно ожидать устойчивости в двойном смысле слова. Во-первых, в стационарном состоянии частицы M под влиянием силы тяжести и вследствие броуновского движения распределяются точно так, как этого требует обыкновенная барометрическая формула, т. е. число их N меняется с высотой z по закону (ср. Эйнштейн, стр. 34 этой книги):

$$N \cong N_0 e^{-\alpha z},$$

где

$$\alpha = \frac{4\pi R^3}{3} \frac{(\rho' - \rho)g}{\mu r_0 \Theta} = 1,68 \cdot 10^{17} R^3 (\rho' - \rho). \quad (31)$$

Действительно, у различных авторов мы находим более или менее ясно сформулированный взгляд, что устойчивость находится в связи с броуновским движением. Эта формула однако показывает, что длительная устойчивость, которая может быть названа „истинной“ (если только частицы при ударе о стенку не прилипают к ней), благодаря наличию коэффициента α может стать заметной для микроскопически видимых частиц только в исключительных случаях и могла бы играть более важную роль только при очень малых частицах (например при металлических коллоидах с $R = 10^{-6}$ см).

Во-вторых, можно, как я указал в другом месте,¹ объяснить устойчивость (по крайней мере кажущуюся) другим фактором, именно распределенным на поверхности частиц электрическим двойным слоем

(Томсон, Гарди), который делается заметным у частиц порядка ниже 10^{-6} см.

Вязкость жидкости также следует рассматривать как причину некоторой „кажущейся“ устойчивости и вероятно этого достаточно для того, чтобы объяснить целый ряд наблюдаемых явлений. Из закона Стокса (28), например для частицы мастики ($\rho' = 1,0067$) диаметра 10^{-1} см, следует, что скорость оседания под действием силы тяжести $u = 3,5 \cdot 10^{-8}$ см/сек, т. е. 3 мм в день, что при обыкновенных способах наблюдений несомненно должно быть перекрыто наличием конвекционных токов.

Таким образом уже малая величина частиц может удовлетворительно объяснить, почему не наблюдается их оседания.¹ Возникает однако гораздо более трудный вопрос о механизме наступающего при некоторых условиях слипания частиц, которое является причиной более быстрого оседания их, но рассмотрение этого вопроса выходит из рамок настоящей работы [20].

Львов, июль 1906 г.

¹ M. v. Smoluchowski, Bull. Intern. Crac., 182, 1903.

¹ Не следует однако думать, что эти три рода устойчивости дают исчерпывающее объяснение всей совокупности опытных данных.

М. СМОЛУХОВСКИЙ.

ДОСТУПНЫЕ НАБЛЮДЕНИЮ МОЛЕКУЛЯРНЫЕ
ЯВЛЕНИЯ, ПРОТИВОРЕЧАЩИЕ ОБЫЧНОЙ
ТЕРМОДИНАМИКЕ.¹

Доклад на съезде в Мюнстере в 1912 г.

I.

§ 1. Название моего доклада звучит несколько революционно, и я действительно думаю, что лет десять тому назад было бы большим риском отзываться здесь с таким неуважением о традиционном понимании термодинамики. Однако в настоящее время, во-первых, мы уже не относимся с таким почтением к догмам в физике и, во-вторых, произошел огромный сдвиг в оценке значения кинетической атомистики и термодинамики.

Впрочем, сегодня речь идет отчасти о давно известных явлениях, как например о брауновском молекулярном движении, открытом в 1827 году, об опалесценции газов в критическом состоянии, известной уже 20 лет, о повседневном явлении синевы неба и т. д. Лишь объяснение этих явлений на основе кинетической теории является результатом последнего времени. То новое, с чем мы здесь встречаемся и что находится

в противоречии с обычными установившимися понятиями, заключается собственно лишь в том, что здесь впервые серьезно принимается во внимание максвелловский закон распределения скоростей и вообще представление о теплоте, как о процессе движения, в то время как раньше все это рассматривали обычно как своего рода поэтические сравнения. Ныне, когда мнения обо всем этом выяснились, является своевременным дать краткий обзор всех этих явлений, принципиальная важность которых состоит в том, что они вполне однозначно экспериментально разрешают длительную борьбу между кинетической теорией и феноменологической термодинамикой, решая ее в пользу первой. При этом попутно появляются некоторые задачи, требующие дальнейшего теоретического и экспериментального исследования.

§ 2. Мы ограничимся заранее рассмотрением таких состояний, которые соответствуют термодинамическому равновесию, так как здесь противоречия выступают особенно ясно. В самом деле, в то время как, согласно обычному термодинамическому представлению, замкнутая система стремится приблизиться к состоянию равновесия, однозначно определяемому условием минимума потенциала, согласно кинетической теории, состояние системы, находящейся в термодинамическом равновесии, должно колебаться около некоторого среднего нормального состояния и даже, при случае, может отклоняться от последнего произвольно далеко.

Проще всего пожалуй дело обстоит со случаем распределения плотности идеального газа, так как непосредственно очевидно, что плотность газа не может быть всюду совершенно равномерной, как этого требует термодинамика, ибо газовые молекулы непрерывно движутся и не могут сохранять одинаковые

¹ M. v. Smoluchowski, Phys. ZS. 13, 1069—1079, 1912

расстояния между собою. При помощи простых и непосредственных вероятностных соображений,¹ здесь можно показать, что вероятность появления определенного уплотнения δ определяется законом ошибок:⁽²⁾

$$W(\delta) d\delta = \sqrt{\frac{\gamma}{2\pi}} e^{-\frac{\gamma \delta^2}{2}} d\delta \quad (1)$$

и что средний квадрат уплотнения внутри некоторого объема равен обратному значению числа молекул в нем при нормальных условиях:

$$\overline{\delta^2} = \frac{1}{\gamma} \quad (2)$$

В других случаях мы должны пользоваться методами статистической механики. Мы поступим наилучшим образом, если выведем сейчас весьма общую формулу, которой в дальнейшем мы и будем руководиться.²

¹ M. v. Smoluchowski, Boltzmann-Festschrift, 626, 1904; см. также P. Hertz, Math. Ann. 67, 387, 1909.

² См. в особенности A. Einstein, Ann. d. Phys. 19, 371, 1906; 22, 569, 1907. Наиболее простой и общий путь для вывода этой формулы состоит, согласно Эйнштейну, в применении Больцмановского определения энтропии $S = \frac{H}{N} \log W$, откуда получаем вообще, что вероятность состояния, характеризуемого параметром λ , при нормальном, соответствующем состоянию равновесия, значении λ_0 , составляет

$$W = W_0 e^{-\frac{N}{H} (S - S_0)}$$

где S и S_0 — значения энтропии [т. е., согласно Брайену, бесполезной (not available) энергии], соответствующие значениям параметра λ и λ_0 .

§ 3. Мы исходим из утверждения, подробно обоснованного в статистической механике, что состояния, которые пробегает система, находящаяся в состоянии равновесия, соответствуют каноническому распределению, т. е. что вероятность определенного состояния системы, характеризуемой координатами q и моментами p (состоящей в нашем случае из рассматриваемого тела и окружающей его среды с постоянной температурой), определяется формулой Больцмана-Гиббса

$$dW = C e^{-\frac{N}{H} E} dq_1 dq_2 \dots dp_1 dp_2 \dots dp_n \quad (3)$$

где E означает полную энергию, соответствующую данной конфигурации.⁽⁸⁾ Проинтегрировав это выражение по всем переменным за исключением координаты q (тождественной с q), определяющей отсту-

Если вместо неопределенного понятия вероятности ввести процентную частоту dW систем, находящихся на промежутке $\lambda \dots \lambda + d\lambda$, то нужно положить:

$$dW = f(\lambda) e^{-\frac{N}{H} (S - S_0)} d\lambda,$$

что для достаточно малого значения флуктуации $\epsilon = \lambda - \lambda_0$ можно заменить в большинстве случаев на

$$dW = \text{const.} e^{-\frac{N}{H} (S - S_0)} d\epsilon.$$

Однако переход к последней формуле возможен только тогда, когда в области флуктуаций $\epsilon \left(\frac{\partial f}{\partial \lambda} \right)$ значительно меньше, чем $f(\lambda)$ и уточнить происходящие отсюда ограничения для выбора допустимого значения параметра λ , вообще говоря, не легко. Заметим лишь, что вообще говоря было бы например неправильным пользоваться этой формулой, в качестве параметра λ ввести работу или энтропию, считываемые от нулевого состояния. В таком случае из последнего уравнения путем несложных преобразований получается уравнение (4).

пление системы от нормального состояния, получим для числа систем, лежащих между ε и $\varepsilon + d\varepsilon$, выражение

$$dW = ae^{-\frac{N}{H\theta} \chi(\varepsilon)} d\varepsilon, \quad (4)$$

здесь $\chi(\varepsilon)$ означает работу, совершенную при изменении координаты ε из данного состояния в нормальное равновесное состояние.

В этой формуле a представляет вообще говоря функцию от ε и является постоянной лишь в том случае, когда координата ε выбрана так, что она входит в полную энергию E исключительно в выражении $\chi(\varepsilon)$. Это требует прежде всего, чтобы кинетическая энергия, связанная с изменением ε (в рассматриваемой области), имела вид $L = \alpha \left(\frac{d\varepsilon}{dt} \right)^2$, где α коэффициент, не зависящий от ε .

На практике в большинстве случаев можно заключить о постоянстве множителя a , то есть о допустимости выбора координаты ε , пользуясь очень простым критерием. В самом деле, если представить себе, что сила $-\frac{\partial \chi}{\partial \varepsilon}$, вызывающая изменение координаты ε , компенсируется равной и противоположно направленной добавочной силой, то в большинстве случаев заранее ясно, все ли значения ε равновероятны в этой искусственной „астатической“ системе, т. е. постоянно ли в натуральной системе a , входящей в формулу (4).

Например, если речь идет о теле, подвешенном на крутильной нити, то любая ориентация последнего на вертикальной оси была бы очевидно одинаково вероятна, если бы отсутствовала сила кручения. Таким образом, для вероятности определенного угла φ в астатической системе мы

получили бы выражение $dW = a d\varphi$ и в натуральной системе

$$dW = ae^{-\frac{N}{H\theta} \chi(\varphi)} d\varphi,$$

где $\chi(\varphi)$ означает работу кручения относительно нормального положения. Впрочем, это сводится очевидно к простому применению Больцмановского закона $e^{-\chi/k}$.

II.

§ 4. Будем теперь применять этот закон к различным случаям, имеющим физический интерес.

Простейший случай представляет, конечно, случай безразличного равновесия: $\chi = 0$, когда изменение координаты ε не создает никакой потенциальной энергии. Сюда относятся например поступательное движение тела, взвешенного в жидкости, имеющей ту же плотность, что и тело, или также вращение этого тела. Такое тело будет следовательно безостановочно двигаться и со временем будет принимать все возможные положения одинаково часто. Последнее возможно в случае поступательного движения, конечно, лишь в том случае, когда жидкость, в которой находится тело, ограничена твердыми стенками. Это несколько не ограничивает применимости предыдущей формулы, отпадают лишь, вследствие бесконечного возрастания χ , положения, лежащие вне этих границ.

Интерес примеров подобного рода заключается не в вопросе о величине флуктуаций, так как последние заполняют равномерно всю рассматриваемую область, а в гораздо более трудном вопросе о скорости их изменения, или выражаясь точнее: об изменении положения, ожидаемом за определенный

промежуток времени. Это и означает, как известно, не что иное, как брауновское молекулярное движение.

§ 5. Различные методы вычисления поступательного движения,¹ использованные Эйнштейном, мной, а позднее также Ланжевеном, привели к совершенно одинаковому по виду результату. Правда, полученная мною формула содержит отличный от эйнштейновского численный коэффициент, однако я никогда не придавал значения этому обстоятельству. Действительно, применяемый при этом метод расчета обладает тем преимуществом, что он по сравнению с другими, физически менее наглядными и менее непосредственными методами, дает более ясное описание действительного механизма брауновского движения; однако его применение требует введения некоторых вычислительных упрощений — таковы к сожалению очень многие вычисления кинетической теории газов, — которые должны так или иначе повлиять на значение численного коэффициента. В то время речь шла только об общем виде и о порядке величины результата, и совсем не предполагалось, что в этой области можно производить такие точные экспериментальные

¹ A. Einstein, Ann. d. Phys. 17, 756, 1905; 19, 371, 1906; Zeitschr. f. Elektrochem. 14, 235, 1908 (см. здесь соответственно стр. 13, 28 и 66); M. v. Smoluchowski, Ann. d. Phys. 21, 756, 1906 (см. здесь, стр. 133); P. Langevin, C. R. 146, 530, 1908. Заметим по этому поводу, что двойной слой Гельмгольца на поверхности частиц должен, вследствие эндосмотических токов, тормозить брауновское движение. Наблюдения пока не были произведены.

(Примечание при корректуре). Следует также обратить внимание на интересную, только что вышедшую докторскую диссертацию де Гаас-Лоренц (de Haas-Lorentz, Over the theorie van de Brownsche beweging, Leiden, 1912).

измерения, какие были произведены несколько лет тому назад Перреном и его сотрудниками. В настоящее время уже не может быть никакого сомнения в том, что полученный Эйнштейном численный множитель верен с большой степенью точности, т. е. что для среднего изменения координаты x за время t имеем вообще:

$$V \sqrt{\Delta^2} = V \sqrt{\frac{2H\theta}{N}} V \overline{W}. \quad (5)$$

Здесь V означает подвижность, т. е. обратное значение сопротивления трения, противодействующего изменению данной координаты, производимому со скоростью, равной единице. Таким образом, если речь идет о поступательном движении шара, то $\frac{1}{V} = 6\pi\eta a$, при вращательном же движении $\frac{1}{V} = 8\pi\eta a^3$; точно также легко вычислить эти значения и для других случаев, например для эллипсоидальной фигуры.

Я не буду пожалуй подробно останавливаться здесь на том, как прекрасно, всесторонне (как в отношении зависимости от μ , t , a , так и по абсолютному значению постоянной) и количественно точно подтвердились эти теоретические формулы экспериментальными работами¹ Сведберга, Перрена, Шодезега, Дабровского, Зеддига и др., а в последнее время

¹ См. в частности реферат St. Jahn, Jahrb. d. Radioakt. 6, 240, 1909, а также обзорную работу Перрена, Kolloidchem. Beihfte, 1, Nr. 6—7, 1910; далее: Th. Svedberg, Arkiv. f. Kemi, Miner. och. Geol. 4, Nr. 19; Upsala, 1911; J. Perrin, C. R. 152, 1165, 1911; H. Zangger, ZS. f. Kolloide, 9, 216, 1911.

также Цангера и Боги. Все эти работы, и в особенности исследования Перрена и его сотрудников, наверное достаточно известны; они представляют собою действительно классический опытный материал для доказательства кинетической атомистики и в частности для интересующих нас здесь теорий.

§ 6. Выказанные мною в свое время предположения относительно существования и характера брауновского движения частиц, взвешенных в газе, были также полностью подтверждены (Эренхафт, де Брольи).¹ В самом деле, формула для сопротивления требует изменения только в том случае, когда средняя длина пути газовой молекулы сравнима с размерами движущейся частицы. Если же она велика в сравнении с величиною частицы, то B будет обратно пропорционально произведению из площади поперечного сечения частиц, плотности и скорости молекул газа, следовательно, брауновское движение сильно возрастает с вакуумом, как это и наблюдал на самом деле, например, деБрольи. Правда, непосредственная количественная проверка еще не была произведена, но все же, благодаря появлению новых работ, вносящих поправки в формулу Стокса, нельзя уже пожалуй сомневаться в том, что дело обстоит именно таким образом. Из этих работ получается также значение появляющегося при этом опытного численного коэффициента, зависящего от свойств поверхности частицы.

Вейс² показал также недавно, что опыты Эренхафта, стоящие в столь резком противоречии с измерениями заряда электрона, произведенными Милликеном, можно

полностью объяснить брауновским движением ультрамикроскопических частиц, наблюдавшихся Эренхафтом, и их отклонением от сферической формы.

§ 7. Перейдем теперь к случаю, когда перемещение из положения равновесия в противодействует постоянная сила, т. е. когда работа $\chi(\epsilon)$ представляет линейную функцию — что естественно опять требует искусственного ограничения области например твердыми стенками.

Наиболее известный пример подобного рода представляет распределение частиц разбавленной эмульсии под действием силы тяжести; у Перрена¹ и его сотрудников применялась для этой цели эмульсия гуммигута или мастики.

Согласно обычным термодинамическим представлениям, все частицы, в случае если их плотность превышает плотность окружающей среды, должны были бы опуститься на дно сосуда. В действительности же они, согласно формуле (4), распределяются по аэростатическому показательному закону и именно так, что среднее расстояние их от дна сосуда соответствует работе (9)

$$\bar{A} = m \left(1 - \frac{\sigma'}{\sigma} \right) g \bar{y} = \frac{H\theta}{N} = 4,1 \cdot 10^{-14} \text{ эрг.}$$

Получающееся отсюда значение для \bar{y} представляет меру для высоты атмосферы, образуемой этими частицами. Когда Эйнштейн и я предсказали эти явления, мы совсем не имели в виду, что при помощи простого и остроумного метода Перрена показательный закон и значение показателя могут быть проверены и подтверждены настолько точно, что это дает воз-

¹ P. Ehrenhaft, Wien. Ber. 146, 1175, 1907; M. de Broglie, C. R. 148, 1163, 1909; 153, 112, 1911.

² E. Weiss, Wien. Ber. 120, 1021, 1911.

¹ Loc. cit.

возможность одного из наиболее точных определений постоянной Авогадро N .

§ 8. Нормальный случай устойчивого равновесия соответствует очевидно квадратичному относительно ε виду потенциальной функции $\chi(\varepsilon)$, т. е. например упругой силе, стремящейся вернуть частицу в положение покоя. В этом случае, в силу формулы (4), молекулярно-кинетические отклонения от нормального положения равновесия распределяются согласно гауссовскому закону ошибок, и средняя работа отклонения составляет

$$\bar{A} = \frac{1}{2} \frac{H\Theta}{N} = 2,05 \cdot 10^{-14} \text{ эрг.}$$

В качестве примера приведем прежде всего упомянутые уже раньше флуктуации¹ плотности газа около нормального среднего значений. Работа, производимая при (изотермическом) сжатии удельного объема v до нормального значения v_0 составляет на единицу массы вещества, находящегося под внешним давлением p_0 ,

$$\int_{v_0}^v (p - p_0) dv = \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_0 \frac{(v - v_0)^2}{2} + \left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2} \right)_0 \frac{(v - v_0)^3}{3!} + \left(\frac{\partial^3 p}{\partial v^3} \right)_0 \frac{(v - v_0)^4}{4!} + \dots \quad (6)$$

Если обозначить отношение числа молекул n , находящихся в данный момент в некотором определенном объеме V , к нормальному числу их ν , находящихся на тот же объем, через $\frac{n}{\nu} = 1 + \delta$, то из

предыдущих формул, если ограничиться в них первым членом разложения (6), получится следующее выражение для среднего квадрата положительного или отрицательного уплотнения: (10)

$$\bar{\delta^2} = \frac{H\Theta}{N} \frac{\beta}{\nu}, \quad (7)$$

где β означает коэффициент изотермического сжатия, т. е. $\beta = -\frac{1}{v^2} \frac{\partial v}{\partial p}$.

В случае применимости закона Бойля-Шарля эта формула сводится к простому, уже упомянутому раньше (2) виду $\bar{\delta^2} = \frac{1}{\nu}$; в иных же случаях молекулярные силы притяжения должны, конечно, способствовать образованию сгущений; напротив, собственный объем молекул или вообще силы отталкивания должны действовать в противоположном направлении.

§ 9. Интересно рассмотреть также случай, когда в рассматриваемом объеме V находится так мало молекул ν , что n и δ уже нельзя считать непрерывными переменными. В этом случае для вероятности того, что n молекул идеального газа находится в объеме, в котором при нормальных условиях должно содержаться ν молекул, я получил формулу: (11)

$$W(n) = \frac{\nu^n e^{-\nu}}{n!}, \quad (8)$$

из которой легко найти, что формула (2) для квадрата флуктуации и здесь остается справедливой. Этим обстоятельством воспользовался Сведберг¹ для того,

¹ M. v. Smoluchowski, Boltzmann-Festschr., 626 1904; Ann. d. Phys. 25, 205, 1908.

¹ Th. Svedberg, Zeitschr. f. phys. Chemie, 73, 547, 1911; Zeitschr. f. Kolloide 9, 219, 1911; Th. Svedberg u. Katsuji Inouye, ZS. f. phys. Chem. 77, 145, 1911.

чтобы в нескольких очень интересных работах проверить справедливость законов Бойля-Шарля и вант-Гоффа для частиц коллоидальных растворов золота, суспензий ртuti и эмульсий гуммигута, путем систематического подсчета частиц в поле зрения микроскопа через определенные промежутки времени. Такой путь представляет изумительно простой метод изучения законов осмотического давления для суспензий, трудно поддающихся иным методам непосредственного экспериментального исследования.

Результат этих измерений был таков, что частицы разреженной системы действительно ведут себя относительно уравнения состояния так же, как молекулы идеального газа, но что однако уже при сравнительно очень слабых концентрациях, когда расстояния между частицами еще в сто раз больше, чем их радиусы, обнаруживаются уже весьма значительные отклонения от закона Бойля-Шарля и притом такие, что сжимаемость становится меньше, т. е. осмотическое давление больше.

Это, конечно, нельзя приписать влиянию собственного объема частиц, входящего в газовое уравнение ван дер Ваальса с обозначением b , ибо он дал бы совершенно незаметную поправку; скорее необходимо сделать заключение, что взвешенные частицы при своем сближении оказывают специфически отталкивающее действие. Что является его причиной, можно

Собственно говоря, Сведберг пользовался для сравнения не средней квадратичной скоростью, а средним значением абсолютного отклонения $|\bar{\delta}|$, для которого я получил выражение $|\bar{\delta}| = \frac{2e^{-\chi} \sqrt{k}}{\chi!}$, где k наибольшее целое число, равное или меньшее χ . Но это примерно одно и то же.

будет выяснено лишь тогда, когда появится дальнейший опытный материал. Здесь можно думать о капиллярных действиях, а быть может также и об электрических. Однако необходимо вообще заметить, что аналогию между газовыми молекулами и взвешенными частицами нельзя проводить слишком далеко, потому что характер движения в этих случаях все же значительно отличается. Соседние газовые молекулы не действуют вовсе друг на друга, пока они не сталкиваются между собою, в то время как движущиеся частицы эмульсии, в виду наличия окружающей жидкой среды, должны оказывать друг на друга гидродинамические силы дальнего действия. Исследования Сведберга указывают между прочим, что при вычислении числа Авогадро по методу Перрена можно пользоваться лишь очень разбавленными эмульсиями.

§ 10. Если речь идет не об ультрамикроскопических частицах, а о настоящих молекулах, которые нельзя пересчитать, то мы все же имеем одно косвенное средство для обнаружения неравномерности плотности и, совершенно аналогично также, неравномерности концентрации смешанных газов или жидкостей: это — явление опалесценции Тиндаля, вызываемое различиями в показателе преломления, связанными с изменениями плотности.

Для кажущегося коэффициента поглощения газобразной или жидкой среды, тесно связанного с ее способностью опалесценции, мы получим, комбинируя известную формулу для мутных сред, выведенную лордом Рэлеем, с формулой (7), а также с лоренцовским соотношением между плотностью и показателем преломления, следующую формулу,¹ путем

¹ Ср. М. v. Smoluchowski, там же, § 8; далее Phil. Mag. 23, 165, 1912; A. Einstein, Ann. d. Phys. 83,

совершенно простым, хотя и не свободным от возражений:

$$h = \frac{8}{27} \frac{H\Theta}{N} \frac{\pi^3 (n^2 - 1)^2 (n^2 + 2)^2}{\lambda^4} \cdot \left(-\frac{1}{v} \frac{\partial v}{\partial p} \right). \quad (9)$$

Вывод этой формулы был подтвержден Эйнштейном очень остроумным вычислением электромагнитного волнового излучения. Это выражение для идеального газа тождественно с формулой, при помощи которой лорд Рэлей объяснил синий цвет неба, сделав при этом предположение, которое ныне пожалуй уже не приемлемо, что молекулы воздуха вызывают такие же явления дифракции, как если бы они были проводящими шарами. С другой стороны, эта формула объясняет появление удивительных явлений опалесценции, обнаруживающихся в газе при приближении к критической точке, и точно также опалесценцию бинарной смеси жидкостей при приближении к так называемой критической точке разделения. До некоторой степени эта формула была подтверждена также и количественно, а именно для первого случая измерениями Кеессома и Камерлинг-Оннеса, и для второго случая опытами Фридляндера, которые В. Оствальд недавно разобрал с этой точки зрения.

§ 11. В самой критической точке появляется другой вид равновесия; в самом деле, выражения $\frac{\partial p}{\partial v}$ и $\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}$ обращаются здесь в нуль, следовательно, работа уплотнения $\chi(\delta)$ пропорциональна четвертой сте-

пени уплотнения δ^4 , и в среднем получается выражение $\bar{A} = \frac{1}{4} \frac{H\Theta}{N}$. Различия в плотностях делаются здесь даже для микроскопически видимых объемов сравнительно большими, и опалесценция переходит в беловатую муть.

С теоретической точки зрения интересно отметить, что явления, совершенно аналогичные явлению Тиндала, должны наблюдаться также и при распространении звука, только влияние неоднородностей, благодаря иной длине волны, будет здесь гораздо меньше, чем в случае световых волн. Эти неоднородности кладут вообще предел для практически осуществимых коротковолновых акустических явлений.

Эти случайные неоднородности должны быть приняты во внимание также и в кинетической теории уравнения состояния, и я уже давно заметил в связи с теорией ван дер Ваальса, что вблизи критического состояния они могут значительно видоизменить уравнение состояния, полученное в предположении однородной среды.

§ 12. Мне хотелось бы упомянуть еще об одном следствии, относящемся к автоматически появляющимся различиям в концентрации смесей, которое легко проверить на опыте. Действительно, мне кажется, что здесь можно провести прямое экспериментальное доказательство, а именно в случае очень разбавленных растворов радиоактивных веществ или в случае газообразной эманации, для которых возможен подсчет отдельных атомов.

Подобного рода опыт был уже предпринят Сведбергом,¹ но как мне кажется безрезультатно. Швейд-

1275, 1910; H. Kammerling-Onnes u. W. H. Keesom, Comm. Phys. Labor. Leyden, 104, 15, 1908; W. H. Keesom, Ann. d. Phys. 85, 591, 1911; W. Ostwald, Ann. d. Phys. 86, 848, 1911.

¹ Th. Svëdberg, Arkiv f. Kemi, Mineral. och Geol., Upsala 4, Nr. 22, 1911; 4, Nr. 25, 1912. Неправильность

лер, как известно, высказал мысль, что та же формула (2), которая характеризует изменение числа молекул идеального газа, относится точно так же и к числу радиоактивно распадающихся атомов, и Батеман точно так же обосновал формулу (8).¹ Правда, это явление совершенно другого характера, чем рассмотренные здесь, так как при этом не может быть и речи о равновесном состоянии, однако, теорема о независимости в теории вероятности одинаково справедлива как для распада различных атомов, так и для местопребывания молекул идеального газа, а отсюда и вытекает тождественность этих формул. Но в то время, как Кольрауш, Швейдлер, Рёзерфорд и Гейгер, Е. Мейер, Кэмпбелл и др. пытались точно подтвердить формулу (2) при изучении твердого радио-

рассуждения Сведберга проще всего разъясняется пожалуй путем аналогии со следующим примером: если на объем v_1 идеального газа приходится в среднем ν_1 молекул, то их число колеблется в среднем на $\sqrt{\nu_1}$, но несмотря на это, этот объем все же можно представить как некоторую часть большего объема v_2 и, следовательно, число ν_1 испытывает флюктуацию, равную $\frac{\nu_1}{v_2} \sqrt{\nu_2} = \frac{\nu_1}{\sqrt{\nu_2}}$.

Числу ν_2 у Сведберга соответствует среднее число радиоактивных атомов, находящихся в рассматриваемой части объема, а числу ν_1 — среднее число из них, распадающихся в определенный промежуток времени.

Представляют интерес также флюктуации тока, доказанные Мейером (Е. Meyer, Phys. ZS. 11, 215, 1910), проходящего через ионизированный воздух между двумя электродами с потенциалом, почти равным разрядному потенциалу. Эту флюктуацию можно объяснить изменением средней длины свободного пробега. Это не относится однако к рассматриваемым здесь явлениям равновесия. См. далее: K. F. Herzfeld, Phys. ZS. 18, 547, 1912.

¹ E. v. Schweidler, Congr. Radiolog. Liège, 1, 1905; H. Bateman, Phil. Mag. 20, 704, 1910.

активного вещества, Сведберг думал доказать, что квадрат флюктуации излучения, исходящего из раствора полония, вдвое больше, и он объяснял это тем, что при этом складываются две совершенно независимые друг от друга флюктуации: флюктуации количества полония в верхнем слое жидкости и флюктуации скорости распада полония. Однако я должен все же присоединиться к мнению Ланжевена, который в беседе со мной выразил уверенность в неправильности приведенных вероятностных рассуждений Сведберга. Я думаю, что нормальный закон Швейдлера должен оставаться также и в этом случае справедливым; если вместо временной зависимости будут определены полные числа радиоактивных атомов, заключающихся в равных частях объема, то флюктуации концентрации станут известными.

§ 13. В связи с этим на первый взгляд кажется весьма заманчивым вскрыть электрическую природу флюктуаций. Представим себе ионизованный газ или раствор диссоциированного одновалентного электролита, который содержал бы при нормальном равновесном состоянии в рассматриваемом объеме $\frac{\nu}{2}$ поло-

жительных и $\frac{\nu}{2}$ отрицательных ионов. Флюктуации полного числа ионов для нас безразличны; мы интересуемся только флюктуацией относительной концентрации обоих сортов атомов, благодаря которой должны появляться положительные или отрицательные заряды. Если например число катионов увеличивается с $\frac{\nu}{2}$ до $\frac{\nu}{2}(1 + \delta)$, а число анионов уменьшается до $\frac{\nu}{2}(1 - \delta)$, то это соответствует работе

$\frac{H\Theta}{N} \frac{\nu^2}{2}$, производимой против осмотического давления. Следовательно, для среднего избытка заряда получается, согласно формуле (4); следующее выражение:

$$\sqrt{E^2} = e \sqrt{\nu}, \quad (10)$$

где e означает удельный заряд электрона. Если бы эта формула, выведенная Батеманом,¹ была везде применима, то например фарадеевский цилиндр, погруженный в электролит и связанный с электроскопом, должен был бы отмечать присутствие легко измеримых зарядов переменного знака, по порядку величины равных нескольким электростатическим единицам.

До сих пор однако мы учитывали только осмотическое давление, вызывающее диффузию, т. е. поступали так, как если бы речь шла только о смеси азота и кислорода, тогда как в действительности отклонению от нормального распределения должны противодействовать также возникающие при этом электростатические потенциальные силы. Их влияние зависит также от формы пространства, заполненного ионами, и кроме того от рода среды, но мы все же получим порядок его величины, если представим себе это пространство в виде шара (радиуса a), соединенного с большим резервуаром при помощи очень длинной и очень тонкой трубки.

В таком случае появление поверхностного заряда E на таком шаре связано с электрической работой порядка величины

$$\frac{1}{2} \frac{E^2}{aK} = \frac{1}{2} \frac{\nu^2 e^2}{aK}$$

(где K означает диэлектрическую постоянную среды), которую следует прибавить к работе осмотического давления.

Следовательно, в этом случае получается средний положительный или отрицательный избыток заряда, равный по величине (¹²)

$$\sqrt{E^2} = e \sqrt{\frac{\nu}{1 + \frac{e^2 \nu}{aK} \frac{N}{H\Theta}}}. \quad (11)$$

Если бы речь шла о части пространства, лежащей внутри электролита, то имела бы место аналогичная формула, только во втором члене знаменателя появился бы численный множитель, довольно трудно вычисляемый. Так как множитель $\frac{e^2 N}{H\Theta}$ имеет значе-

ние $5,5 \cdot 10^{-6}$, то отсюда видно, что уже при очень разбавленных растворах электростатическое действие на много превосходит осмотическое и что с возрастанием числа ионов ν избыток электрического заряда повышается и стремится к предельному значению порядка $\sqrt{aK} \cdot 2 \cdot 10^{-7}$ электростатических единиц, которое в лучшем случае достигает быть может предела чувствительности струнного электрометра Эльстера.

Но даже если чувствительность можно было бы произвольно повысить, я не думаю однако, что эти флуктуации заряда были бы доказаны непосредственно связанными электростатическими измерительными приборами, так как в этом случае только обнаружались бы и без того уже имеющиеся чисто механические брауновские молекулярные флуктуа-

¹ H. Bateman, Phil. Mag. 21, 745, 1911.

ции стрелки прибора, и величина их вовсе не изменилась бы от этих электрических флюктуаций.

Однако, идя косвенным путем, пожалуй возможно достигнуть цели, определяя например по методу Миллихана заряды, возникающие при распылении проводящей жидкости или металлического порошка на отдельные капельки. Согласно предыдущей формуле, для капелек радиусом в несколько микрон получились бы положительные или отрицательные заряды в несколько элементарных квантов. Сомнительно только, удастся ли избежать при этом ошибки благодаря электричеству, происходящему от трения или капиллярно-электрическим действиям. Но если отвлечься от этого, то мне кажется, что формула (11) представляет вообще интерес, так как она позволяет судить, в какой высокой степени электрические заряды ионов должны влиять на равномерное распределение последних, в то время как диэлектрическая постоянная K имеет противоположное влияние; здесь получается повидимому точка соприкосновения с кинетической теорией электролитической диссоциации.

§ 14. К рассмотрению неоднородностей плотности, естественно, примыкают аналогичные рассуждения относительно закономерностей в ориентации, в случае если речь идет о несферических молекулах. Жидкие кристаллы Лемана повидимому дают пример скоплений приблизительно параллельных продолговатых молекул; к сожалению, мы пока не имеем основных данных для количественной теории подобных явлений. Здесь спорным является даже основной вопрос, именно имеем ли мы при этом дело с так называемым пассивным параллельным направлением — как например иголки в коробке — вследствие того, что полный объем зависит от расположения (Бозе), или же при этом появляются

специальные молекулярные направляющие силы (Леман).¹

§ 15. Напротив, легко развить количественную теорию например для случая, когда внешняя магнитная направляющая сила h действует на частицы из парамагнитного или диамагнитного вещества. Например, если мы имеем удлинённые эллипсоиды вращения объема V , с эксцентриситетом η (считаем его малым), то они стремятся установиться параллельно магнитным силовым линиям, причем момент вращения равен

$$\frac{4}{5} \pi \eta^2 V x^2 h^2 \sin \theta \cos \theta.$$

Молекулярные движения противодействуют этой параллельной установке; легко найти, например, согласно формуле (4), что относительные частоты параллельных и нормальных установок (относенные к одинаковому телесному углу) относятся друг к другу как $1 : e^{-\frac{4}{5} \pi \eta^2 V x^2 h^2 \frac{N}{H\theta}}$.

Подставляя сюда численные значения, мы видим, что путем соответствующего выбора подходящей жидкой среды (раствора хлористого железа), взвешенных частиц и силовых полей легко можно осуществить все возможные случаи от почти полной параллельной установки (насыщение) до совершенно неправильного расположения.

Эти явления, несомненно, легко наблюдать под микроскопом и легко измерить. Впрочем, одно явление

¹ Проф. Покекель (Pöckels) обратил мое внимание на интересное замечание Моргана (Morgan, C. R. 154, 1359, 1912) о том, что изменение ориентации скопления со временем при соответствующем расположении можно узнать по мерцанию, исчезающему в магнитном поле.

ние, косвенным образом связанное с этим, известно нам уже несколько лет, а именно явление двойного магнитного лучепреломления и магнитного дихроизма,¹ наблюдаемые у коллоидных растворов гидрата окиси железа (Майорана, Коттон и Мутон), а также у взвешенного в жидкости кристаллического порошка (Мелен, Шодье); Зеeman и Хоогенбоом обнаружили эти же явления в тумане нашатыря при возбуждении электрического поля.² То обстоятельство, что в этих случаях наблюдается большей частью действие, пропорциональное квадрату электрической или магнитной силы, показывает, что состояние было очень далеко от полной параллельной установки кристалликов. Разумеется, вся современная, обоснованная Ланджевенем, теория диа- и парамагнетизма, а также и теория явлений, наблюдавшихся Коттоном и Мутон в однородных жидкостях, с этими вопросами тесно связана, так как и тут главную роль играет больцмановский закон $e^{-h\nu}$, только здесь речь идет уже о настоящих молекулах и атомах, не видимых непосредственно.

§ 16. Мне хотелось бы упомянуть вкратце еще о двух применениях принципа флуктуаций, отличающихся от рассмотренных до сих пор тем, что они относятся к деформациям твердого тела. Экспериментально они до сих пор еще не были исследованы, и я хотел бы обратить на них внимание товарищей

¹ Cotton et Mouton, C. R. 142, 141, 317, 1906; G. Meslin, C. R. 186, 888, 930, 1059, 1305, 1438, 1641, 1903; 187, 182, 1903; T. Chaudier, C. R. 137, 248, 1903.

² P. Zeeman u. C. M. Hoogenboom, Versl. Ak. Wet. Amsterd. 20, 570, 921, 1911/12; Beibl. 86, 741, 1912 (примечание при корректуре). Это повидимому не связано с параллельной установкой, так как кристаллы нашатыря правильны.

по специальности. Во-первых, речь идет об уже упомянутом раньше примере крайне малого зеркальца, подвешенного на крутильной нити, а во-вторых, о горизонтальных перемещениях нижнего конца вертикально подвешенной очень тонкой кварцевой нити.

В обоих случаях работа, совершаемая при перемещении из положения равновесия, представляет квадратичную функцию, т. е. имеет место формула § 8. Следовательно, средний угол отклонения отраженного луча из нулевого положения равен (18)

$$\sqrt{\varphi^2} = \sqrt{\frac{H\Theta}{N} \frac{2l}{Ta^4\pi}}, \quad (12)$$

что например в случае кварцевой нити толщиной в 10^{-5} см и длиной в 1 см составило бы примерно половину градуса.

§ 17. Строгий расчет второго случая несколько сложнее, так как кварцевая нить рассматривается здесь как непрерывно деформирующееся тело и кроме силы тяжести здесь необходимо учитывать также и работу изгиба. Можно было бы представить описываемую нитью кривую в виде ряда Фурье, а затем вычислить, согласно формуле (4), среднее квадратичное смещение путем интегрирования по коэффициентам. Однако, мы получим правильный порядок величины, если будем рассматривать нить как жесткий стержень и будем учитывать только силу тяжести. Это дает для среднего положительного или отрицательного горизонтального смещения конца нити из нулевого положения выражение (14)

$$\sqrt{\delta^2} = \sqrt{\frac{H\Theta}{N} \frac{2}{a^2\pi g}}, \quad (13)$$

что для кварцевой нити приведенных выше размеров составляет 0,006 мм.

Изучение этих микроявлений, естественно, связано со многими затруднениями (радиометрические явления, давление света, сотрясения), но все же оно выполнимо. При этом представляет интерес также зависимость этих флюктуаций от давления окружающего газа. На величину флюктуаций последнее не оказывает, естественно, никакого влияния, но временной ход, т. е. скорость изменения флюктуаций зависит от давления газа. Зеркальце, подвешенное на крутильной нити (и точно также кварцевая нить) совершает своего рода брауновское движение около положения равновесия, амплитуда которого в пределах среднего отклонения может быть оценена при помощи упомянутых ранее формул для обыкновенного брауновского вращательного движения. В сильно разреженных газах, где сопротивление трению пропорционально плотности газа, скорость флюктуаций возрастает с вакуумом и может пожалуй служить мерой вакуума. К этим последним двум примерам можно присоединить также интересные теоретические рассуждения о тех видоизменениях, которые обуславливаются конечностью квантов действия, но в настоящее время повидимому не имеется никакой перспективы придать этим последним форму, экспериментально непосредственно осязаемую.

§ 18. До сих пор мы занимались исключительно флюктуациями координат системы. Подобным же образом можно было бы исследовать также при помощи уравнения (3) флюктуации энергии или скорости отдельных координат. Средние флюктуации энергии достигают при некоторых обстоятельствах весьма значительной величины, например для 1 см^3 воды они соответствуют перемещению центра тяжести в вер-

тикальном направлении примерно на один миллиметр; однако, ввиду неточности калориметрических измерений, экспериментальное доказательство этих флюктуаций совершенно безнадежно.

§ 19. Лучше обстоит дело с флюктуациями скорости. Так как кинетическая энергия является квадратичной функцией импульсов, а эти последние входят в выражение для вероятности состояния равноправно с координатами, то отсюда легко видеть, так же как в § 8, что для скорости изменения каждой координаты справедлив закон ошибок, и что их средняя кинетическая энергия равна

$$\frac{1}{2} M \bar{v}^2 = \frac{1}{2} \frac{H\theta}{N}.$$

Это не что иное, как максвелловский закон распределения скоростей молекул и закон равномерного распределения энергии.

Путем непосредственного наблюдения нельзя, конечно, измерять скорость, хотя, например в случае микроскопически малых частиц их величина и была бы вполне подходящей, так как она непрерывно изменяет свое направление, и мы наблюдаем только геометрическую сумму многочисленных чрезвычайно коротких средних длин пробега в виде „брауновского движения“. Однако косвенным путем можно пожалуй проверить распределение скоростей молекул очень разреженного освещенного газа, так как благодаря явлению Допплера оно должно найти точное отображение в распределении интенсивности вблизи любой спектральной линии.

Как известно, Майкельсон производил уже измерения ширины спектральных линий, которые в некоторых случаях очень хорошо совпали с теоретически ожидаемыми значениями. Однако блестящим под-

тверждением максвелловского закона скоростей следует признать пожалуй недавно появившуюся очень интересную работу Бюиссона и Фабри.¹ Этой работой путем измерений в спектрах гелия, неона и криптона показано, что ширина спектральных линий, поделенная на их длину волны, действительно пропорциональна скорости молекул, т. е. пропорциональна корню квадратному из абсолютной температуры, поделенному на молекулярный вес газа, и что абсолютные значения точно также полностью совпадают с теорией. Среди всех спектральных линий, изученных вообще до сих пор, линии криптона, возбужденные при температуре жидкого воздуха, обладают наибольшей способностью к интерференции.

III.

§ 20. Я должен извиниться перед вами за то, что утомил вас таким количеством разнообразных экспериментальных подробностей. Я делал это преднамеренно, ибо моей задачей является показать, что эти „автоматические отклонения от состояния идеального термодинамического равновесия“ вовсе не являются плодом досужей фантазии спекулятивных теоретиков, а что мы имеем перед собою физически реальные явления, имеющие для микрофизики основное значение, но во многих случаях играющие роль также и в области обычной макрофизики.

Возвратимся однако к принципиальному вопросу: как же обстоит дело со вторым началом термодина-

мики? В обычном понимании Клаузиуса и Томсона оно очевидно неверно, так как мы видим, что небольшие тела, вследствие наличия в них тепла, сами собою приходят в движение, что они производят работу против силы тяжести и магнитной силы, что сами собою появляются различия в плотности и концентрации и т. д., и величина этих флуктуаций, так же как величина молекулярных скоростей, совершенно неограничена. Спрашивается, возможно ли принципиально каким-нибудь усовершенствованным способом построить перпетуум мобиле второго рода?

На первый взгляд кажется, что это легко осуществимо, и некоторые авторы (Липпман, Сведберг, Оствальд, Рихарц)¹ склонны думать, что здесь имеется полное противоречие со вторым началом термодинамики. Нам ведь вовсе не нужно пользоваться максвелловскими демонами, ибо вместо них мы можем воспользоваться автоматическим приспособлением, так как заметные флуктуации и явления движения появляются уже в областях пространства, легко наблюдаемых под микроскопом (или даже невооруженным глазом). Мы можем например в перегородке сосуда сделать отверстие микроскопически малых размеров и снабдить его односторонне действующим клапаном или венцом тонких упругих волосков (ресницы), которые позволяли бы переходить частицам эмульсии через отверстие только с одной стороны. Такого рода приспособление автоматически установило бы длительную разницу давлений, и таким образом мы имели бы источник полезной энергии за счет теплоты

¹ H. Buisson et Ch. Fabry, Journ. d. Phys. 2, 442, 1912; интересные работы Ричардсона об излучении электронов нагретыми телами также представляют экспериментальное доказательство максвелловского закона распределения, но уже косвенного характера.

¹ G. Lippmann, Rapp. du Congr. Int. d. Phys. Paris 1900; 1, 516; Th. Svedberg, Zeitschr. f. phys. Chem. 59, 451, 1907; W. Ostwald, Zeitschr. f. phys. Chem. 57, 383, 1906; F. Richarz, Sitzungsber. Ges. Naturw. Marburg, 188, 1907.

окружающей среды. Теоретически еще проще и нагляднее выглядит пример с крутильной нитью. Приделаем вместо зеркальца внизу зубчатое колесо со щеколдой (с принудительным управлением), допускающей вращение только в одну сторону. Благодаря постоянным флюктуациям зубчатое колесо будет вращаться и нить будет закручиваться; это закручивание может быть использовано в точке подвеса в виде полезной работы. Такое приспособление было бы аналогично банку, систематически исправляющему законы случая. Трудности технического выполнения не вызывают здесь никаких возражений, если это только принципиально возможно.

§ 21. Несмотря на все это, я не думаю однако, чтобы таким путем мы смогли получить перпетуум мобиле, в течение длительного времени совершающий полезную работу. Как раз в устройстве односторонне действующего клапана или щеколды для зубчатого колеса лежит принципиальная невозможность, поскольку справедливы рассуждения статистической механики. При обычных обстоятельствах эти приспособления действуют именно благодаря тому, что они должны пребывать в положении равновесия, соответствующем минимуму потенциальной энергии. Поскольку однако речь идет о молекулярных флюктуациях, наряду с минимальным положением возможны и все другие положения, причем они распределяются соответственно величине полной работы¹. Клапан

¹ Проще всего иллюстрировать это при помощи графического изображения, обозначая при этом угол поворота зубчатого колеса через x , перемещение щеколды через y и полную произведенную работу через z . В случае щеколды с принудительным управлением (легко осуществляемым при помощи волнообразного паза) получаются волнообразные или зигзагообразные кривые, рас-

имеет свою собственную тенденцию к флюктуациям; или его упругость настолько велика, что он вообще почти не поднимается, или она настолько мала, что он непрерывно колеблется в ту и другую сторону, оставаясь поэтому пассивным. Следовательно, перпетуум мобиле было бы возможно только в том случае, если бы можно было построить клапан совершенно другого рода, без молекулярных флюктуаций, но в настоящее время у нас нет для этого никакой возможности.

§ 22. Подобные же рассуждения справедливы и в том случае, когда хотят построить перпетуум мобиле, действующий не непосредственно (Липпман, Сведберг), например в таком роде, чтобы внутри системы, вначале обладающей повсюду одинаковой температурой, сами собою без затраты внешней работы получались бы разности температур. Представим себе, например, воздушный конденсатор, заряженный электричеством. Вследствие непрерывных флюктуаций плотности воздуха и связанной с ней диэлектрической постоянной, емкость подвергается непрерывным изменениям. Поэтому можно было бы думать, что появятся переменные токи, которые должны были бы нагревать проволоку, соединяющую конденсатор с землей; это нагревание должно было бы происходить косвенным образом за счет теплового движения газообразного изолирующего слоя. В действительности однако и без того во всех случаях сами собою возникают флюктуации потенциала в молекулярном электрическом

пространяющиеся в обе стороны от центра, в случае же обыкновенной, ограниченной с одной стороны щеколды, получается поверхность. В таком случае плотности точек состояния соответственно на кривой или на поверхности является функцией только от z (согласно формуле 4).

проводнике¹, в согласии с формулой (4). (См. также § 13.) С таким же успехом можно было бы сделать обратное заключение, т. е. что эти флуктуации потенциала должны вызывать переменную электрострикцию и механическое движение промежуточной среды и благодаря этому нагреванию последней за счет теплоты металлического проводника; и точно также было бы ошибочным, если бы мы захотели нагреть некоторую часть жидкости трением, т. е. перенося брауновское молекулярное движение взвешенных частиц на жидкость при помощи соединительных нитей.

Таким образом в силу наших современных познаний, несмотря на эти флуктуации, невозможно повидимому при помощи каких бы то ни было приспособлений вызвать длительное накопление теплоты в среде, находящейся в равновесии. Конструкция такого перпетуум мобиле, дающего работу в течение продолжительного промежутка времени, невозможна в настоящее время не в силу технических трудностей, а повидимому вследствие принципиальных обстоятельств.

§ 23. Эти краткие рассуждения должны, естественно, послужить только к тому, чтобы сделать наше утверждение физически правдоподобным, настоящее же доказательство может быть проведено лишь при помощи статистической механики. Правда, последняя в настоящее время имеет еще некоторые пробелы², как это например очень удачно подчерк-

¹ Впрочем такие электрические системы излучают кроме того, конечно, некоторое количество энергии во внешнее пространство, и уже Эйштейн заметил по этому поводу, что формула излучения Рэлея связана с брауновским движением электрических зарядов.

² В настоящее время было бы пожалуй желательным возместить эти пробелы „статистической электродинамикой“. Главная задача здесь состоит в последовательном

нул Эренфест в своей обзорной статье в энциклопедии математических наук, однако сила ее доводов приобретает пожалуй в глазах современных физиков существенное подкрепление в обсуждаемых ныне явлениях.

Резюмируем теперь кратко все сказанное. Молекулярные явления флуктуаций не дают в настоящее время никакого основания для того, чтобы полностью опровергать второе начало термодинамики, как многие другие догматические положения физики. Они лишь вынуждают нас к смягченной формулировке, если мы претендуем на универсальное значение законов термодинамики. Достаточно пожалуй казалось бы совершенно ничтожное изменение формулировки; мы скажем: „нельзя осуществить никакого автоматического приспособления, которое продолжительное время производило бы полезную работу за счет теплоты более низкой температуры“. Достаточно даже краткая формулировка: „невозможность перпетуум мобиле второго рода“; в этом случае трудность переносится только на разъяснение последнего понятия.

В самом деле, работа за счет теплоты более низкой температуры вообще может быть получена, теплота сама собою может переходить от более низкой температуры к более высокой, и кажущиеся необратимые процессы в действительности являются обратимыми.¹ Для этого не нужно никакого специального приспособления, необходимо только ждать, пока это появится само собою в силу законов случая,

включении квантовой теории и рассмотренных Нернстом явлений в прежнюю теоретическую систему.

¹ Например при брауновском движении непрерывно возникает теплота благодаря трению и наоборот движение с трением благодаря теплоте.

т. е. пока наступит сравнительно большое отклонение от нормального состояния. Любое состояние, как бы оно ни было „невероятным“, с течением времени будет достигнуто, и будет получено любое значение работы A за счет скружающей теплоты. При этом только, в случае, когда мы сильно выходим из области средней флюктуации, время T , в среднем необходимое для этого, настолько сильно возрастает, что, предел отношения $\frac{A}{T}$ равен нулю, т. е.

$$\lim_{\infty} \frac{A}{T} = 0. \quad (14)$$

Точно также при честной азартной игре можно выиграть любую желаемую сумму, если только игра будет продолжаться произвольно долго, т. е. если имеется в распоряжении достаточно времени и капитала для того, чтобы не быть вынужденным преждевременно окончить игру. Однако, несмотря на это такая игра не может образовать длительного источника заработка, так как время, необходимое по предположению для выигрыша некоторой суммы, возрастает с величиной последней в квадратичном отношении¹.

¹ Согласно теории вероятностей, вероятность того, что из N бросков, благоприятных будет на m больше, чем неблагоприятных (или наоборот), выражается формулой:

$$W(m) = \frac{N!}{\left(\frac{N-m}{2}\right)! \left(\frac{N+m}{2}\right)!} \left(\frac{1}{2}\right)^N,$$

что для больших чисел переходит в $W(m) = \sqrt{\frac{2}{N\pi}} e^{-\frac{m^2}{2N}}$.

Средний квадрат благоприятного или неблагоприятного избытка будет: $m^2 = N$.

М. СМОЛУХОВСКИЙ.

ГРАНИЦЫ ПРИМЕНИМОСТИ ВТОРОГО НАЧАЛА ТЕОРИИ ТЕПЛОТЫ¹.

Доклад в Гёттингене в 1913 г. ⁽¹⁵⁾

Если второе начало выражается в одной из своих обычных форм, как например „теплота не может сама собою переходить от более холодного тела к более нагретому“, или „круговой процесс, при котором совершалась бы работа за счет теплоты более низкой температуры, невозможен“, или „энтропия замкнутой системы с течением времени может только возрастать“, то здесь несомненно имеется противоречие с атомистически-кинетической теорией, требующей принципиальной обратимости всех процессов. Больцман, как известно, пытался все же доказать, что по кинетической теории процессы должны были бы вообще протекать в согласии с термодинамикой, и что ожидаемые теоретически исключения из этого, благодаря своей ничтожной вероятности, были бы вообще незаметны; с другой же стороны феноменологи отвергают абсолютную правильность кинетической теории.

В настоящее время уже доказано, что в действительности существует целый ряд микроявлений,

¹ M. v. Smoluchowski Phys. ZS. 14, 261—262, 1913.

экспериментально легко наблюдаемых (как например брауновское молекулярное движение, явления опалесценции, автоматические флуктуации концентрации в эмульсиях), основанных как раз на том, что истинное состояние заметно отклоняется от термодинамически ожидаемого „нормального равновесия“. Таким образом абсолютное значение законов термодинамики опровергается опытом и точка зрения догматической термодинамики становится неосновательной. Насколько все-таки эту последнюю следует считать приближенно справедливой, можно судить в настоящее время лишь с точки зрения статистической механики Максвелла — Больцмана — Гиббса, получившей в вышеуказанных явлениях осязаемое подтверждение, а частично и дальнейшее развитие.

Назовем совокупность координат и моментов всех молекул рассматриваемой системы „микросостоянием“ молекулярной системы. В таком случае для возможности применения статистической механики существенно то условие, что рассматриваемая система с течением времени сколь угодно близко подходит к любому микросостоянию (кинематически возможному и совместимому с принципом энергии). Из этого следует, во-первых, теорема Пуанкаре, заключающаяся в том, что микросостояние в известном смысле квазипериодично, т. е., что всегда существует конечный промежуток времени, по истечении которого состояние подходит сколь угодно близко к начальному. Продолжительность этого цикла Пуанкаре — Цермело определяется, естественно, только величиною области совпадения; вычисления Больцмана, хотя и не вполне строгие, во всяком случае показали, что уже для одного кубического сантиметра газа получается при этом колоссальный промежуток времени. Случай, когда имеется точное совпадение,

т. е. когда движение строго периодически, образуют особые исключения; которые обнаруживают поведение, уклоняющееся от законов статистической механики, так как они не удовлетворяют упомянутому выше условию.

Во-вторых, отсюда следует, как известно, если воспользоваться теоремой Лиувилля, что все микросостояния, рассматриваемые в течение очень больших промежутков времени, равновероятны.

Напротив, для экспериментально наблюдаемых макросостояний имеет место нечто совершенно другое. Макронаблюдателю два состояния кажутся одинаковыми, если только в мельчайших, физически различных, областях состояния находится одинаковое число молекул, совершенно независимо от их индивидуальности. Следовательно, в течение одного такого цикла Пуанкаре наблюдаемые макросостояния приблизительно повторяются вообще большое число раз, но с неодинаковой частотой, а именно гораздо чаще наблюдаются состояния, близкие к обладающему наибольшим числом благоприятных перестановок (т. е. к идеальному максимуму энтропии), соответствующему термодинамическому „нормальному состоянию“. Среднее отклонение координаты, определяющей состояние от этого нормального состояния, вычисляется при помощи простых формул; соответствующая этому отклонению работа равна (в обычном случае устойчивого нормального положения) половине средней кинетической энергии молекул. ⁽¹⁸⁾

Однако с течением времени происходят также и большие, и даже произвольно большие, отклонения от нормального состояния, которым соответствуют аномально малые значения энтропии, и именно в течение одного цикла Пуанкаре каждое такое

состояние одинаково часто проходит как через стадию возрастающей, так и через стадию убывающей энтропии; таким образом все эти процессы обратимы, или лучше сказать: возвратимы, они могут протекать и в обратном направлении.

В небольшом масштабе это можно наблюдать непосредственно на опыте, проще всего если следить например, как автоматически изменяется число взвешенных частиц, находящихся в заданном объеме эмульсии. Подобного рода опыт, произведенный например Сведбергом, можно рассматривать прямо как демонстрацию обратимости процессов диффузии. То обстоятельство, что при процессах диффузии, трения и теплопроводности наблюдается обычно только необратимое поведение, происходит вследствие того, что в макроскопической практике как правило исходят из начальных состояний, которые отклоняются от нормального состояния далеко за значение средних флуктуаций, т. е. чрезвычайно невероятно в смысле атомистической теории; поэтому в большинстве случаев они возвращаются к своим первоначальным значениям лишь по прошествии чрезвычайно большого промежутка времени, и практически это почти никогда не наблюдается.

Через каждое такое „аномальное“ состояние кривые состояния проходят по всевозможным направлениям, однако плотность семейства этих кривых очень сильно убывает с возрастанием отклонения, так что уже спустя очень короткий положительный или отрицательный промежуток времени с большой вероятностью можно ожидать возрастание энтропии. Это среднее вероятное поведение описывается дифференциальными уравнениями феноменологических теорий диффузии, трения и теплопроводности. Естественно, при таких, кажущихся необратимыми,

процессах происходят случайные молекулярные отклонения от нормальных феноменологических законов, которые однако до сих пор менее исследованы и менее замечательны, чем описанные выше отклонения от нормального состояния равновесия.

Если речь заходит об абсолютном значении отклонения от нормального состояния, то эти теории применимы вообще только к состояниям, далеко выходящим за пределы области среднего отклонения. Для состояний, лежащих внутри этой области, может получиться вообще изменение даже в знаке (соответственно убыванию энтропии).

Таким образом статистическая механика приводит в общем к результату, что энтропия может как возрастать, так и убывать, т. е. что теплота сама собою может переходить от более холодного тела к более нагретому — может быть даже всю солнечную теплоту следует рассматривать лишь как само собою появившееся скопление теплоты внутри системы, находящейся в состоянии равновесия, — однако, если выйти за область средних флуктуаций, то вероятность такого скопления уменьшается несравненно быстрее, чем его величина. Но так как вероятность соответствует „среднему по времени“, то законы обычной термодинамики сохраняют свое значение в несколько видоизмененной, ограниченной формулировке, например „теплота не может в течение продолжительного времени сама собою переходить от более холодного тела к более нагретому“ или „нельзя построить автоматически действующую машину, потребляющую теплоту более низкой температуры, которая в течение продолжительного времени представляла бы источник полезной работы конечной мощности“. Такая формулировка достаточна также для обычных применений в соответственно ограниченном виде.

Можно также путем непосредственного рассмотрения сделать правдоподобным, что эти флуктуации действительно нельзя использовать для устройства продолжительно действующего перпетуум мобиле второго рода ни с помощью механического клапана, ни например с помощью автоматического, оптического или электрического, выключательного приспособления. Насколько позволяют судить наши современные знания, для этого был бы необходим „демон“, который, во-первых, без всякой помощи чувств в любой момент знал бы, в каком микросостоянии находится данная молекулярная система и, следовательно, как она будет двигаться дальше, и во-вторых, он должен так управлять молекулярными процессами, чтобы, не совершая работы, произвольно часто приводить их в действие и останавливать. Живое существо молекулярного строения не удовлетворяет ни тому, ни другому условию.

Можно было бы думать, что для осуществления перпетуум мобиле продолжительно действующей мощности, достаточно наблюдать макроскопическое состояние равновесного молекулярного процесса, прерывая его каждый раз, когда случайно само собою появляется определенное отклонение энергии в одну сторону, и повторяя такую игру через правильные промежутки времени. Но это основывается повидимому на неправильном заключении, так же как и в аналогичном случае азартной игры. В самом деле, легко показать в последнем случае, что для получения определенного, заданного наперед выигрыша, среднее необходимое для этого число очков не стремится к конечному предельному значению.

М. СМОЛУХОВСКИЙ.

НЕСКОЛЬКО ПРИМЕРОВ БРАУНОВСКОГО МОЛЕКУЛЯРНОГО ДВИЖЕНИЯ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ВНЕШНИХ СИЛ¹.

§ 1. Теория брауновского молекулярного движения, которую развивали до сих пор различными путями, но с одинаковыми результатами, Эйнштейн, Смолуховский и др. [21], рассматривала простейший возможный случай, когда на частицы, совершающие брауновское движение, не действуют никакие иные внешние силы, кроме молекулярных импульсов окружающей среды. Поэтому, строго говоря, эта теория применима только тогда, когда частицы взвешены в совершенно неограниченной жидкой или газообразной среде, имеющей ту же плотность, что и частицы.

В последующем, напротив, будет рассмотрено несколько сравнительно простых случаев, в которых учитывается влияние внешних сил, действующих на частицы. При этом окажется, что мы таким образом приходим к интересным иллюстрациям некоторых основных положений статистической механики.

¹ M. v. Smoluchowski, Bull. intern. de l'Ac. de Sciences de Cracovie, (A) 418—434, 1913.

Напомним прежде всего кратко некоторые основные пункты обычной теории, на которые в дальнейшем мы будем ссылаться. Вероятность того, что частица, выходящая из точки x_0 , достигнет к концу промежутка времени t положения между x и $x + dx$, определяется формулой:

$$W(x) dx = \frac{1}{2\sqrt{\pi Dt}} e^{-(x-x_0)^2/4Dt} dx, \quad (1)$$

где D означает „коэффициент диффузии“ частиц, значение которого связано с „подвижностью“ γ при помощи соотношения:¹

$$D = \frac{H\theta}{N} \gamma. \quad (2)$$

При этом под подвижностью понимается обратное значение коэффициента трения, т. е. в случае шаровых частиц в вязкой жидкости: [13]

$$\gamma = \frac{1}{6\pi\eta a}.$$

Из формулы (1) получается выражение для среднего квадрата перемещения за время t в направлении X :

$$(x - x_0)^2 = 2Dt = \frac{H\theta}{N} \frac{t}{3\pi\eta a}. \quad (3)$$

¹ Относительно численных коэффициентов этих формул см. замечание в § 5 моей работы: Phys. ZS. 18, 1069, 1912; там же имеются указания литературы (см. здесь стр. 172). [23]

Это та формула, которая была так точно подтверждена измерениями Сведберга, Перрена, Дабровского, Шодезэга, Цангера, Зеддига и др. [23]

§ 2. Рассмотрим теперь случай, когда частица находится вблизи неограниченной плоской стенки, оказывающей при достаточном приближении к ней сильное отталкивающее действие. Этот случай соответствует поведению стеклянной стенки относительно водной эмульсии гуммигута, тогда как в других эмульсиях стеклянные стенки ведут себя большей частью так, как если бы они были клейкими, т. е. частицы, ударившись о такую стенку, прилипают к ней. [24]

В случае такой отражающей стенки можно очевидно воспользоваться известным методом зеркального изображения. Вероятность того, что частица, находящаяся в момент $t=0$ на расстоянии x_0 от стенки, к концу промежутка времени t будет находиться между x и $x + dx$, определяется формулой

$$W(x) dx = \frac{1}{2\sqrt{\pi Dt}} \left[e^{-(x-x_0)^2/4Dt} + e^{-(x+x_0)^2/4Dt} \right] dx. \quad (4)$$

В самом деле, это соответствует наложению брауновского движения двух частиц, одна из которых выходит из точки x_0 , а другая из точки, представляющей точное зеркальное изображение первой относительно стенки, в предположении, что разделяющей стенки не существует. Но так как при $x=0$ переход слева направо столь же вероятен, как и переход в противоположном направлении, то присутствие стенки не меняет распределения, и в результате получается решение задачи.

Среднее перемещение за время t составляет отсюда:

$$\overline{(x-x_0)} = \frac{x_0}{c\sqrt{\pi}} e^{-c^2} - \frac{2x_0}{\sqrt{\pi}} \int_c^\infty e^{-x^2} dx,$$

где для краткости положено

$$\frac{x_0}{2\sqrt{Dt}} = c.$$

Таким образом видно, что среднее перемещение в предельном случае больших времен t растет согласно формуле:

$$\lim \overline{(x-x_0)} = 2\sqrt{\frac{Dt}{\pi}},$$

тогда как в случае обычного брауновского движения оно остается, естественно, равным нулю, так как в этом случае положительные и отрицательные перемещения одинаково вероятны. Напротив, средний квадрат перемещения $\overline{(x-x_0)^2}$ в предельном случае очень больших времен имеет такую же величину, как если бы отражающей стенки не было. [25]

§ 3. Перейдем теперь к рассмотрению случая, легко осуществимого на опыте, когда среда, в которой происходит брауновское движение, ограничена двумя параллельными отражающими стенками. При этом условии, что стенки препятствуют переходу частиц, выполняется посредством наложения двух бесконечных рядов зеркальных изображений. Обозначим начальные расстояния частицы от обеих стенок через a и b , т. е. расстояние между последними равно $a+b$; в таком случае вероятность перемещения

$$x - x_0 = s$$

определяется формулой [26]

$$W(z) dz = \frac{1}{2\sqrt{\pi Dt}} \left\{ e^{-z^2/4Dt} + \sum_{n=1}^{\infty} \left[e^{-[2n(a+b)+z]^2/4Dt} + e^{-[2n(a+b)-z]^2/4Dt} + e^{-[2n(a+b)-2b+z]^2/4Dt} + e^{-[2n(a+b)-2a-z]^2/4Dt} \right] \right\} \quad (5)$$

Действительно, можно проверить, интегрируя это выражение в соответствующих пределах, что

$$\int_{-a}^{+b} W(z) dz = 1.$$

Легко также видеть, что эта формула в предельном случае $\lim t = 0$ переходит в обычную формулу (1). В противоположном же предельном случае:

$$\lim t = \infty$$

предыдущую сумму можно заменить интегралом, и тогда мы приходим к формуле: [27]

$$\lim W(z) dz = \frac{dz}{a+b} \quad (6)$$

Это означает, что по истечении продолжительного времени влияние начального положения исчезает, и все положения между параллельными стенками делаются одинаково вероятными, что, исходя из природы брауновского движения, следовало ожидать заранее. В таком случае для среднего перемещения получается значение

$$\bar{x} = \frac{b-a}{2}$$

и для среднего квадрата перемещения

$$\bar{x}^2 = \frac{1}{3} \frac{a^3 + b^3}{a + b}.$$

При этом, естественно, движение в направлениях Y , Z , касательных к стенкам, протекает в точности по неизменной формуле (1). Это справедливо однако лишь в том случае, когда величина частиц исчезающе мала по сравнению с расстояниями a , b от стенок; в противном же случае в формуле Стокса появляются еще поправочные члены¹, сильно усложняющие расчет и вызывающие очевидно некоторое замедление брауновского движения вблизи стенок как в нормальном, так и в тангенциальных направлениях.

§ 4. Общий характер обоих только что рассмотренных случаев можно было бы заранее предвидеть, так как брауновское движение представляет так сказать микроскопическое расчленение процесса диффузии, и теория диффузии указывает также и путь к теоретическому исследованию предыдущих случаев. С теоретической точки зрения большой интерес представляют некоторые случаи непрерывного внешнего силового поля.

Конечно, простейший случай — постоянной силы — дает мало нового. В самом деле, легко можно предвидеть, что такая сила вызовет только равномерное перемещение среднего положения частицы. [28]

¹ См. Н. А. Lorentz, Abhandlungen u. theor. Phys. I, 23, 1906; J. Stock, Bull. Acad. Cracovie 18, 1911; M. v. Smoluchowski, Proc. Intern. Congress of Math. I, 192, Cambridge, 1912.

Учитывая например кажущийся вес частицы P , можно получить вместо формулы (1)

$$W(x) dx = \frac{1}{2\sqrt{\pi Dt}} e^{-(x-x_0 + \gamma Pt)/4Dt} dx. \quad (7)$$

При этом, так же как в § 1, γ означает скорость, которую приобрела бы частица под влиянием постоянной силы, равной единице, и сопротивления трения, и кроме того предполагается, что сила P направлена к нулевому положению.

Заметим попутно, что для среднего перемещения частицы в (неограниченном) поле силы тяжести это приводит к формуле:

$$(x-x_0)^2 = 2Dt + (\gamma Pt)^2, \quad (8)$$

что следовало ожидать заранее на основании принципа наложения. [29] В этом случае для достаточно коротких времен обычные формулы (1), (2) также приближенно справедливы.

§ 5. Предположим теперь, что речь идет о частице, на которую действует упругая сила, пропорциональная отклонению x и стремящаяся вернуть частицу в исходное положение; оказывается, что этот случай, отличающийся сравнительной простотой вычислений, обнаруживает все же некоторые новые характерные черты.

Этот случай также легко можно осуществить на опыте, если только под величиной x понимать не длину, а угол вращения, и соответственно этому рассматривать вращательное брауновское молекулярное движение. В другом месте я уже указал по этому поводу, что вращательные молекулярные колебания очень малого зеркала, подвешенного на крутильной нити, при некоторых обстоятельствах могут дости-

гать измеримых величин¹. [80] При этом появляется упругая сила только что упомянутого типа.

Выведем прежде всего общее функциональное уравнение, определяющее изменение во времени распределения вероятностей, которое мы положим в основу дальнейшего рассуждения. Обозначим через $W(x, x_0)_t dx$ вероятность того, что частица, вышедшая первоначально из точки x_0 , к концу промежутка времени t будет занимать положение

$$x \dots x + dx.$$

Такая частица в момент Θ должна занять какое-нибудь (то же самое или отличное) положение

$$a \dots a + da.$$

Движения в течение промежутков времени Θ и $t - \Theta$ совершенно независимы друг от друга². Следовательно, $W(x, x_0)_t$ составляется из суммы вероятностей для любого среднего положения a , каждая из которых представляет произведение двух вероятностей: одна соответствует перемещению частицы из x_0 в a за время Θ , а другая перемещению из a в x за время $(t - \Theta)$. Таким образом для случая произвольного силового поля должно быть вообще справедливо уравнение

$$W(x, x_0)_t dx = dx \int_{-\infty}^{+\infty} W(a, x_0)_\Theta W(x, a)_{t-\Theta} da. \quad (9)$$

¹ М. v. Smoluchowski, Phys. Zeitschr. 13, 1069, 1912, в частности §§ 16, 17 (см. здесь, стр. 189).

² Это вытекает из основного предположения о „случайности“ импульсов брауновского движения.

§ 6. Для того, чтобы применить теперь это уравнение к нашему случаю, обратимся к предыдущему примеру, заменив в нем вес P на упругую силу

$$X = -\alpha x.$$

В таком случае распределение частиц, выходящих в момент $t = 0$ из точки x_0 , через достаточно короткий промежуток времени τ приближенно выражается формулой, аналогичной (7):

$$W(x, x_0)_\tau dx = \frac{1}{2\sqrt{\pi D \tau}} e^{-(x - x_0 + \alpha \gamma x_0 \tau)^2 / 4 D \tau} dx.$$

В самом деле, поправочный член $\alpha \gamma x_0 \tau$ соответствует именно силе, имеющей повсюду одинаковое значение, соответствующее точке x_0 ; однако проистекающая отсюда ошибка, естественно, тем меньше, чем короче мы выберем τ , так как и частицы при этом тем меньше отклонятся от x_0 .

Таким образом для достаточно коротких τ мы принимаем, положив краткости $\alpha \gamma = \beta$,

$$W(x, x_0)_\tau = \frac{1}{2\sqrt{\pi D \tau}} e^{-[x - x_0 (1 - \beta \tau)]^2 / 4 D \tau}.$$

Отсюда, применив формулу (9), мы приходим к распределению в момент времени 2τ : [81]

$$\begin{aligned} W(x, x_0)_{2\tau} &= \\ &= \frac{1}{4\pi D \tau} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-[x - x_0 (1 - \beta \tau)]^2 + [x - a (1 - \beta \tau)]^2 / 4 D \tau} da = \\ &= \frac{1}{2\sqrt{\pi D \tau} \sqrt{1 + (1 - \beta \tau)^2}} e^{-[x - x_0 (1 - \beta \tau)]^2 / 4 D \tau [1 + (1 - \beta \tau)^2]} \end{aligned}$$

Поступая таким же образом дальше, получаем вообще выражение для распределения в момент $t = n\tau$:

$$W(x, x_0)_{n\tau} = \frac{1}{2\sqrt{\pi D\tau} \sqrt{1 + (1-\beta\tau)^2 + \dots + (1-\beta\tau)^{2(n-1)}}} \times \\ \times e^{-[x - x_0(1-\beta\tau)^n]^2 / 4D\tau[1 + (1-\beta\tau)^2 + \dots + (1-\beta\tau)^{2(n-1)}]}.$$

Переход к пределу

$$n\tau = t, \quad \lim \tau = 0,$$

дает нам искомую формулу в окончательном виде: [32]

$$W(x, x_0) dx = \\ = \sqrt{\frac{\beta}{2\pi D(1 - e^{-2\beta t})}} e^{-\beta[x - x_0 e^{-\beta t}]^2 / 2D[1 - e^{-2\beta t}]} dx. \quad (10)$$

§ 7. Из этой формулы путем соответствующего интегрирования получаем далее среднее отклонение от положения равновесия в момент t :

$$\bar{x} = x_0 e^{-\beta t}; \quad (11)$$

среднее абсолютное значение этого отклонения: [33]

$$|\bar{x}| = \sqrt{\frac{2D(1 - e^{-2\beta t})}{\beta\pi}} \quad (12)$$

и средний квадрат отклонения:

$$\bar{x}^2 = \frac{D}{\beta} [1 - e^{-2\beta t}] + x_0^2 e^{-2\beta t}. \quad (13)$$

Легко видеть, конечно, что движение (10) для коротких промежутков времени действительно тождественно с обычным броуновским движением (1). Однако с течением времени действие упругой силы сказывается в том, что последняя приближает среднее

положение частиц к равновесному положению $x = 0$ и вместе с тем видоизменяет характер распределения так, что влияние начального положения x_0 постепенно исчезает.

По истечении большого по сравнению с $\frac{1}{\beta}$ промежутка времени устанавливается стационарное распределение:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} W(x, x_0) = W(x) = \sqrt{\frac{\beta}{2\pi D}} e^{-\beta x^2 / 2D}, \quad (14)$$

зависящее очевидно только от отношения $\frac{\beta}{D}$; по это последнее [см. (2) и § 6] тождественно с:

$$\frac{\beta}{D} = \alpha \frac{N}{H\Theta};$$

поэтому в показателе предыдущего выражения со-
держится работа $\frac{1}{2} \alpha x^2$, производимая против упругой

силы при перемещении из нулевого положения в положение x . Этот частный случай сводится к известному уже с другой стороны результату статистической механики, согласно которому флуктуации молекулярной системы около положения равновесия в течение крайне большого промежутка времени распределяются по формуле

$$W(\lambda) d\lambda = \alpha e^{-\frac{N}{H\Theta} A_\lambda} d\lambda, \quad (15)$$

где A_λ означает работу, соответствующую значению параметра λ . [34] Обозначим средний квадрат этих

флюктуаций через ξ^2 и назовем ξ „средней флюктуацией“:

$$\xi^2 = \lim_{t \rightarrow \infty} \overline{x^2} = \frac{D}{\beta} = \frac{H\Theta}{N} \cdot \frac{1}{\alpha}. \quad (16)$$

§ 8. Заметим попутно, что формулу (13) можно получить и непосредственно очень простым путем, воспользовавшись в нашем случае методом, примененным Ланжевеном¹ для вывода формулы (1). При этом поступают аналогично тому, как при выводе теоремы вириала. В самом деле, для каждой частицы справедливо уравнение движения вида

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} = X - \alpha x - \frac{1}{\gamma} \frac{dx}{dt}, \quad (17)$$

где X означает силу, происходящую от неправильных молекулярных толчков, а оба другие числа представляют соответственно упругую силу и сопротивление трению.

Умножая на x и интегрируя по времени, получаем

$$\frac{m}{2} \frac{d}{dt} (x^2) = -\frac{x^2}{2\gamma} + \int \left[xX - \alpha x^2 + m \left(\frac{dx}{dt} \right)^2 \right] dt + \text{const.}$$

Составляя подобные уравнения для каждой отдельной частицы, суммируя соответствующие члены и деля на число частиц, получаем таким образом уравнение для средних величин:

$$\frac{m}{2} \frac{d(\overline{x^2})}{dt} + \frac{\overline{x^2}}{2\gamma} + \alpha \int \overline{x^2} dt = k\Theta t + \text{const.}$$

¹ P. Langevin, Comptes Rendus 146, 530, 1908.

В самом деле, среднее значение члена

$$m \left(\frac{dx}{dt} \right)^2$$

должно быть равно удвоенному значению средней кинетической энергии $k\Theta$, приходящейся на одну степень свободы; [4] среднее же значение члена

$$\sum \int xX dt$$

по сравнению с остальными будет исчезающе малым, так как молекулярные толчки предполагаются независимыми от x и следовательно при любом x происходят в среднем одинаково часто как в положительном направлении, так и в отрицательном. [36]

Дифференциальное уравнение

$$\frac{m}{2} \frac{d^2 (\overline{x^2})}{dt^2} + \frac{1}{2\gamma} \frac{d(\overline{x^2})}{dt} + \alpha \overline{x^2} - k\Theta = 0 \quad (18)$$

имеет очевидно два частных интеграла вида

$$\overline{x^2} = \frac{k\Theta}{\alpha} + Ae^{vt}, \quad (19)$$

причем

$$v = -\frac{1}{2m\gamma} \left[1 \pm \sqrt{1 - 8m\alpha\gamma^2} \right].$$

Далее следует различать два известных случая в зависимости от величины коэффициента упругости α . Если

$$\alpha > \frac{1}{8m\gamma^2},$$

то это соответствует, как известно, периодическому колебанию, затухающему благодаря трению, и член

$\frac{k\Theta}{\alpha}$ в таком случае представляет поправку, происходящую от молекулярного движения. В случае аperiodического движения

$$\alpha \ll \frac{1}{8m\gamma^2},$$

который нас интересовал выше, получаются два приближенные значения

$$v_1 = -\frac{1}{m\gamma}, \quad v_2 = -2\alpha\gamma.$$

Подстановка численных значений, относящихся к брауновской частице, дает теперь для v_1 столь огромный порядок величины [36], что функция

$$A_1 e^{v_1 t}$$

представляет процесс движения, чрезвычайно быстро прекращающийся¹. Таким образом наблюдаемые на практике движения изображаются только при помощи второго решения v_2 . Поэтому, если подставить в (19) начальное отклонение x_0 :

$$x_0^2 = \frac{k\Theta}{\alpha} + A_2$$

и заметить, что

$$\frac{k\Theta}{\alpha} = \frac{D}{\beta}, \quad \alpha\gamma = \beta,$$

то это опять даст полученную уже ранее формулу (13), которая, естественно, одинаково хорошо изображает

¹ В самом деле, влияние начальной скорости исчезает чрезвычайно быстро, и остается лишь медленно исчезающее влияние начального отклонения, что связано с тем, что движения за промежутки времени τ , непосредственно следующие друг за другом, независимы друг от друга.

как распределение положений множества частиц, так и распределение вероятности отдельной частицы. [37]

Этот вывод интересен в том отношении, что он делает ясным постепенный переход к обыкновенным упругим колебаниям¹. К сожалению он неприменим к другого рода силам, в то время как метод, изложенный в § 6, по крайней мере принципиально, можно перенести и на другие случаи, при условии, конечно, преодоления больших математических трудностей.

§ 9. На уравнениях (10)–(14) удобно изучить некоторые характерные черты, имеющие общее значение для молекулярных явлений. Известно, согласно теории Больцмана, что вероятность состояния (т. е. относительная частота появления одного и того же события за весьма большой промежуток времени) связана с энтропией известным соотношением:

$$S = k \ln W.$$

Следовательно, отклонениям x частицы в нашем случае можно привести в соответствие определенные значения энтропии, а именно, согласно уравнению (14):

$$S = \text{const} - k \frac{\beta}{D} \frac{x^2}{2} = \text{const} - \frac{k}{2} \left(\frac{x}{\xi} \right)^2. \quad (20)$$

Разумеется, максимум энтропии соответствует равновесному положению $x = 0$.

Движение частиц, выходящих из точки x_0 , в первые моменты имеет чисто „брауновский“ характер, т. е. протекает в согласии с (1), и следовательно, частицы

¹ Правда, некоторые слабые пункты аргументации следовало бы осветить более подробно, в частности пренебрежение членом $\sum \int x X d\tau$.

движутся (приблизительно) с одинаковой вероятностью как в направлении возрастания энтропии, так и в направлении убывания ее. Этот закон справедлив также для любого более позднего момента времени, так как начало отсчета можно выбрать, конечно, произвольно.

Однако, если речь идет о более длительном наблюдении, то отношение начального отклонения x_0 к средней флуктуации ξ (16) становится решающим для дальнейшего хода движения. Если начальное состояние очень „аномально“, т. е. x_0 очень велико по сравнению со средней флуктуацией ξ , то уже за короткое время большее число частиц опускается ниже начального значения x_0 , иначе говоря, они движутся в направлении увеличения энтропии. В самом деле, величина промежутка времени Δt , по истечении которого ниже x_0 находится, скажем, в пять раз больше частиц, чем выше x_0 , определяется при помощи уравнения:

$$\int_{-\infty}^{x_0} W(x, x_0)_{\Delta t} dx = 5 \int_{x_0}^{\infty} W(x, x_0)_{\Delta t} dx. \quad (21)$$

Подстановка (10) дает для Δt выражение: [88]

$$\Delta t = \frac{1}{\beta} \ln \frac{1 + 2 \left(\frac{z\xi}{x_0} \right)^2}{1 - 2 \left(\frac{z\xi}{x_0} \right)^2},$$

где z означает просто численную величину, а именно число, удовлетворяющее уравнению

$$\frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-x^2} dx = \frac{2}{3},$$

что примерно дает: $z = 0,68$.

Следовательно, если речь идет о весьма аномальных начальных состояниях, то путем разложения в ряд логарифма находим приближенное значение

$$\Delta t = \frac{4}{\beta} \left(\frac{z\xi}{x_0} \right)^2 \quad (22)$$

которое показывает, как сильно уменьшается „время релаксации“ Δt с возрастанием отношения аномальности $\left(\frac{x_0}{\xi} \right)$.

Однако, если исходная точка лежит в пределах области средней флуктуации ξ , т. е. если

$$\frac{x_0}{\xi} < z\sqrt{2},$$

то уравнение (21) не имеет вовсе решения для Δt , ибо в этом случае нет какой-либо тенденции к возрастанию энтропии, а наоборот наступает в среднем убывание энтропии.

Из уравнения (13) непосредственно видно также, что средний квадрат отклонений частиц увеличивается со временем или уменьшается, смотря по тому, лежит ли исходная точка внутри или вне области средней флуктуации, и что она асимптотически приближается к значению ξ^2 .

§ 10. Итак ясно, что подобного рода процессы принимают необратимый характер в тем большей степени, чем более аномально исходное состояние. Сравнение уравнений (11) и (13) показывает также, что если x_0 очень велико по сравнению с ξ , то молекулярные флуктуации совершенно не имеют значения, и все частицы в таком случае движутся почти точно по обычной формуле трения

$$x = x_0 e^{-\gamma t}$$

Конечно, эта необратимость только кажущаяся, ибо мы видели, что в любой момент времени оба направления движения одинаково возможны, и что вероятность для достижения произвольного состояния, определяемая точно формулой (10), всегда в действительности содержит произвольную исходную точку, поэтому через достаточно большой промежуток времени начальное положение частицы будет также вновь достигнуто.

В другом месте¹, ссылаясь на формулы §§ 6, 7 (приведенные там без доказательства), я показал, как можно достигнуть даже некоторой оценки „времени возврата“ для очень ненормального состояния. Для порядка этой величины я нашел выражение [39]

$$T = \frac{\sqrt{2\pi}}{\beta} \cdot \frac{1}{x_0} e^{\frac{1}{2} \left(\frac{x_0}{\beta} \right)^2}, \quad (23)$$

колоссальное возрастание которого с увеличением аномальности делает понятным, почему на практике никогда не наблюдается возврата очень аномальных состояний.

§ 11. Принципиальная обратимость всех таких процессов явствует также из того обстоятельства, что та же формула (10) без перемены знака действительна также и для обратной последовательности времени, выражая собою вероятность² того, что частица, занимающая в некоторый момент времени положение x_0 , к концу промежутка t попадает в область $x \dots x + dx$.

¹ Смотри здесь, стр. 199.

В качестве вероятности мы можем при этом принять процентное отношение числа благоприятных случаев, которое устанавливается на протяжении чрезвычайно большого периода протекания процесса, не нарушаемого каким-либо внешним воздействием.

Это непосредственно следует уже из рассмотрения статистического равновесия процесса движения, характеризующего стационарное состояние. Но это специально можно истолковать также следующим образом:

Вероятность того, что частица такой системы, долгое время предоставленной самой себе, находится в области

$$x_0 \dots x_0 + dx_0,$$

составляет по аналогии с (14):

$$W(x_0) dx_0 = \sqrt{\frac{\beta}{2\pi D}} e^{-\frac{1}{2} \frac{x_0^2}{D}} dx_0.$$

Следовательно, произведение этого выражения на (10), т. е.

$$W(x_0) W(x, x_0) dx dx_0 =$$

$$= \frac{\beta}{2\pi D} \sqrt{\frac{\beta}{1 - e^{-2\beta t}}} e^{-\frac{\beta}{2D} \frac{x^2 - 2xx_0 e^{-\beta t} + x_0^2}{1 - e^{-2\beta t}}} dx dx_0 \quad (24)$$

означает вероятность того, что частица находилась первоначально в области

$$x_0 \dots x_0 + dx_0,$$

а по истечении промежутка времени t оказалась в области

$$x \dots x + dx,$$

или, что то же самое, что первоначально она находилась в x , а в более ранний момент времени — t находилась в x_0 .

Таким образом, если разделить это выражение на (14), то получим

$$\sqrt{\frac{\beta}{2\pi D [1 - e^{-2\beta t}]}} e^{-\frac{\beta}{2D} \frac{[x_0 - x e^{-\beta t}]^2}{[1 - e^{-2\beta t}]}} dx_0,$$

вероятность того, что частица, находящаяся в x , за время t до этого находилась в

$$x_0 \dots x_0 + dx_0.$$

Переставляя теперь x и x_0 , получим отсюда как раз то утверждение, которое нужно было доказать. Разумеется, стационарное распределение (14) образуется исключительно из элементарных процессов, протекающих по схеме (24), и действительно получается из этого выражения путем интегрирования по x_0 между пределами $-\infty$ и $+\infty$.^[40]

Что касается впрочем процессов движения в пределах области средней флуктуации, то здесь не обнаруживается и тех явлений кажущейся необратимости, какие были отмечены в § 10; такие процессы имеют характер, свойственный обычному броуновскому движению.

Настоящий пример интересен, по-моему, главным образом потому, что здесь впервые имеется возможность проследить во всех деталях постепенный переход от кажущейся термодинамической необратимости к беспорядочному молекулярному движению.

Подобным образом должны вести себя например частицы гуммигута, которые, подвинуясь силе тяжести, вынуждены распределяться преимущественно у дна сосуда. Для этого случая, как известно, Перрен и его сотрудники изучили экспериментально стационарное

распределение, устанавливающееся с течением времени [в согласии с уравнением (14) нашего примера], и доказали, что оно совпадает с теоретической формулой (15). Однако вывод для настоящего случая формулы, которая соответствовала бы нашей формуле (10), наталкивается на значительные трудности вычислительного характера в связи с прерывностью, обусловливаемой дном сосуда. Кроме того необходимо признать, что экспериментально это явление также еще недостаточно изучено^[41]. В будущем я надеюсь изложить свои дальнейшие соображения по этому вопросу.

М. СМОЛУХОВСКИЙ.

МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТАТИСТИКА ЭМУЛЬСИЙ И ЕЕ СВЯЗЬ С БРАУНОВСКИМ ДВИЖЕНИЕМ¹.

И. Введение.

При исследовании явлений молекулярных флуктуаций, играющих такую важную роль в современной молекулярной физике, речь идет большей частью о задачах двоякого рода.

Когда мы рассматриваем в определенный момент параметр некоторой системы, находящейся в термодинамическом равновесии, мы не можем ожидать, что найдем нормальное значение его, в точности соответствующее идеальному условию равновесия; этот параметр может обладать в данный момент случайно несколько большим или несколько меньшим значением. С течением времени такие неправильно изменяющиеся отклонения от нормального состояния наблюдаются непрерывно, причем однако они не слишком выходят за область так называемой „средней флуктуации“.

Поэтому, с одной стороны, мы можем спросить, каковы общие законы распределения таких откло-

нений, то есть какова вероятность того, что в некоторый произвольный момент произойдет определенное отклонение.

С другой стороны, напрашивается вопрос об изменении во времени наблюдаемой величины, т. е. вопрос, какова вероятность того, что по прошествии некоторого определенного промежутка времени первоначальное значение параметра испытает заданное изменение.

Задачи первого рода сравнительно проще, и на основе статистической механики можно установить очень общий закон, позволяющий легко найти распределение отклонений от нормального состояния и величину средней флуктуации, не производя в каждом отдельном случае молекулярно-статистического подсчета. Сюда относятся, например, исследования неравномерности распределения плотности идеального газа, распределения частиц эмульсии в поле силы тяжести и т. п. [42]

Напротив, вопрос об изменении отклонений со временем гораздо сложнее и в каждом отдельном случае требует применения соответствующих молекулярно-статистических методов. Из задач этого рода до сих пор вообще только единственный пример исследования исчерпывающе как экспериментально, так и теоретически; это — брауновское молекулярное движение. Этот пример, однако, представляет исключительный по своей простоте частный случай, так как здесь речь идет о временных перемещениях частицы, не подверженной влиянию внешних сил, из своего начального положения, т. е. об астатической системе без устойчивого положения равновесия, для которой вовсе неприменимо понятие о средней флуктуации в указанном выше смысле.

Из собственных задач второго рода до сих пор

¹ M. v. Smoluchowski, Sitz-Ber. Ak. d. Wissensch. Wien (IIa), 123, 2381—2405, 1914.

теоретически решена только одна¹, а именно вопрос о брауновском движении частицы, взвешенной в молекулярной среде и подверженной кроме того действию упругой силы, возвращающей ее в положение покоя; однако относящиеся сюда экспериментальные исследования еще не проделаны [80].

В последующем будет изложено решение одной задачи второго рода, которая интересна тем, что относящиеся сюда наблюдения уже существуют, так что теория может быть до некоторой степени проверена.

Именно, мы ставим себе задачу, определить изменение во времени числа частиц эмульсии, находящихся в данном объеме последней. Эта задача непосредственно примыкает к примеру, отличающемуся из всех явлений флюктуации наибольшей простотой и послужившему мне исходной точкой при исследовании явлений флюктуаций в 1904 году, а именно к вопросу о неравномерности распределения молекул идеального газа².

Так как впредь мы будем пользоваться относящимися сюда результатами, полученными без помощи статистической механики непосредственным приме-

¹ Смотри здесь, стр. 205 и 193 [в дальнейшем обозначаются (I) и (II)]. В первой статье кроме того разобран также и другой, правда несколько тривиальный случай — брауновское движение частицы, заключенной между параллельными стенками.

² М. v. Smoluchowski, Boltzmann — Festschrift, 626, 1904; Ann. d. Phys. 25, 205 1908; дальнейшие указания литературы по этой и связанным с ней проблемам: М. v. Smoluchowski, Phys. ZS. 13, 1069, 1912 (см. здесь, стр. 166); Th. Svedberg, Jahrb. d. Rad., 10, 467, 1913. См. также R. Lorenz u. W. Eitel, ZS. f. phys. Chemie, 87, 293, 434, 1914, где формулы с (1) по (4) выведены очень подробно и понятно [83].

нением соображений о вероятности, то мы и изложим их сейчас кратко.

II. ФЛЮКТУАЦИИ ЧИСЛА ЧАСТИЦ.

Если при равномерном распределении молекул идеального газа на рассматриваемую часть объема приходится ν частиц, то вероятность того, что в случайный момент в ней будет содержаться n частиц, определяется выражением:

$$W(n) = \frac{e^{-\nu} \nu^n}{n!} \quad [44]. \quad (1)$$

Полагая $n = \nu(1 + \delta)$, мы получим для случая большого ν и малого δ вместо этого выражения формулу:

$$W(\delta) d\delta = \sqrt{\frac{\nu}{2\pi}} e^{-\frac{\nu \delta^2}{2}} d\delta, \quad (2)$$

определяющую вероятность сгущения, лежащего между δ и $\delta + d\delta$.

Отсюда легко находим, что средний квадрат сгущения равен обратному значению нормального числа ν :

$$\overline{\left(\frac{n - \nu}{\nu}\right)^2} = \bar{\delta}^2 = \frac{1}{\nu}. \quad (3)$$

Эта формула одинаково применима, как в предположении (2), так и при более общей предпосылке (1).

Для среднего абсолютного значения сгущения мною была получена формула¹:

$$|\bar{\delta}| = \left| \frac{n - \nu}{\nu} \right| = 2 \frac{\nu^k e^{-\nu}}{k!}, \quad (4)$$

¹ См. Th. Svedberg, ZS. f. Phys. Chemie 73, 547, 1910.

где k означает наибольшее целое число, равное или меньшее ν .

Сначала эти результаты были обоснованы только теоретически; позднее я указал на то, что неравномерности молекулярного распределения, выражаемые также в случае неидеального газа аналогичными, но более общими формулами, экспериментально доказываются опалесценцией Тиндалля, которая, как известно, особенно заметна вблизи критического состояния [45].

Однако непосредственные экспериментальные подтверждения вышеприведенных формул были даны впервые исследованиями Сведберга по коллоидным растворам и эмульсиям. Ясно, что эти выводы и формулы применимы также и к взвешенным частицам эмульсии или к коллоидному раствору, если только последний разбавлен до такой степени, что движения частиц могут рассматриваться как независимые друг от друга, и осмотическое давление таким образом следует закону Бойля-Шарля.

Свои измерения Сведберг производил следующим образом. Он наблюдал тонкий слой раствора толщиной в 2 μ при помощи, цейсовского щелевого ультрамикроскопа, освещая этот слой через равные промежутки времени (39 раз в минуту). При этом поле зрения микроскопа было уменьшено соответствующей диафрагмой настолько, что при освещении поля зрения было видимо как раз удобное для отсчета число частиц. Мы приводим для примера ряд чисел, — который в дальнейшем нам еще понадобится, — состоящий из 518 отдельных наблюдений, полученных для определенного раствора золота¹.

¹ Svedberg, Existenz der Moleküle, 148, 1912. ZS. f. Phys. Chemie, 77, 147, 1911.

120002001132412310211113112511102331333221112
242212261221423452411413114231001004211231232
01111000111—21100132000001001100010002322100
2110000201001—333122000281221024011102—1222
112231000110331110210110010103011312121010121
111211—1000322101230201212132111011002331224
211000120301010022173441010100211221144442121
144013212331431301122212331012111122241223111
3322132110000410432012120011322231200—253212
033233111100210022013011321131200101314322112
211223234422230321421532200202142123232043112
31200331422345213411041232220221.

Как мы видим, число частиц изменяется очень сильно и повидимому совершенно неправильно. Однако в действительности эти изменения всё же удовлетворяют выведенным выше законам; в самом деле, арифметическое среднее (нормальное число) составляет $\nu = 1,54$, откуда, согласно (3), получается

среднее сгущение $\sqrt{\bar{\delta}^2} = \frac{1}{\sqrt{\nu}} = 0,803$, в то время

как действительное среднее значение $\sqrt{\bar{\delta}^2} = 0,798$.

Далее, согласно формуле (1), числа n должны распределяться с относительной частотой H_n в то время как в действительности они наблюдались Z раз, чему соответствуют относительные частоты H_n (см. таблицу на следующей странице).

Совпадение теоретических значений H_n с наблюдаемыми H_n не оставляет желать ничего лучшего; к аналогичным результатам пришел также Ильин¹ при исследовании однородных эмульсий гуммигута. При больших концентрациях, напротив, Свед-

¹ B. Iljin, ZS. f. phys. Chemie, 88, 592, 1913.

	n							
	0	1	2	3	4	5	6	7
H_r	0,212	0,328	0,253	0,130	0,050	0,016	0,004	0,001
H_b	0,216	0,324	0,251	0,133	0,062	0,010	0,002	0,002
Z	112	168	130	69	32	5	1	1

берг¹ констатировал систематические отклонения от законов (1) и (3), которые он объяснял отклонениями от закона Бойля-Шарля; этот результат позднее оказался в противоречии с произведенными по иному способу измерениями Вестгрена. Новейшие работы Костантана и Перрена подтверждают появление таких отклонений, но при гораздо больших концентрациях, чем у Сведберга [46]. Исследование этого обстоятельства еще не закончено, но для дальнейшего оно вообще не играет роли, так как мы ограничимся рассмотрением разбавленных эмульсий.

III. ТЕОРИЯ ИЗМЕНЕНИЙ ВО ВРЕМЕНИ.

До сих пор таким образом речь шла только о флюктуационной задаче первого рода. Что же касается изменений наблюдаемого числа частиц во времени, то ясно, что они должны быть связаны с оживленностью брауновского движения, так как именно это последнее вызывает такие изменения. Если бы жидкость обладала например большей вязкостью или

размеры частиц были бы больше, так что брауновское движение было бы соответственно замедлено, то вместо приведенного выше ряда чисел мог бы появиться аналогичный ряд, но с числами, повторенными например два раза:

11 22 00 00 00 22 00 00 11 33 22...

Средняя флюктуация $\sqrt{\bar{\delta}^2}$ и закон распределения чисел n остались бы неизменными, но скорость изменений была бы в два раза меньшей. Сведберг произвел на самом деле и такие измерения,¹ в которых вязкость эмульсий значительно увеличивалась от прибавления сахара и т. п.; брауновское движение в таком случае очень замедлялось, но значение средней флюктуации оставалось неизменным. Это представляет экспериментальное доказательство того, что абсолютные флюктуации и временная изменчивость суть явления, совершенно независимые друг от друга.

Для того чтобы подвести последние под точный расчет, лучше всего следовать непосредственно сведбергскому методу исследования: представим себе горизонтальный слой эмульсии, оптически ограниченный толщиной h , наблюдаемый через равные промежутки времени, и предположим, что толщина h настолько мала по сравнению с горизонтальными размерами слоя, что только вертикальная составляющая брауновского движения существенна для изме-

¹ Th. Svedberg, Existenz der Moleküle, 152. ff., 1912; Jahrb. d. Rad. 10, 486, 1913. — A. Westgren, ZS. für phys. Chem., 83, 151, 1913. — J. Perrin, C. R., 158, 1168, 1914. — R. Costantin, C. R., 158, 1171, 1914, 1914.

¹ См. например Svedberg, Existenz der Moleküle, 169, 1912. Измерения, произведенные при помощи карди-оидного ультрамикроскопа, должны давать незначительные изменения числа частиц благодаря ограничивающим стенкам и требуют несколько отличного способа вычислений.

нения числа частиц; таким образом задача делается одномерной.

Допустим теперь, что в определенный момент времени в этом объеме наблюдается n частиц; спрашивается, какова вероятность того, что в более поздний момент t окажется на k большее число частиц. Для лучшей наглядности предположим, что эти n частиц красного цвета, тогда как все остальные черного.

Тогда ясно, что число ($n + k$) может появиться k различными способами: или все красные частицы останутся в этом объеме и k черных войдут в него извне, или одна красная удалится из него, но ($k + 1$) черных войдут, или 2 красных удалятся и войдут ($k + 2$) черных и т. д.

Предполагается, что все частицы аналогичны молекулам идеального газа, не взаимодействующим друг с другом, так что вход или выход каждой из них представляет совершенно независимое от местонахождения остальных частиц событие. Обозначая таким образом вероятность для выхода i частиц через A_i , вероятность для входа аналогично через E_i , получаем, что вероятность увеличения начального числа частиц n на k по прошествии времени t равна:

$$W_n(+k) = \sum_{i=0}^{i=n} A_i E_{i+k} \quad (5)$$

Подобным же образом получаем вероятность для уменьшения первоначального числа частиц на k :

$$W_n(-k) = \sum_{i=k}^{i=n} A_i E_{i-k} \quad (6)$$

Теперь речь идет о значениях величин A и E . Для того чтобы найти их, обратимся к формулам

обыкновенного брауновского движения, так как именно оно является причиной смещения частиц. Согласно этим формулам, вероятность того, что в течение времени t в направлении X произойдет смещение, лежащее в интервале от ξ до $\xi + d\xi$, дается выражением, аналогичным закону ошибок: [22]

$$W(\xi) d\xi = \frac{1}{2\sqrt{\pi Dt}} e^{-\frac{\xi^2}{4Dt}} d\xi, \quad (7)$$

где D означает коэффициент диффузии частиц, который связан со средним квадратом перемещения вдоль оси X за время t известной формулой:

$$\overline{(x - x_0)^2} = 2Dt = \frac{H\theta}{N} \frac{t}{3\pi a}, \quad (8)$$

где μ означает коэффициент вязкости, а a — радиус частицы.

Если теперь в слое h находится только одна красная частица, то все абсциссы от $x = 0$ до $x = h$ будут равновероятны для ее местонахождения, и вероятность нахождения ее между x и $x + dx$ составляет $\frac{dx}{h}$. Таким образом вероятность выхода этой частицы из слоя h с той или с другой стороны равна: [47]

$$P = \frac{1}{h\sqrt{\pi Dt}} \int_0^h dx \int_x^\infty e^{-\frac{\xi^2}{4Dt}} d\xi. \quad (9)$$

Интегрированием по частям по x этот двойной интеграл преобразуется в

$$P = 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\beta} e^{-y^2} dy + \frac{1}{\beta\sqrt{\pi}} [1 - e^{-\beta^2}], \quad (10)$$

где для краткости положено

$$\beta = \frac{h}{2\sqrt{Dt}}.$$

Заметим, что к этой формуле можно прийти также совершенно иным путем, представив себе вместо одной частицы, которая с одинаковой вероятностью может присутствовать в любой точке слоя h , вещество, первоначально равномерно заполнявшее этот слой и с течением времени диффундирующее во внешнюю жидкость, соответственно коэффициенту диффузии D [48].

Распределение этого вещества в момент t будет в этом случае

для $0 < x < h$:

$$u = \frac{1}{2\sqrt{\pi Dt}} \int_0^h e^{-\frac{(x-\xi)^2}{4Dt}} d\xi;$$

для $h < x < \infty$:

$$u = \frac{1}{2\sqrt{\pi Dt}} \left[\int_0^x + \int_0^{h-x} e^{-\frac{(x-\xi)^2}{4Dt}} d\xi \right].$$

(11)

Отсюда следует для градиента на плоскости $x = h$:

$$\left. \frac{\partial u}{\partial x} \right|_h = -\frac{1}{2\sqrt{\pi Dt}} \left[1 - e^{-\frac{h^2}{4Dt}} \right]. \quad (12)$$

Для части P этого вещества, продиффундировавшей в течение времени t из слоя в обе стороны наружу, получается выражение:

$$P = 2D \int_0^t \left. \frac{\partial u}{\partial x} \right|_h dt, \quad (13)$$

которое подстановкой (12) легко приводится к выражению (10) [49].

Пусть теперь в рассматриваемой области h находится первоначально не одна, а n красных частиц; тогда вероятность того, что некоторые из них, а именно i частиц, покинут эту область, а остальные $(n-i)$ останутся в ней, будет

$$P^i (1-P)^{n-i}.$$

Если индивидуальность частиц нас не интересует, то, умножив это выражение еще на число перестановок $\binom{n}{i}$, мы получим вероятность того, что число красных частиц уменьшится на i :

$$A_i = \binom{n}{i} P^i (1-P)^{n-i}. \quad (14)$$

Для примера можно проверить очевидное утверждение, что выход произвольного числа частиц, лежащего в пределах 0, n достоверен:

$$\sum_{i=0}^n A_i = [P + (1-P)]^n = 1. \quad (15)$$

Вполне понятно также и то, что среднее за это время число выходящих частиц получается как произведение первоначального числа n на P :

$$\sum_{i=1}^n i A_i = \frac{d}{dx} [Px + (1-P)]^n \Big|_{x=1} = nP. \quad (16)$$

До сих пор мы рассматривали первоначальное число красных частиц n как заданное. Однако, если появление этого числа предоставить игре случая, то вероятность числа n в случае стационарного

состояния определяется формулой (1). Отсюда можно вычислить, с какой вероятностью мы можем ожидать выхода m частиц в течение времени t , если число n в момент $t=0$ не задано:

$$\begin{aligned}\bar{A}_m &= \sum_{n=m}^{\infty} \frac{e^{-\nu} \nu^n}{n!} \binom{n}{m} P^m (1-P)^{n-m} = \\ &= \frac{e^{-\nu} \nu^m P^m}{m!} \left\{ 1 + \frac{\nu(1-P)}{1!} + \frac{\nu^2(1-P)^2}{2!} + \right. \\ &+ \left. \frac{\nu^3(1-P)^3}{3!} + \dots \right\} = \frac{e^{-\nu} (\nu P)^m}{m!} e^{\nu(1-P)} = \\ &= \frac{(\nu P)^m}{m!} e^{-\nu P}. \quad (17)\end{aligned}$$

Таким образом дело обстоит так, как будто объем P вещества, характеризуемого средней молекулярной плотностью ν , благодаря диффузии ушел из рассматриваемой области. Тогда формула (1) действительно дала бы приведенное выражение для вероятности того, что в отделенном объеме P находится как раз m молекул.

Вопрос о вероятности входа m (черных) частиц разрешается теперь без всяких затруднений. Вследствие нашего основного допущения, вероятность входа совершенно не зависит от числа n уже находящихся в области h (красных) частиц. Поэтому она должна быть такою же, как и в случае статистически-стационарного состояния, и очевидно тождественна с вычисленной ранее вероятностью выхода \bar{A}_m — так как в среднем процессы входа и выхода равноправны. Следовательно мы имеем

$$E_m = \frac{e^{-\nu P} (\nu P)^m}{m!}.$$

С этим выражением и с формулой (14), найденные нами формулы для вероятности увеличения или уменьшения первоначального числа частиц (5), (6) принимают окончательный вид:

$$\left. \begin{aligned} W_n(+k) &= e^{-\nu P} \sum_{m=0}^{m=n} \binom{n}{m} (1-P)^{n-m} P^m \frac{(\nu P)^{m+k}}{(m+k)!}, \\ W_n(-k) &= e^{-\nu P} \sum_{m=k}^{m=n} \binom{n}{m} (1-P)^{n-m} P^m \frac{(\nu P)^{m-k}}{(m-k)!}. \end{aligned} \right\} \quad (18)$$

Впоследствии мы увидим, как можно упростить систематическое вычисление этого сложного выражения. Но пока приступим к дальнейшей задаче, приводящей к поразительно простому решению: как велико значение среднего квадрата изменения заданного начального числа n , происходящего за время t ?

Очевидно эта величина, которую мы согласно определению, обозначим через $\bar{\Delta}_n^2$, равна

$$\bar{\Delta}_n^2 = \sum_{k=1}^{k=n} k^2 W_n(-k) + \sum_{k=1}^{\infty} k^2 W_n(+k).$$

Подстановка выражений (18) и расположение по степеням ν дает [50]:

$$\begin{aligned}\bar{\Delta}_n^2 &= e^{-\nu P} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(\nu P)^m}{m!} \sum_{i=0}^{i=n} \binom{n}{n-i} \times \\ &\times (n-m-i)^2 P^{n-i} (1-P)^i. \quad (19)\end{aligned}$$

Суммирование по i легко выполнить, если заметить, что

$$\sum \binom{n}{n-i} x^{n-m-i} P^{n-i} (1-P)^i = \\ = [xP + (1-P)]^n x^{-m},$$

откуда, при помощи соответствующего дифференцирования, получаем:

$$\sum \binom{n}{n-i} (n-m-i)^2 P^{n-i} (1-P)^i = \\ = \frac{d}{dx} \left\{ x \frac{d}{dx} \left[\frac{(xP + (1-P))^n}{x^m} \right] \right\} \Big|_{x=1} = \\ = n(n-1)P^2 - n(2m-1)P + m^2. \quad (20)$$

Затем можно также выполнить суммирование по m , принимая во внимание формулы:

$$\sum_{m=1}^{\infty} \frac{\alpha^m}{(m-1)!} = \alpha e^{\alpha}, \quad \sum_{m=1}^{\infty} \frac{m\alpha^m}{(m-1)!} = (\alpha + \alpha^2) e^{\alpha}. \quad (21)$$

Этим способом вышенаписанное выражение (19) приводится к простой формуле:

$$\overline{\Delta}_n^2 = P^2 [(n-\nu)^2 - n] + (n+\nu)P, \quad (22)$$

представляющей таким образом средний квадрат происходящего за время t изменения, если первоначальное число частиц равняется n .

Но если начальное число n неопределенно, то для вероятности его в случае стационарного равновесного состояния опять имеет место формула (1).

Тогда для общего среднего квадрата временного изменения, согласно (21), получаем окончательную формулу [51]:

$$\overline{\Delta}^2 = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\nu^n e^{-\nu}}{n!} \overline{\Delta}_n^2 = 2\nu P. \quad (23)$$

К такому же результату приводит впрочем также и несколько отличный метод расчета, при котором сначала вычисляется при помощи (18), (1) общая вероятность увеличения на k частиц, когда начальное число их неопределенное. При этом получается

$$\overline{W(+k)} = e^{-2\nu P} \sum_{n=0}^{\infty} (\nu P)^{n+k} \frac{(\nu P)^n}{n!}, \quad (24)$$

и такая же формула действительна и для уменьшения на k частиц.

Выполняя дальнейшее суммирование, получаем отсюда:

$$\overline{\Delta}^2 = 2 \sum_{k=1}^{\infty} k^2 \overline{W(+k)}, \quad (25)$$

что совпадает с вышенайденным значением.¹

¹ Это суммирование можно произвести соответствующим расположением членов при помощи формулы:

$$\frac{d}{dx} \left[x \frac{d}{dx} \left(\frac{e^{ax}}{x^k} \right) \right] \Big|_{x=1} = k^2 + (k-1)^2 \frac{a}{1!} + (k-2)^2 \frac{a^2}{2!} + \dots + \\ + (1)^2 \frac{a^{k-1}}{(k-1)!} + 0 + (1)^2 \frac{a^{k+1}}{(k+1)!} + (2)^2 \frac{a^{k+2}}{(k+2)!} + \dots$$

Так как впрочем, согласно формуле (3), средний квадрат общей флюктуации равен среднему числу частиц ν , то вместо (23) можно написать также¹:

$$\frac{\bar{\Delta}^2}{(n-\nu)^2} = 2P. \quad (26)$$

Если построить разности следующих друг за другом чисел в ряде Сведберга, то средний квадрат их равен величине $\bar{\Delta}^2$, тогда как средний квадрат разностей между числами и средним значением ν равен $(n-\nu)^2$ и отношение этих двух величин должно быть равно по нашей теории удвоенному значению диффузионного множителя P , который вычисляется по формуле (10) из коэффициента диффузии D , соответствующего брауновскому движению.

Введем по этому поводу еще „среднее за некоторое время изменение“ первоначального числа частиц, которое вычисляется аналогичным, но несколько более простым способом.

Именно, мы получаем [58]:

$$\bar{\Delta}_n = \sum_{k=0}^{\infty} k W_n(+k) - \sum_{k=0}^n k W(-k) = (\nu - n) P. \quad (27)$$

Если допустить при этом все начальные числа n соразмерно их вероятностям в стационарном состоянии и взять из соответствующих $\bar{\Delta}_n$ среднее, то это естественно должно дать нуль, т. е.

$$\bar{\Delta} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{e^{-\nu} \nu^n}{n!} \bar{\Delta}_n = 0.$$

¹ Формулу в этом виде можно пожалуй обобщить также и на концентрированные эмульсии, когда появляются отступления от закона (3). [52]

Прежде чем переходить к проверке наших результатов на опытном материале, имеющемся в настоящее время в нашем распоряжении, сделаем еще некоторое общее теоретическое замечание. Именно, интересно проследить аналогию между последним и разобраным мною ранее примером, относящимся к задаче о вероятных изменениях положения частицы, находящейся под одновременным влиянием брауновского движения и упругой силы.

Эта аналогия обнаруживается прежде всего в формуле (27) и в формуле, определяющей среднее отклонение такой частицы от своего начального положения x_0 ¹:

$$\overline{(x-x_0)} = -x_0(1-e^{-\beta t}). \quad (28)$$

При этом начальное отклонение частицы от нормального положения x_0 соответствует очевидно разности между начальным и нормальным числом молекул $(n-\nu)$. Среднее изменение концентрации получается здесь таким образом из (27) в полном согласии с обычной теорией диффузии, подобно тому как среднее изменение положения (28) оказалось там тождественным со значением, получаемым из обычной теории „необратимого“ внутреннего трения.

Наши формулы (23) и (26) также имеют свое полное отображение в прежнем примере. Из соотношения

$$\overline{(x-x_0)^2} = x_0^2(1-e^{-\beta t})^2 + \xi^2(1-e^{-2\beta t}), \quad (29)$$

следующего из формул (11), (13) цитированной

¹ Л. с. (I) уравнение (11); л. с. (II) уравнение (17).
Здесь, стр. 214.

работы [соответственно (17), (18) II], получаем, усредняя по всем начальным положениям:

$$\overline{(x-x_0)^2} = 2\xi^2 (1 - e^{-\beta t}); \quad (30)$$

с чем мы и сравниваем наш результат (26). Выражение в скобках играет, как мы видим, ту же роль, что и диффузионный множитель P , в то время как квадрат средней флуктуации ξ^2 (т. е. средний квадрат удаления от начального положения) соответствует по своему значению величине $(n-v)^2$ [ср. (3)]. В обоих случаях общее среднее из всех появляющихся в течение долгого времени изменений некоторого произвольного начального состояния стремится к пределу, равному удвоенному значению средней флуктуации.

Напротив, аналогия между $\overline{(x-x_0)^2}$ и $\overline{\Delta_n^2}$ [уравнение (22)] уже не будет такой полной. Еще отчетливее выступает характерное различие между основной формулой $W_n(+k)$ и соответствующей формулой¹ для вероятности определенного смещения из начального положения. В последнем случае можно было проследить переход от совершенно неправильного молекулярного движения к обыкновенному макроскопическому движению, происходящему под влиянием трения и внешней силы. Для достаточно короткого промежутка времени указанная формула как раз совпала с выражением, пригодным для обыкновенного брауновского движения, и для каждого начального состояния положительные и отрицательные отклонения (прирост или уменьшение энтропии) в первые моменты были равновероятны.

Также и здесь оказывается, что формулы (18) для предельного случая больших промежутков времени делаются тождественными, благодаря соотношению $\lim P = 1$, с формулой флуктуаций (1) и что тогда изменения числа частиц происходят совершенно случайно, без учета начального состояния, что впрочем вполне понятно. Напротив, для противоположного случая очень малых t и соответственно малых значений P следует, что первоначальный избыток частиц делает вероятным немедленное уменьшение и, наоборот, первоначальный недостаток частиц — немедленный прирост.

Для малых t , и следовательно больших β , применима приближенная формула:

$$\int_0^\infty e^{-\beta y} dy = \frac{e^{-\beta^2}}{2\beta} \left[1 - \frac{1}{2\beta^2} + \dots \right],$$

откуда получаем:

$$\lim_{t \rightarrow 0} P = \frac{1}{\beta \sqrt{\pi}} = \frac{1}{h} \sqrt{\frac{Dt}{\pi}}. \quad (31)$$

Таким образом, для малого промежутка времени формулы (18) принимают вид [54]:

$$\left. \begin{aligned} \lim W_n(+k) &= e^{-\nu P} \frac{(\nu P)^k}{k!}; \\ \lim W_n(-k) &= e^{-\nu P} \left(\frac{n}{k} \right) P^k. \end{aligned} \right\} \quad (32)$$

Очевидно, что эти выражения при $k=2, 3, \dots$ исчезающе малы по сравнению со значением при $k=1$; поэтому в первый момент вообще играет

¹ Л. с. (I), (10); л. с. (II), (18). Здесь, стр. 214.

роль только возможность изменения на одну частицу, что конечно вполне естественно. Но

$$\lim_{P \rightarrow 0} \frac{W_n(+k)}{W_n(-k)} = \frac{\nu}{n}, \quad (33)$$

потому действительно уже с самого начала делается заметной асимметрия вероятности возрастания и уменьшения энтропии, зависящей от числа частиц; именно она соответствует тенденции к выравниванию начального значения n со средним значением ν .

Более глубокое основание для этого лежит в существенном различии между настоящим примером и рассмотренным ранее. Именно, в то время как в последнем отклонение x представляет непрерывную переменную, здесь целочисленная переменная n допускает только дискретные изменения. Здесь также легко убедиться в том, что формулы $\lim W_n(+k)$ и $\lim W_n(-k)$ для предельного случая малого k давали бы тождественные значения, если бы число k могло изменяться непрерывно [55].

Эти соображения дополняют таким образом в некоторых пунктах те выводы моей предыдущей работы, которые относятся к границам применимости второго начала; дальнейшие заключения, находящиеся в связи с развитым мною тогда понятием обратного хода аномального состояния, я хотел бы более подробно развить в отдельной работе [56].

Отметим впрочем по этому поводу еще одно различие, играющее важную роль во многих относящихся сюда вопросах. Именно, формулы для брауновского движения определяют вероятность некоторого смещения как функцию величины смещения и мгновенного положения, не учитывая прошлого

частицы¹. В настоящем примере, напротив, формулы (18) для вероятности увеличения числа молекул n на k были бы неприменимы в том случае, в котором мы знаем, что числу n предшествовало некоторое определенное число, например $(n+1)$. Это вероятностное последствие данного числа представляет собою обстоятельство, существенно усложняющее настоящий пример [57].

IV. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ПРОВЕРКА ТЕОРИИ.

Перейдем теперь к сравнению нашей теории с известным в настоящее время опытным материалом. Здесь речь идет только о численном ряде, полученном Сведбергом и приведенном нами в начале статьи.

Для того чтобы проверить на нем окончательный результат (23), составим разности между каждыми двумя последовательными числами и возьмем среднее из квадратов их. Это дает нам экспериментальное значение $\overline{\Delta^2} = 2,25$.

Далее, арифметическое среднее всех чисел $\nu = 1,55$; поэтому, согласно (23), для диффузионного множителя P получается значение $P = 0,726$. С другой стороны, эту величину можно вычислить при помощи формулы (10), найдя коэффициент диффузии D по теоретической формуле (8) для брауновского движения.

¹ В действительности, независимость от прошлого имеет место только для промежутков времени, значительно превосходящих некоторую нижнюю границу (приблизительно продолжительность прямолинейного движения).

Полагая¹

$$\eta = 0,0107, a = 19 \text{ мк}, N = 6,06 \cdot 10^{23},$$

получаем: $D = 1,04 \cdot 10^{-7}$ и отсюда для $h = 2\mu$ и $t = \frac{60}{39}$; значение $\beta = 0,25$. Для того чтобы получить теперь P как функцию от β , я составил при помощи таблиц интеграла Крампа следующую таблицу:

$\beta = 0,1$	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7
$P = 0,944$	0,888	0,833	0,780	0,729	0,680	0,634

$\beta = 0,8$	0,9	1,0
$P = 0,591$	0,551	0,514

Отсюда мы получаем для данного случая теоретическое значение $P = 0,86$, отличающееся таким образом на одну пятую от полученного из опытных данных.

Так как величины, необходимые для теоретического расчета, определены лишь приблизительно, это можно считать достаточно хорошим совпадением; различие могло пожалуй произойти оттого, что Сведберг в приготовленном с помощью маточной жидкости растворе золота наблюдал замедление брауновского движения, которое он объяснял отступлением частиц от шаровой формы; это должно уменьшать значение P .

Этот же ряд чисел может также служить еще для проверки независимости значения Δ^2 от величины соответствующего промежутка времени. Для этого составим разности между каждым числом ряда и например ближайшим четвертым, возьмем

среднее из квадратов этих разностей и получим таким образом значение Δ^2 для учетверенного прежнего интервала в $\frac{1}{39}$ минуты. Оно составляет $\Delta^2 = 2,80$, что дает $P = 0,90$, тогда как теоретическое значение равно 0,93.

Теперь можно проверить также и основные формулы (18), подставляя в них экспериментальное значение $P = 0,726$ и определяя с другой стороны частоту появления в сведберговском ряде определенных групп из двух следующих друг за другом чисел. Так например группа 10 появляется в нем 40 раз; разделив таким образом 40 на число появлений всех таких групп по два числа, начинающихся с единицы, т. е. 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, а их всех 164, получим экспериментальную вероятность того, что за этот промежуток времени после числа 1 появится число 0.

Что касается теперь самого производства вычислений по формулам (18), то их можно значительно упростить при помощи рекуррентной формулы, которую легко проверить. Именно, обозначая через $W(n, m)$ вероятность того, что число m следует за числом n ¹, получаем общую формулу:

$$W(n, m) = PW(n-1, m) + (1-P)W(n-1, m-1). \quad (34)$$

Поэтому нужно точно вычислить только вероятности нулевых групп; они составляют:

¹ Пользуясь прежними символами, нужно было бы писать $W(n, m) = W_n(+ (m-n))$ или $W(n, m) = W_n(-(n-m))$, смотря по тому, $m > n$ или $m < n$.

¹ См. Svedberg, l. c.

$$\left. \begin{aligned} W(0,0) &= e^{-\nu P}, \\ W(0,1) &= \nu P \cdot e^{-\nu P}, \\ W(0,2) &= \frac{(\nu P)^2}{2!} e^{-\nu P}, \\ W(0,3) &= \frac{(\nu P)^3}{3!} e^{-\nu P} \text{ и т. д.} \end{aligned} \right\} \quad (35)$$

и тогда при помощи простых вычислений, пользуясь приведенной выше рекуррентной формулой, найдутся вероятности остальных групп. В первой из следующих таблиц даны эти значения W , вычисленные при помощи экспериментального P ; во второй из них приведены наблюдаемые и теоретически ожидаемые частоты появления различных парных групп. Они получаются из значений $W(n, m)$, умножением их на произведение из абсолютной вероятности появления числа n [формула (1)] и общего числа групп ($= 512$). При этом таблицы расположены таким образом, что вертикальный ряд указывает предшествующее число группы, а горизонтальный — последующее. Так например значение вероятности $W(1,3)$ равно 0,112 и группа 13 появляется 17 раз, в то время как вычисление дает 19.

Совпадение наблюдаемых и вычисленных частот можно считать вполне удовлетворительным. Картина изменения вероятности числа частиц, которую дают формулы (18), совпадает с опытами Сведберга так хорошо, как только можно ожидать при таком сравнительно не очень большом числе наблюдений и стало быть при сравнительно большом влиянии случайных отклонений.

Особенно замечательно перемещение максимума вероятности при заданном первом числе k более

I. Относительные значения вероятности $W(n, m)$ при заданном начальном числе n .

	$m =$						
	0	1	2	3	4	5	6
$n = 0$	0,325	0,365	0,205	0,077	0,022	0,005	0,001
1	0,236	0,354	0,249	0,112	0,037	0,009	0,002
2	0,171	0,322	0,278	0,150	0,058	0,017	0,004
3	0,124	0,280	0,290	0,185	0,082	0,028	0,008
4	0,090	0,237	0,287	0,214	0,111	0,043	0,013
5	0,035	0,197	0,274	0,234	0,139	0,062	0,021

II. Частоты появления различных групп (n, m) .

	$m =$							
	0	1	2	3	4	5	6	7
$n = 0$	45 36	35 40	19 23	7 8	5 2	0 1	— —	— —
1	40 40	55 65	40 43	17 19	10 6	1 2	0 0	1 0
2	19 23	42 43	35 37	24 20	6 7	2 2	1 1	— —
3	6 8	23 19	22 20	13 13	5 6	0 2	— —	— —
4	2 2	8 6	10 8	4 6	6 3	2 1	— —	— —
5	0 0,5	1 1,6	2 2,2	2 1,9	0 1,1	0 0,7	— —	— —

высоким значениям второго числа с увеличением первого. Если начальное число частиц есть нуль, то по прошествии одного интервала ($1/89$ минуты) с большой степенью вероятности должна появиться одна частица или вовсе ни одной. Но если начальное число 5, то вероятно, вслед за ним появится не 0 или 1, а 2 или 3. Это влияние предшествующего числа на предыдущее, которое я назвал уже „вероятностным последствием“ предшествующего числа, должно сказываться в повышенной мере при укорочении интервала наблюдения или при увеличении толщины слоя h . Наоборот, оно должно совершенно исчезнуть, если интервал значительно увеличить, или толщину слоя h сделать ничтожно малой, или наконец когда речь идет об эмульсии, частицы которой обнаруживают значительно более быстрое брауновское движение.

При помощи вышеприведенных таблиц можно проверить также нашу формулу (22) для Δ_n^2 . Для этого составим для каждого начального числа n средний квадрат разности по отношению к последующему числу; таким образом получаются результаты, расположенные в следующей таблице для сравнения с помещенными здесь же вычисленными по формуле (22) значениями:

	$n =$					
	0	1	2	3	4	5
$\overline{\Delta_n^2}$ наблюден.	2,29	1,77 ¹	1,55	2,51	4,7	8,4
Δ_n^2 вычислен.	2,39	1,48	1,63	2,83	5,08	8,39

¹ Если исключить однократное, пожалуй случайное

Кроме ряда, с которым мы имели до сих пор дело, Сведберг указывает также еще на второй ряд чисел, который относится к концентрированной эмульсии гуммигута с несколько более крупными частицами и, соответственно замедленному брауновскому движению, обнаруживает сравнительно малую зависимость Δ^2 от времени. Однако в этом случае уже нельзя строго применять наши формулы, так как при этом, благодаря большой концентрации раствора, движения частиц уже не будут больше независимы друг от друга и это обстоятельство сказывается на отклонении средней флуктуации от теоретического значения (3) [48], [58].

V. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ДОПОЛНЕНИЯ.

В заключение укажем еще на одно дополнение к теории, которое может иногда найти применение на практике. Именно, в нашем теоретическом расчете мы всё время предполагали, что частицы эмульсии перемещаются только благодаря обыкновенному брауновскому движению. Но если на это последнее наложить еще общее поступательное движение, например под действием силы тяжести, то временная изменяемость числа частиц окажется увеличенной.

Это можно легко подсчитать количественно, нужно только вместо обыкновенной формулы для брауновского движения (9) при определении диффузионного множителя P пользоваться формулой для брауновского движения в поле силы тяжести¹.

наблюдение группы 17, то вместо этого значения получается $\Delta^2 = 1,55$.

¹ Ср. например здесь, стр. 211, уравнение (7).

Таким путем получаем:

$$P = \frac{1}{h\sqrt{\pi}Dt} \int_0^h dx \int_x^\infty e^{-\frac{(\xi+vt)^2}{4Dt}} d\xi, \quad (36)$$

где v означает общую составляющую поступательного движения. После вычислений, аналогичных тем, которые были проделаны в упомянутом месте, отсюда получим:

$$P = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left\{ \frac{\sqrt{Dt}}{h} \left[2 - e^{-\frac{(h-vt)^2}{4Dt}} - e^{-\frac{(h+vt)^2}{4Dt}} \right] + \right. \\ \left. + \frac{vt}{h} \left[\int_{-\frac{vt}{2\sqrt{Dt}}}^{\frac{h-vt}{2\sqrt{Dt}}} e^{-y^2} dy - \int_{\frac{vt}{2\sqrt{Dt}}}^{\frac{h+vt}{2\sqrt{Dt}}} e^{-y^2} dy \right] + \right. \\ \left. + \int_{\frac{h-vt}{2\sqrt{Dt}}}^\infty e^{-y^2} dy + \int_{\frac{h+vt}{2\sqrt{Dt}}}^\infty e^{-y^2} dy \right\}. \quad (37)$$

Влияние поступательного движения зависит таким образом от значения отношения $\frac{vt}{h}$; в предельном случае большой скорости v получается естественно $P=1$, т. е. следующие друг за другом числа совершенно независимы друг от друга; для малых скоростей члены первого порядка в $\frac{vt}{h}$ исчезают и остаются только квадратичные и более высокие члены, что вполне понятно, так как направление движения должно оставаться неизменным.

Примерный расчет показывает, что эти явления в опытах Сведберга не играют никакой роли.

Дальнейшее дополнение теории касается случая, когда наблюдаемый объем эмульсии обладает формой, отличной от плоскопараллельного, с обеих сторон свободного слоя. При этом однако все рассуждения остаются прежними, только множитель P испытывает некоторое видоизменение, численное определение которого не вызывает, однако, никаких принципиальных затруднений.

Заключение.

В настоящей работе получены формулы, дающие возможность численно определить изменение во времени числа частиц эмульсии, находящихся в заданном объеме; сравнение их с опытными данными Сведберга показывает вполне удовлетворительное совпадение. Это явление представляет аналогию брауновскому молекулярному движению и связано с ним также и формально; поэтому систематические наблюдения этих временных изменений позволяют косвенно определить величину „брауновской подвижности“. Независимо от теоретического интереса, это явление могло бы иметь также некоторое практическое значение, так как непосредственное измерение брауновского молекулярного движения связано с большими трудностями.

М. СМОЛУХОВСКИЙ.

О „СРЕДНЕМ МАКСИМАЛЬНОМ ОТКЛОНЕНИИ“ ПРИ БРАУНОВСКОМ МОЛЕКУЛЯРНОМ ДВИЖЕ- НИИ И ОПЫТАХ БРИЛЮЭНА¹.

В гёттингенском докладе о границах применимости второго начала термодинамики² я ввел для характеристики ожидаемых при определенной продолжительности наблюдения исключительных случаев, понятие о появляющемся за определенный промежуток времени „среднем максимальном отклонении“ молекулярной системы от своего нормального состояния. Это понятие содержит в себе двойное усреднение, являясь средним для семейства аналогичных систем, начальные положения которых распределены по законам вероятности стационарного равновесия³ и для которых берутся соответствующие упомянутому промежутку времени средние максимальные отклонения от начального положения. Последнее представляет таким образом более простое понятие, и мы понимаем под этим среднее арифметическое из максимальных односто-

¹ M. v. Smoluchowski, Sitz.-Ber. Ak. d. Wissensch. Wien. (IIa) 124, 263—276, 1915.

² См. здесь, стр. 199.

³ Короче говоря: „начальные положения которых распределены канонически“.

ронных отклонений, появляющихся при повторении опыта, каждый раз одинаковой продолжительности.

На ряду с этим я упомянул тогда, что в случае обыкновенного брауновского молекулярного движения среднее максимальное отклонение от начального положения значительно больше, чем среднее отклонение, а именно, что отношение этих двух величин растет как корень квадратный из логарифма времени наблюдения. Это побудило Прибрама произвести недавно экспериментальное исследование максимальных отклонений — в несколько ином смысле этого слова; именно, разница состоит в том, что мы берем максимальное из отклонений, наблюдаемых в течение данного промежутка времени, тогда как Прибрам понимает под максимальным значением наибольшее из всех независимых друг от друга значений, получаемых при n -кратном наблюдении явления, удовлетворяющего гауссовскому закону ошибок. При этом Прибрам эмпирически констатировал пропорциональность такого среднего максимального отклонения корню квадратному из логарифма числа наблюдений, и Газенарлем было дано также известное теоретическое обоснование этому правилу [59].

Теперь однако при ближайшем рассмотрении я нашел, что хотя в некоторых случаях максимальное отклонение в употреблявшемся мною смысле действительно пропорционально корню из логарифма времени наблюдения, но что однако мое первоначальное заключение было неверно, так как относящийся сюда расчет не соответствует предположениям, характеризующим обыкновенное брауновское молекулярное движение.

Напротив, для этого последнего можно доказать, что при более продолжительном времени среднее одностороннее максимальное отклонение от началь-

ного положения находится в постоянном отношении к среднему отклонению. На остальные выводы упомянутой статьи эта поправка не оказывает никакого влияния; но так как появляющиеся при этом соотношения играют некоторую роль в других задачах¹, мы изложим их несколько подробнее, тем более, что при этом мы сможем критически разобрать интересную экспериментальную работу Бриллюэна.

Как известно, брауновское молекулярное движение можно сравнивать с азартной игрой, при которой через разные промежутки времени τ происходит случайное положительное или отрицательное перемещение δ в направлении оси X . Проекция на ось X общего перемещения, достигаемого к некоторому определенному моменту времени, равна тогда излишку положительных событий над отрицательными.

Таким образом возникает вопрос: если вероятности для положительного и отрицательного результата равны, то какова вероятность того, что в течение m бросков появится максимальный излишек n ? Для того чтобы ответить на это, пойдем постепенно и прежде всего найдем:

1. Какова вероятность a_{nm} того, что положительный излишек n в первый раз появится при m -ом броске, т. е. что он появится именно при m -ом, а никак не при предшествующих $(m-1)$ -ом броске. Вычисляя последовательно соответствующие a_{nm} для возрастающих m при постоянных $n = 1, 2, 3, \dots$ и располагая результаты в виде таблицы биномиальных коэффициентов, получим следующую схему [80]:

$n=$	1	2	3	4	5	6	7	8	9
$m=1$	1/2								
2		1/4							
3	1/8		1/8						
4		2/16		1/16					
5	2/32		3/32		1/32				
6		5/64		4/64		1/64			
7	5/128		9/128		5/128		1/128		
8		14/256		14/256		6/256		1/256	
9	14/512		28/512		20/512		7/512		1/512

Отсюда видно, что рекуррентный закон образования коэффициентов a_{nm} несколько подобен способу построения биномиальных коэффициентов; численно получаем, что первые коэффициенты равны $\frac{n}{m2^m}$ части последних.

¹ См. следующую работу, стр. 278

Таким образом вероятность a_{nm} того, что положительный излишек n в первый раз появится при m -ом событии, равна:

$$a_{nm} = \frac{n}{m2^m} \left(\frac{m-n}{2} \right). \quad (1)$$

В частном случае для $n=1$ эта формула принимает вид (начиная с $m=3$) [61]:

$$a_{1m} = \frac{1 \cdot 3 \cdot 5 \cdot 7 \dots (m-2)}{2 \cdot 4 \cdot 6 \cdot 8 \dots (m-1)} \cdot \frac{1}{(m+1)} \quad (2)$$

и в этом виде она была уже использована мною в гёттингенском докладе (стр. 198) для того, чтобы показать, что в среднем время, требуемое для достижения определенного излишка, бесконечно велико.

Далее, отсюда находим:

2. Среднее значение достигаемого в первый раз при m -ом броске излишка [62]:

$$\sum_{n=1}^{n=m} n a_{nm} = \frac{1}{2}. \quad (3)$$

3. Вероятность того, что при m -ом броске появится какой-нибудь недостигнутый еще излишек, составляет [63]:

$$\left. \begin{aligned} \sum_{n=1}^{n=m} a_{nm} &= \frac{1}{2} \frac{1 \cdot 3 \cdot 5 \cdot 7 \dots (m-2)}{2 \cdot 4 \cdot 6 \cdot 8 \dots (m-1)} \text{ для нечетных } m, \\ \sum_{n=2}^{n=m} a_{nm} &= \frac{1}{2} \frac{1 \cdot 3 \cdot 5 \cdot 7 \dots (m-1)}{2 \cdot 4 \cdot 6 \cdot 8 \dots m} \text{ для четных } m. \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

Таким образом эти выражения для четного m и для следующего за ним нечетного числа равновелики.

4. Пусть теперь сделано всего m бросков и речь идет о вероятности b_{nmk} того, что максимальный излишек n появится при k -том броске. Она очевидно равна произведению из вероятности того, что при k -том броске получится недостигнутый еще излишек n , на вероятность того, что при следующих $(m-k)$ бросках он не будет превзойден.

Так как последняя вычисляется из (2), мы получаем таким образом следующее выражение [справедливое для нечетных $(m-k)$] [64]: -

$$b_{nmk} = a_{nk} \left[1 - \frac{1}{2} - \frac{1}{8} - \frac{1}{16} - \frac{5}{128} \dots - \frac{1 \cdot 3 \cdot 5 \dots (m-k-2)}{2 \cdot 4 \cdot 6 \dots (m-k-1)} \frac{1}{m-k+1} \right]. \quad (5)$$

5. Вероятность A_{nm} того, что за m бросков максимальный излишек n появится только однажды, получается теперь посредством суммирования по k выражений b_{nmk} :

$$A_{nm} = \sum_{k=n}^{k=m} b_{nmk}.$$

Выполняя вычисления, получаем:

$$\left. \begin{aligned} \text{для } n=m \\ n=m-1 \end{aligned} \right\} A_{nm} = \binom{m}{0} \frac{1}{2^m}, \\ \left. \begin{aligned} n=m-2 \\ n=m-3 \end{aligned} \right\} A_{nm} = \binom{m}{1} \frac{1}{2^m}, \\ \left. \begin{aligned} n=m-4 \\ n=m-5 \end{aligned} \right\} A_{nm} = \binom{m}{2} \frac{1}{2^m}, \text{ и т. д.} \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

Впрочем эти же выражения можно получить также и другим способом, если принять во внимание, что $\sum_{k=n}^{k=m} a_{nk}$ означает вероятность того, что за первые m бросков будет получен недостигнутый еще до сих пор излишек n . Если теперь данный излишек не возрастает к m -ому броску до значения $n+1$, то он должен опять уменьшаться (или оставаться постоянным), приобретая таким образом характер максимального излишка.

Итак
$$A_{nm} = \sum_{k=n}^{k=m} a_{nk} = \sum_{k=n+1}^{k=m} a_{n+1,k},$$

что дает одинаковые с предыдущим выводом значения.

6. Таким образом получаем среднее значение положительного максимального излишка \overline{E}_m за m бросков (при этом отрицательные излишки считаются равными нулю):

$$\overline{E}_m = \sum_{n=1}^{n=m} n A_{nm}.$$

Ограничиваясь для простоты написания четным m , имеем:

$$\begin{aligned} \overline{E}_m = & \frac{1}{2^m} \left\{ \binom{m}{0} [m + (m-1)] + \right. \\ & + \binom{m}{1} [(m-2) + (m-3)] + \\ & + \binom{m}{2} [(m-4) + (m-5)] + \dots + \\ & \left. + \left(\frac{m}{2} - 1 \right) [2 + 1] \right\}. \end{aligned} \quad (7)$$

Сравним теперь с этим среднее значение обыкновенного излишка, имеющего место при m -ом броске.

Известно, что вероятность получения излишка n при m -ом броске равна $\frac{1}{2^m} \binom{m}{\frac{m-n}{2}}$ [85].

Следовательно среднее абсолютное значение излишка, получающегося при m -ом броске (в случае четного m), равно:

$$\begin{aligned} \overline{\Delta} = & \frac{1}{2^{m-1}} \left\{ m \binom{m}{0} + (m-2) \binom{m}{1} + \right. \\ & \left. + (m-4) \binom{m}{2} + \dots + 2 \left(\frac{m}{2} - 1 \right) \right\}. \end{aligned} \quad (8)$$

Разность этих двух выражений составляет:

$$\overline{\Delta} - \overline{E}_m = \frac{1}{2^m} \left\{ \binom{m}{0} + \binom{m}{1} + \binom{m}{2} + \dots + \left(\frac{m}{2} - 1 \right) \right\}.$$

Выражение в фигурных скобках имеет значение 2^{m-1} , как это легко проверить, разлагая в ряд $(1+1)^m$; поэтому:

$$\overline{E}_m = \overline{\Delta} - \frac{1}{2}. \quad (9)$$

Величина $\overline{\Delta}$ растет приблизительно пропорционально \sqrt{m} , откуда видно, что средний односторонний максимальный излишек, получающийся однажды за m бросков для больших m , совпадает со средним абсолютным значением получающегося при m -ом броске излишка, т. е.

$$\lim \overline{E}_m = \overline{\Delta}. \quad (10)$$

Следовательно также и при брауновском движении для больших промежутков времени среднее максимальное перемещение в положительном направлении (причем среднее распространяется на все частицы, а на место тех, которые постоянно остаются на отрицательной стороне, ставится значение нуль) численно равно среднему абсолютному значению отклонения из начального положения, достигаемого к концу данного промежутка времени¹.

Различие между максимальным отклонением E_m и окончательным отклонением можно охарактеризовать также следующим образом. Из всех частиц, участвующих в брауновском движении, половина имеет к концу времени t среднее положительное отклонение $+\overline{|\Delta|}$ и половина — такой же величины отрицательное отклонение $-\overline{|\Delta|}$. Если речь идет, как и во всем предыдущем рассуждении, только о положительных перемещениях и отрицательные значения их не учитываются, то среднее из положительных перемещений, отнесенное к общему числу частиц, имеет значение $\frac{\overline{|\Delta|}}{2}$, в то время как поло-

жительное максимальное удаление, имевшее место только один раз за всё время t , обладает средним значением $\overline{|\Delta|}$.

Заранее конечно ясно, что одностороннее максимальное отклонение вообще должно быть больше, чем окончательно достигнутое отклонение, и в вы-

шеприведенном смысле можно было бы сказать, что в среднем оно в два раза больше¹.

Однако следует подчеркнуть, что наш закон действителен только для брауновского движения и для аналогичных „астатических“ молекулярных систем. Напротив, если речь идет о молекулярной системе с устойчивым положением равновесия, то величина $|\Delta|$ со временем стремится к определенному конечному пределу, тогда как однократное максимальное отклонение должно неограниченно расти.

К последней категории принадлежит весьма распространенный предельный случай. Предположим, что имеется какая-нибудь „статическая“ молекулярная система, находящаяся обычно в устойчивом положении равновесия; пусть отклонение её от нормального состояния описывается квадратичной функцией от координат перемещения (например брауновское движение частицы, на которую действует направленная к положению покоя упругая сила)². Допустим далее, что мы наблюдаем эту систему через равные промежутки времени и промежутки эти так велики, что наблюдения можно рассматривать приблизительно как независимые друг от друга.

В этом случае для вероятности некоторого отклонения от нормального положения действителен гаус-

¹ Еще большим должно быть максимальное абсолютное значение отклонения за определенный промежуток времени; впрочем этой величиной мы здесь не будем заниматься.

² Здесь, стр. 199 и 205. Промежутки времени в этом примере должны быть велики в сравнении с $\frac{1}{\beta}$. Пример, упомянутый в указанном докладе, также относится сюда, если только число частиц и промежутки времени выбраны достаточно большими^[67].

¹ Оно находится таким образом в таком отношении к среднему отклонению $\sqrt{\frac{2}{\pi}}$: $\overline{E_m} = \overline{|\Delta|} = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \overline{|\Delta|}$.

совский закон ошибок¹, без учета предшествующего состояния:

$$W(x)dx = Ae^{-ax^2} dx,$$

и среднее абсолютное отклонение, достигаемое за произвольно большое время, составляет:

$$|\bar{\Delta}| = \frac{1}{\sqrt{a\pi}}.$$

Для вычисления же среднего максимального отклонения можно пользоваться упомянутыми уже ранее, по другому поводу, соображениями Пржибрама и Газенарля. Отсюда следует, что для большого числа наблюдений m это отклонение растет приблизительно в отношении $\sqrt{\ln m}$.

Вначале мы заметили, что наши соображения могут найти также и практические применения, имея в виду опыты, произведенные Бриллюэном² для измерения диффузии эмульсий; к обсуждению этих исследований мы сейчас перейдем. Если стеклянную стенку привести в соприкосновение со слабо подкисленной эмульсией гуммигута, то к ней будут прилипать попадающие на нее частицы из эмульсии. Обусловленное этим обеднение прилегающих слоев выравнивается однако частично благодаря диффузии из внутренних слоев жидкости; таким образом, исходя из числа приставших за некоторое время частиц, можно определить значение коэффициента диффузии.

Для теоретического использования опытных материалов Бриллюэн предположил, что половина частиц передвигается в одну сторону и половина — в дру-

гую; поэтому число частиц, приставших за время t к единице поверхности стенки, будет равно:

$$A = \frac{N}{2} \Delta, \quad (10)$$

где N число частиц на единицу объема и Δ среднее за время t перемещение частиц в направлении X , которое, как известно, равно:

$$\Delta = \sqrt{\frac{\Delta^2}{x}} = \sqrt{2Dt}. \quad (11)$$

Таким образом Бриллюэн окончательно получает:

$$D = \frac{2A^2}{N^2 t}. \quad (12)$$

Против этого Сведберг и Вестгрен¹ совершенно правильно возражают, что здесь речь идет не о среднем одностороннем, а о среднем квадратичном перемещении, абсолютное значение которого в $\sqrt{\frac{2}{\pi}}$ раз меньше [66].

Следовательно должно быть:

$$A = N \sqrt{\frac{Dt}{\pi}}. \quad (13)$$

Однако эти рассуждения кажутся нам также не вполне удовлетворительными, так как всё зависит не только от перемещения частиц, достигаемого к моменту t , но также и от их положений в течение всего промежутка времени t , ибо все частицы, приставшие хоть один раз в соприкосновение со стенкой, должны прилипнуть к ней и их движение уже

¹ Здесь, стр. 215, уравнение (14).

² L. Brillouin, Ann. Chim. phys. 27, 412, 1912.

¹ Th. Svedberg, Jahrb. d. Rad. u. Elektr. 10, 493, 1913.
A. Westgren, ZS. f. phys. Chem. 89, 65, 1914.

не может конечно продолжаться до конца промежутка t .

Итак, для того чтобы рассуждать совершенно строго, необходимо очевидно вернуться к ранее выведенной формуле (1). Под эмульсией в невозмущенном начальном состоянии будем понимать систему из равноотстоящих друг от друга частиц, с одинаковой вероятностью перемещающихся, вследствие молекулярного движения, как по направлению к стенке, так и от нее. Если мы схематизируем процесс таким образом, что смещение за промежуток времени τ равно расстоянию между частицами δ , то это соответствует, как известно, брауновскому молекулярному движению, характеризуемому коэффициентом диффузии

$$D = \frac{\delta^2}{2\tau} \cdot [68]$$

При m -ом повторении процесса перемещения, со стенкой столкнутся те частицы, которые получают соответствующее общее смещение $n\delta$ в первый раз при m -ом „броске“. В наших прежних обозначениях среднее число их составляет:

$$\sum_{n=2}^{n=m} a_{nm} \quad \text{или} \quad \sum_{n=1}^{n=m} a_{nm},$$

смотря по тому, четное число m или нечетное; при этом суммирование, точно так же как в формуле (4), распространяется в первом случае на все четные целые числа и во втором — на все нечетные n . Пользуясь теперь формулой Стирлинга, получим приближенное значение:

$$\sum a_{nm} = \lim \frac{1}{2} \frac{1 \cdot 3 \cdot 5 \dots (m-1)}{2 \cdot 4 \cdot 6 \dots m} =$$

$$= \lim \frac{1}{2} \frac{m!}{2^m \left(\frac{m}{2}!\right)^2} = \sqrt{\frac{1}{2m\pi}} [69]; \quad (14)$$

таким образом число приклеившихся за единицу времени частиц составляет:

$$M = \frac{1}{\tau} \sqrt{\frac{1}{2m\pi}}.$$

Если принять во внимание соотношения:

$$m = \frac{t}{\tau}, \quad D = \frac{\delta^2}{2\tau}, \quad N = \frac{1}{\delta},$$

где N означает число частиц на единицу объема, то отсюда видно, что эта формула принимает вид:

$$M = N \sqrt{\frac{D}{\pi t}} [100], \quad (15)$$

и для числа частиц, приставших с самого начала к единице поверхности стенки, имеем:

$$A = 2N \sqrt{\frac{Dt}{\pi}}. \quad (16)$$

Вместо того чтобы ссылаться на формулы (1) и (4), можно указать также и более простой метод; напомним для этого, что совокупность брауновского молекулярного движения отдельных частиц дает общую картину процесса диффузии и что математическая формула для брауновского молекулярного движения представляет частный интеграл общего уравнения диффузии, соответствующий „разложению по источникам“. Таким образом мы приходим к тому, чтобы для вычисления количества материи, приставшей к стенке, использовать обыкновенную теорию диффузии, а именно применяя формулу, представляющую распределение в одностороннем бесконечном столбе

жидкости, который первоначально обладал везде одинаковой концентрацией, но у которого, начиная с момента $t=0$, при $x=0$ непрерывно поддерживается концентрация, равная нулю. Благодаря такому граничному условию, вещество, попавшее однажды на плоскость $x=0$, уже не будет диффундировать обратно, что как раз и соответствует действию липкой стенки при $x=0$ [70].

Итак мы предполагаем:

$$N = N_0 \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{x}{2\sqrt{Dt}}} e^{-y^2} dy, \quad (17)$$

откуда для числа частиц, проходящих за единицу времени через поперечное сечение $x=0$, имеем:

$$M = D \left. \frac{\partial N}{\partial x} \right|_{x=0},$$

и для числа частиц A , отделенных с самого начала, получаются такие же самые результаты (15), (16), как и прежде.

То, что подробный расчет может быть заменен значительно более простой макроскопической теорией диффузии, мы еще используем в другом случае¹. Сравнивая теперь это с результатом бриллюэновского метода расчета (13), мы видим, что он дает для A вдвое меньшее значение. Это непосредственно понятно, так как согласно сказанному об отношении между максимальным и конечным отклонениями, уравнение (10) заменяется следующим:

$$A = N \bar{E}_m = N |\Delta|. \quad (18)$$

¹ См. следующую статью, стр. 273.

Формула (13) соответствует как раз не предположению, что частицы остаются прилипшими к клейкой стенке, но что они тут же (словно через решето с большими отверстиями) входят в свободный от частиц столб жидкости, из которого они частично выходят также обратно.

Но так как, на основании своей первоначальной формулы для D , Бриллюэн нашел отношение химического и истинного молекулярного весов, близко совпадающее с результатом Перрена ($N = 69 \cdot 10^{22}$), то на самом деле отсюда получилось бы совершенно невероятное значение $N = 176 \cdot 10^{22}$.

Необходимо таким образом допустить, что в его опытах играло роль еще другое, противоположно действующее обстоятельство, которое примерно компенсировало первое. Естественно здесь допустить, что не каждая частица, столкнувшаяся со стенкой, тотчас прилипает к ней [71]. Но прежде всего необходимо учесть то, что обычная формула для брауновского движения в непосредственной близости к твердой стенке делается совсем неприменимой, так как здесь сильно увеличивается сопротивление вязкости². Это сказывается правда только в слое порядка диаметра частиц, но для процесса прилипания существенно поведение частиц именно в самой непосредственной близости к стенке.

Так как трудно надеяться, что эти обстоятельства могут быть учтены усовершенствованием метода расчета, следует к сожалению признать, что бриллюэновский метод исследования, как ни остроумна его основная идея, непригоден для количественного

² См. H. A. Lorentz, Abhandlungen über theoretische Physik, Teubner, 1907, p. 23; J. Stock, Bull. Acad. Sci. Paris, 18, 1911.

измерения диффузии. Его нужно было бы по крайней мере видоизменить так, чтобы одновременно определять также распределение частиц на различных расстояниях от стенки, подобно тому как это было сделано Вестгреном в другом, также очень красивом опыте;¹ при этом, конечно, теряется простота метода.

М. СМОЛУХОВСКИЙ.

МОЛЕКУЛЯРНО-ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПО ВОПРОСУ ОБ ОБРАЩЕНИИ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИ НЕОБРАТИМЫХ ПРОЦЕССОВ И О ВОЗВРАТЕ АНОМАЛЬНЫХ СОСТОЯНИЙ¹.

Главными возражениями против молекулярной кинетики со стороны догматической термодинамики явились, как известно, лопшидтовское возражение об обращении и возражение Пуанкаре о возврате [72]; оба они сводятся к тому; что термодинамическая необратимость никоим образом не может быть объяснена с помощью механики консервативных молекулярных систем². Неоднократно пытались, следуя за идеями Больцмана, смягчить эти возражения более или менее ясными общими соображениями из теории вероятностей³. Представляется однако более последовательным ясно заявить, что в силу молекулярной кинетики все процессы принципиально обратимы, и исследовать, почему тем

¹ A. Westgren, ZS. f. phys. Chem. 89, 63, 1914. Математическое представление Вестгрена о диффузии частиц, прилипающих к стенке сосуда, а затем диффундирующих отсюда снова в жидкость, совершенно правильно, если—как это принято в его исследовании—толщина первоначально осажденного слоя ничтожна. В случае более толстых слоев должны войти поправочные члены, представляющие некоторое приближение к формуле (17).

¹ M. v. Smoluchowski, Sitz.-Ber. Ak. d. Wissensch. Wien. (IIa) 124, 339—368, 1915.

² См., например, прекрасную статью П. и Т. Эренфест (P. и Т. Ehrenfest, Enzyklor. d. math. Wiss., IV, 2, II).

³ Например „процесс перемешивания“ Гиббса (W. Gibbs, Statist. Mechanics, Ch. XII).

не менее в известных случаях. Появляется кажущаяся необратимость.

Первая попытка исследования в этом направлении¹ была произведена, когда удалось найти воображаемый пример (брауновское движение частицы, находящейся под действием упругой силы), на котором можно математически точно проследить постепенный переход от термодинамически необратимого поведения (замедленное внутренним трением движение около положения равновесия) к неупорядоченному брауновскому молекулярному движению.

Недавно я получил формулы², которые позволяют подобным же образом представить для случая коллоидного раствора переход от стадии обычной необратимой диффузии к стадии неупорядоченных автоматических флуктуаций концентрации. Сейчас я хотел бы изложить дальнейшие исследования по этому вопросу; здесь имеется то преимущество, что для этих процессов уже есть готовые экспериментальные наблюдения, которые легко могут быть еще дополнены.

1. ОБРАТИМОСТЬ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТИ ВО ВРЕМЕНИ.

Подобно тому как в указанном выше воображаемом примере можно было сделать заключение, что формула, представляющая молекулярный процесс, справедлива и для обращенного хода времени, можно и в данном случае доказать, что требование Ломмита здесь выполняется. Для доказательства вос-

¹ M. v. Smoluchowski, Bull. Acad. Cracovie, 418, 1913; Göttinger Vorträge über Kinet. Theorie, 89, 1914 (см. здесь, стр. 199 и 205).

² См. здесь, стр. 228.

пользуемся формулами (18) указанной работы (стр. 239); они гласят следующее:

Если в определенное мгновение в заданной части объема находится n частиц коллоидного раствора, то вероятность того, что это число в течение времени t уменьшится или увеличится на k , составляет:

$$\left. \begin{aligned} P_n(+k) &= e^{-\nu P} \sum_{m=0}^{m=n} \binom{n}{m} (1-P)^{n-m} P^m \frac{(\nu P)^{k+m}}{(k+m)!} \\ P_n(-k) &= e^{-\nu P} \sum_{m=k}^{m=n} \binom{n}{m} (1-P)^{n+m} P^m \frac{(\nu P)^{m-k}}{(m-k)!} \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

Здесь ν означает нормальное число частиц, входящих на этот объем при равномерном распределении, а P может рассматриваться как та часть содержащегося в нем первоначально коллоидного вещества, которая за время t вышла из него по законам обычной теории диффузии, если этот объем был вначале окружен чистым растворителем. Это значение P связано, следовательно, с коэффициентом диффузии D , временем t и размерами рассматриваемой части объема. В случае, когда эта последняя образует плоскопараллельный слой толщины h , мы имеем:

$$P = 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\beta} e^{-y^2} dy + \frac{1}{\beta \sqrt{\pi}} [1 - e^{-\beta^2}], \quad (2)$$

где для краткости положено

$$\beta = \frac{h}{2\sqrt{Dt}}.$$

При частом повторении наблюдений число случаев, когда появится число n , и вслед за ним последует число $(n+k)$, получится, следовательно, если умножить $P_n(+k)$ на величину $W(n)$, которая представляет вероятность того, что в состоянии статистического равновесия число частиц составляет n [73]:

$$W(n) = \frac{e^{-v} v^n}{n!}. \quad (3)$$

Подставляя соответствующие выражения, легко непосредственно показать, что имеет место тождество [74]:

$$W(n) P_n(+k) = W(n+k) P_{n+k}(-k). \quad (4)$$

Но выражение справа означает, подобным же образом, число случаев, когда число $(n+k)$ уменьшается на k единиц, возвращаясь снова к n . Поэтому вообще вероятность того, что в стационарном состоянии за числом n последует m , равна вероятности того, что за такой же промежуток времени числу n предшествовало m .

Это положение, иллюстрирующее равноправие положительного и отрицательного хода времени, требует следовательно, чтобы при систематическом определении изменяющегося числа частиц числа парных групп (nm) и (mn) были равны друг другу. Действительно, приведенный Сведбергом ряд наблюдений, который в указанной работе был подвергнут статистическому исследованию, приблизительно удовлетворяет этому соотношению: числа частоты появления, стоящие в таблице (см. стр. 251), по обе стороны диагонали сходятся так близко, как только можно ожидать, учитывая значительное влияние случайных ошибок.

Таким образом, выведенные нами для обоих частных случаев формулы, как это с самого начала можно было ожидать, удовлетворяют требованию Ломмидта относительно обратимости последовательности во времени. Мы хотим теперь ближе исследовать, каким образом тем не менее может появиться характер необратимости.

II. ВРЕМЕНА ВОЗВРАТА И ОЖИДАНИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СОСТОЯНИЙ.

A. Дискретные наблюдения.

Когда Цермело выдвинул против больцмановского объяснения необратимости положение Пуанкаре о возврате [75], Больцман¹ попытался смягчить это возражение, оценив для одного случая длительность времени, по истечении которого возвращается первоначальное молекулярное состояние [76]. Чудовищную величину этого промежутка времени он рассматривал как доказательство того, что обращение термодинамически необратимых процессов иногда, правда, должно появляться, но в повседневной практике оно наблюдаться не может.

Однако, после того как мы смогли изучить целый ряд явлений так называемых молекулярных флуктуаций, в которых „антиэнтропийное“ поведение [77] может непосредственно наблюдаться, представляется желательным найти критерий, с помощью которого можно определять, находится ли данное явление в области применения закона энтропии.

Больцмановский способ вычисления цикла периодичности Пуанкаре для этой цели не подходит, так

¹ L. Boltzmann, Ann. d. Phys. 57, 773, 1893.

как он указывает лишь, по истечении какого промежутка времени отдельные молекулы известного количества газа могут вернуться к тем скоростям и положениям, которые они занимали первоначально. Он относится, следовательно, не к наблюдаемому макроскопическому состоянию, а к микросостоянию, в котором отдельные молекулы сохраняют свою индивидуальность¹.

Помимо того, продолжительность этого цикла зависит от произвольного условия относительно того, что следует считать совпадением двух состояний, так как молекулярные процессы вообще не вполне, а только квазипериодичны. Поэтому в неоднократно указывавшейся работе я ввел понятие времени возврата, которое относится к экспериментально наблюдаемому параметру; этим устраняется также и второе затруднение, так как в „статических“ системах в случае одного единственного параметра с течением времени должно иметь место точное совпадение с начальным его значением.

В разобранном раньше частном случае было указано математическое значение этого понятия; однако, более общее определение и строгое доказательство роли этой величины отсутствовало [78]. Сейчас я попытаюсь дополнить и уточнить эти соображения, причем в качестве исходного пункта я воспользуюсь указанным выше примером — изменениями числа частиц, содержащихся в заданном объеме, которые иллюстрируются рядом чисел Сведберга².

¹ Наблюдаемые процессы возвращаются поэтому несравненно чаще, чем это можно заключить из продолжительности цикла, так как индивидуальность молекул для нас несущественна.

² Этот пример удобнее, чем примененный мною раньше, в котором наблюдаемый параметр был непрерывной пе-

Специальный характер молекулярной системы не имеет, впрочем, принципиального значения; существенно для нас только то, что наблюдаемый параметр (число частиц) является дискретной переменной и что наблюдения производятся через равные промежутки времени, как это имело место в опытах Сведберга. Тогда происходящие сами собой изменения числа частиц или какого-либо другого параметра могут быть изображены ломаной линией, подобной изображенной на рис. 5, который иллюстрирует часть сведберговского ряда чисел.

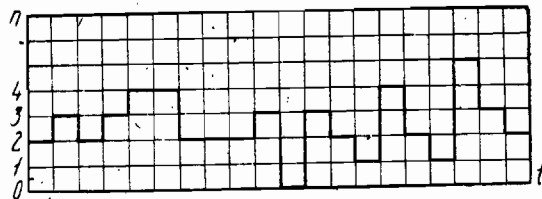


Рис. 5.

Здесь ось абсцисс, представляющая время, разделена на равные отрезки τ , соответствующие продолжительности промежутков между наблюдениями, тогда как ординаты означают наблюдавшиеся числа частиц. Возьмем какую-нибудь определенную ординату, например $n=4$. Тогда „вероятностью“ рассматриваемого значения n будет называться относительная частота его, соответствующая стационарному состоянию, т. е. отношение промежутков, во время которых $n=4$, к полной продолжительности наблю-

ременной. Впрочем, излагаемые в дальнейшем рассуждения отчасти могут быть перенесены и на такой случай.

дений. Обозначим число случаев, когда за крайне большое время значение $n=4$ имело место как-раз в течение k промежутков под ряд, через N_k и, подобным же образом, через M_k число случаев, когда состояние „не- n “ имело место непрерывно (и не более чем) в течение k промежутков.

Тогда вероятность состояния n выразится так:

$$W(n) = \frac{N_1 + 2N_2 + 3N_3 + \dots}{N_1 + 2N_2 + 3N_3 + \dots + M_1 + 2M_2 + 3M_3 + \dots} \quad (5)$$

Это следовательно та же величина, которая выражается формулой (3).

С другой стороны, наши формулы (1), (2) позволяют определить вероятность того, что в промежутке, следующий за появлением значения n , опять появится то же самое значение, так что число n останется без изменения; эта величина с помощью тех же символов может быть, очевидно, определена так:

$$P_n(0) = \frac{N_2 + 2N_3 + 3N_4 + \dots}{N_1 + 2N_2 + 3N_3 + \dots} \quad (6)$$

От этого понятия должно отличаться родственное ему, которое мы сейчас введем и в дальнейшем будем часто употреблять: вероятность того, что имеющееся в данный момент состояние n продолжится еще только один промежуток, т. е., что в ближайший промежуток число снова будет n , но затем уже будет другое число.

Эта вероятность, которую мы обозначим через $\varphi(2\tau)$, составляет:

$$\varphi(2\tau) = \frac{N_2 + N_3 + N_4 + \dots}{N_1 + 2N_2 + 3N_3 + \dots} \quad (7)$$

Подобно этому, выражение

$$\varphi(1\tau) = \frac{\sum_{k=1}^{\infty} N_k}{\sum_{k=1}^{\infty} kN_k} \quad (8)$$

дает вероятность того, что за имеющимся в данное мгновение состоянием n в ближайшем промежутке последует „не- n “, и вообще

$$\varphi(k\tau) = \frac{\sum_{h=k}^{\infty} N_h}{\sum_{h=1}^{\infty} hN_h} \quad (9)$$

означает вероятность того, что имеющееся в данное мгновение состояние n продлится еще как-раз k промежутков и в $(k+1)$ -ом перейдет в какое-либо другое состояние.

Подобные же выражения для состояния „не- n “ мы обозначим через ψ , так что $\psi(k\tau)$ означает, следовательно, вероятность того, что „не- n “ по истечении k промежутков перейдет в n .

Теперь мы можем определить, что следует понимать под временем возврата и связанным с ним понятиями.

Средней продолжительностью состояния n назовем среднее арифметическое всех отрезков времени, в которых существует состояние n ; это выражение мы обозначим через T_1 . С помощью прежних символов мы можем представить его следующим образом:

$$T_1 = \tau \frac{N_1 + 2N_2 + 3N_3 + \dots}{N_1 + N_2 + N_3 + \dots} = \frac{\tau}{\varphi(1\tau)} \quad (10)$$

С другой стороны, средняя продолжительность состояния не- n будет:

$$\Theta_1 = \tau \frac{M_1 + 2M_2 + 3M_3 + \dots}{M_1 + M_2 + M_3 + \dots} = \frac{\tau}{\psi(1\tau)}. \quad (11)$$

Эту величину можно также обозначить и как „среднее время возврата состояния n “.

Напротив, „вероятным временем ожидания“ мы назовем другую величину; она получится, если для каждой точки не- n определить время до ближайшего появления значения n и взять соответствующее среднее:

$$\begin{aligned} \Theta_2 &= \tau \frac{M_1 + (1+2)M_2 + (1+2+3)M_3 + \dots}{M_1 + 2M_2 + 3M_3 + \dots} = \\ &= \sum_{k=1}^{\infty} k\tau\psi(k\tau). \end{aligned} \quad (12)$$

Подобным же образом можно составить время ожидания состояния не- n , которое можно назвать „вероятной длительностью“ состояния n :

$$\begin{aligned} T_2 &= \tau \frac{N_1 + (1+2)N_2 + (1+2+3)N_3 + \dots}{N_1 + 2N_2 + 3N_3 + \dots} = \\ &= \sum_{k=1}^{\infty} k\tau\varphi(k\tau). \end{aligned} \quad (13)$$

Различие между T_1 и T_2 основано следовательно на том, что первая из этих величин представляет среднее по отношению ко всем точкам перехода из состояния n в состояние не- n , тогда как вторая — среднее по всем состояниям не- n .

В подобном же смысле можно определить и величину.

$$T_3 = \tau \frac{N_1 + 2^2N_2 + 3^3N_3 + \dots}{N_1 + 2N_2 + 3N_3 + \dots}, \quad (14)$$

беря для каждой точки n отрезок времени от начала состояния до его конца и составляя для них среднее. Это, однако, не дает ничего существенно нового, так как легко видеть, что в силу соотношения

$$1 + 2 + 3 + \dots + k = \frac{k}{2}(1 + k)$$

имеет место формула

$$T_2 = \frac{1}{2}(T_3 + \tau). \quad (15)$$

Что касается вычисления „средней продолжительности“, то оно выполняется очень просто, даже не зная функций φ , ψ ; так как, очевидно, n должно также часто переходить в не- n , как и наоборот, имеем:

$$N_1 + N_2 + N_3 + \dots = M_1 + M_2 + M_3 + \dots$$

и следовательно [79]:

$$\Theta_1 = T_1 \left[\frac{1}{W(n)} - 1 \right], \quad (16)$$

Учитывая (6) и (10), находим таким образом:

$$T_1 = \frac{\tau}{1 - P_n(0)}; \quad \Theta_1 = \frac{\tau}{W(n)} \frac{1 - W(n)}{1 - P_n(0)}. \quad (17)$$

Мне казалось интересным испытать эти формулы на ряде наблюдений, приведенном Сведбергом, который в неоднократно упоминавшейся работе уже применялся для иллюстрации теоретических вычислений; впрочем, в данном случае, при ограниченности числового материала, нельзя заранее ожидать точного совпадения.

Следующая таблица дает обзор значений средней продолжительности T_1 и среднего времени возврата

Θ_1 найденных эмпирически из этого ряда чисел по определениям (10) и (11), а также и значений, вычисленных теоретически по формулам (17) (причем длительность одного промежутка была принята за единицу), для числа частиц n , приведенного в первом ряду:

n	$P_n(0)$	$W(n)$	$T_{1\text{выч.}}$	$T_{1\text{набл.}}$	$\Theta_{1\text{выч.}}$	$\Theta_{1\text{набл.}}$
0	0,321	0,212	1,47	1,66	5,54	4,48
1	0,354	0,329	1,55	1,50	3,16	3,09
2	0,278	0,255	1,38	1,37	4,05	3,98
3	0,185	0,132	1,23	1,23	8,09	7,13
4	0,111	0,051	1,12	1,23	20,9	16,0

Порядок величины и общий ход величин Θ_1 и T_1 таким образом достаточно подтверждается, хотя конечно о совпадении в деталях здесь думать не приходится ^[80].

В связи с этими понятиями приведем еще один численный пример, который покажет нам, что наблюдавшийся Сведбергом процесс в случае заметно аномальных начальных состояний принимает характер необратимого процесса диффузии.

В сведберговском ряде наблюдений, который обнимает 518 отдельных измерений, числа частиц 1, 2, 3, 4, 5 появляются очень много раз, числа 6 и 7 каждое только один раз; чтобы наблюдать появление еще более высоких чисел, нужно было бы продолжать опыт соответственно дольше. За какое на-

¹ То, что имеется лишь ограниченный ряд наблюдений, при больших временах Θ_1 явилось бы источником систематических ошибок ^[81].

пример время можно ожидать, что удастся констатировать повторение числа 17?

Если вычислить $P_n(0)$ для $n=17$ по формуле (1), то получится чрезвычайно малое значение: крайне невероятно, что за числом 17 последует снова 17, и можно почти достоверно рассчитывать на убыль такого аномально большого числа ¹. Точно так же и $W(17)$ является крайне малым числом.

Формула (17) сводится следовательно для такого рода аномальных состояний к значению

$$\Theta_1 = \frac{\tau}{W(n)}, \quad (18)$$

т. е. дело происходит так, как будто последовательные изменения числа частиц происходят совершенно независимо друг от друга.

Если подставить число 17 в (18), то для T_1 получается время в 10^{18} τ , т. е. приблизительно 500 000 лет, если, так, как это делал Сведберг, производить 39 измерений в минуту. Понятно поэтому, что при начальном значении $n=17$ процесс диффузии в коллоидном растворе должен считаться необратимым, так как возврата к начальному состоянию никогда нельзя дожидаться.

Определение вероятной длительности T_2 значительно труднее, чем вычисление T_1 , так как здесь требуется знание функций φ , ψ , а это требует гораздо более сложных вычислений, чем для функций W , P . Впрочем, соответствующее выражение можно представить и в ином виде, преобразуя (13) так:

$$\frac{T_2}{\tau} = 1 + \frac{N_2 + 2N_3 + 3N_4 + \dots}{N_1 + 2N_2 + 3N_3 + \dots} \times$$

¹ Нормальное число частиц составляет в этом опыте $v = 1,55$.

$$\times \left\{ 1 + \frac{N + 2N_4 + 3N_5 + \dots}{N_2 + 2N_3 + 3N_4 + \dots} \times \right. \\ \left. \times \left[1 + \frac{N_4 + 2N_5 + 3N_6 + \dots}{N_3 + 2N_4 + 3N_5 + \dots} \right] \right\} \dots$$

Первый из дробных многочленов с правой стороны, в силу (6) равен вероятности того, что значение n вновь последует за значением n — мы обозначали ее $P_n(0)$. Вместо этого мы применим здесь символ $W(nn)$. Подобно этому, вторая дробь представляет процентную долю всех тех случаев m , за которыми следует еще третье значение n ; мы обозначим ее через $W(nnn)$ и т. д. Таким образом получим:

$$T_2 = \tau [1 + W(nn) [1 + W(nnn) [1 + W(nnnn) \dots]]]. \quad (19)$$

К сожалению, как-раз определение дальнейших выражений $W(nnn)$ и т. д. для этого случая так запутано, что я до сих пор воздержался от их вычисления. С теми же затруднениями сталкивается и вычисление времени ожидания Θ_2 состояния n .

Только в определенном случае вычисление становится выполнимым, а именно, когда промежутки времени τ так велики, что последствием предшествующих состояний на последующие можно пренебречь и, следовательно, состояния можно рассматривать как взаимно независимые. Тогда имеем:

$$W(n) = W(nn) = W(nnn) = \dots$$

и следовательно

$$T_2 = \frac{\tau}{1 - W(n)}; \quad \Theta_2 = \frac{\tau}{W(n)}. \quad (20)$$

Те же значения получаются здесь и для T_1 , Θ_1 , так как здесь $P_n(0) = W(n)$. Таким образом, в этом пре-

дельном случае оба рассматриваемые понятия совпадают¹ [80].

Значение этого обстоятельства можно проиллюстрировать аналогией с игрой в кости, при которой каждое из чисел от 1 до 6 имеет равную вероятность $W = 1/6$. Если броски происходят через промежутки времени τ , то средняя продолжительность времени, протекающего между двумя последовательными появлениями единицы („время возврата“ единицы) будет $\Theta_1 = 6\tau$. Но вычисляя время, протекающее в среднем от какого-либо непоявления единицы до ближайшего ее появления (время ожидания единицы), мы получим ту же самую величину [82].

В. Непрерывное наблюдение.

До сих пор мы предполагали, что наблюдения производятся дискретно, в равностоящие моменты времени. Теперь исследуем, как дело изменится, если все относится к непрерывному наблюдению.

Общие формулы (10) — (13) принимают тогда вид:

$$T_1 = \frac{1}{\varphi(0)}, \quad \Theta_1 = \frac{1}{\psi(0)}, \quad (21)$$

$$T_2 = \int_0^\infty t \varphi(t) dt, \quad \Theta_2 = \int_0^\infty t \psi(t) dt. \quad (22)$$

Если теперь, подобно прежнему, $\varphi(t) dt$ [или $\psi(t) dt$] означает вероятность того, что — отсчитывая от произвольного момента в пределах состояния n (или, соответственно, не- n) — наблюдаемый параметр, вплоть до момента t сохранит свое значение n (или не- n) и до момента $t + dt$ получит другое значение

¹ Насчет этого см. также уравнение (36), и примечание.

(или, соответственно, значение n). Это можно и дальше детально проследить, а именно, если $f(x, n) dt$ означает вероятность того, что система, вышедшая из x , впервые пройдет значение n в промежутке времени $t \dots t + dt$ и если относительная вероятность различных значений x в стационарном состоянии будет $W(x)$, то очевидно

$$\psi(t) = \sum_x f(x, n) W(x).$$

С другой стороны, функция f связана с максимальным отклонением, так как можно показать, подобно тому, как это сделано в предшествующей статье¹, что среднее одностороннее максимальное отклонение из положения x выражается так:

$$\overline{E}_m = \sum_n \int_0^t [f(x, n) - f(x, n+1)] dt \quad (23)$$

и дальнейшим усреднением по различным значениям x отсюда получится общее максимальное отклонение. Для нашего частного примера проще от общих формул (21), (22) вернуться к прежнему результату (17), с тем, чтобы затем перейти к пределу для $\lim \tau = 0$. Однако оказывается, что в этом случае, в силу соотношения²:

$$\begin{aligned} \lim_{\tau \rightarrow 0} P_n(0) &= \lim [1 - (n + \frac{1}{2})P + \dots] = \\ &= 1 - \frac{2(n + \frac{1}{2})}{h} \sqrt{\frac{D\tau}{\pi}}, \end{aligned} \quad (24)$$

получается предельное значение $\lim T_1 = 0$.

¹ См. там абзац, следующий за уравнением (6), стр. 261.

² Из формулы (1) для $k=0$, учитывая предельное значение (2) [83].

Это станет понятным, если мы рассмотрим ближе, каким образом происходят изменения числа частиц в эмульсии. Когда частица приближается к поверхности, ограничивающей наблюдаемый объем, вследствие ее брауновского движения происходит вообще быстро-переменное изменение числа частиц, причем при каждом переходе частицы через поверхность число n скачком меняется на единицу. По соответствующим формулам, такие изменения числа частиц должны даже происходить бесконечно быстро, так

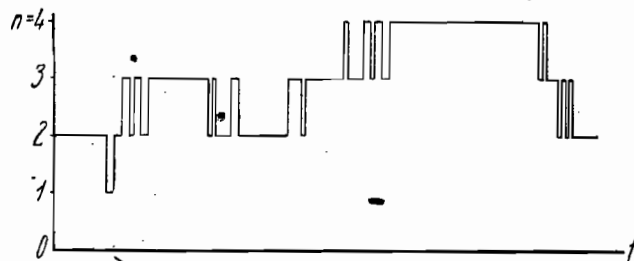


Рис. 6.

как брауновская траектория частицы представляет собой, как известно, недифференцируемую кривую с бесконечным числом изломов¹. Поэтому при непрерывном наблюдении вместо рис. 5 появится графическое изображение типа рис. 6.

Так как число изломов должно считаться бесконечно большим и, следовательно, $\sum_k N_k = \infty$, полная

¹ Известная формула $\Delta x = \sqrt{2Dt}$ указывает, что в бесконечно малые промежутки времени бесконечно малые смещения происходят с бесконечно большой скоростью [84].

же продолжительность времени конечна, среднее значение будет естественно бесконечно малым.

Казалось бы поэтому, что понятия средней продолжительности и времени возврата T_1 , Θ_1 , при непрерывном наблюдении становятся бессодержательными. Иначе дело обстоит с вероятной продолжительностью и временем ожидания T_2 , Θ_2 ; они остаются конечными, если только промежутки времени, в течение которых непрерывно продолжается рассматриваемое состояние n , остаются конечными, подобно тому как это изображено на рисунке.

Однако и величинам T_1 , Θ_1 может быть приписан разумный смысл, если учесть, что формула для брауновского движения действительна только для времен, значительно превосходящих промежутков времени τ , требующийся для прохождения „среднего приблизительно прямолинейного пути“.

В действительности истинное мгновенное движение происходит с молекулярной скоростью, соответствующей массе частицы¹, и для промежутков времени, значительно более коротких, чем τ , формулу для брауновского движения следует заменить таким условием — это повлечет за собой также и соответствующее изменение в выражении (2) для P . Это последнее представляет собой ту часть находившегося первоначально в слое h вещества, которая вследствие диффузных молекулярных движений за время t перейдет через ограничивающие слой поверхности.

¹ По другому поводу (Festschrift anl. d. 250 jähr. Jubil. d. Universität Lemberg, Krakau 1911) я разобрал вопрос, следует ли при определении молекулярной скорости частиц эмульсии учитывать вызываемую наличием жидкой среды „кажущуюся массу“. Здесь мы не будем касаться этого усложнения.

Согласно известной формуле для числа столкновений, число частиц, падающих на единицу поверхности за единицу времени составляет $\frac{NC}{\sqrt{6\pi}}$ [85], где

N означает число частиц в единице объема; следовательно P будет

$$\lim_{t \rightarrow 0} P = \frac{2Ct}{h\sqrt{6\pi}} \quad [86]. \quad (25)$$

Теперь для средней продолжительности состояния, характеризуемого наличием n частиц в рассматриваемом слое, мы получаем¹:

$$T_1 = \frac{h\sqrt{6\pi}}{2(n+v)C}. \quad (26)$$

Соответственно этому для среднего времени возврата состояния n получается значение:

$$\Theta_1 = \frac{h\sqrt{6\pi}}{2(n+v)C} \frac{1 - W(n)}{W(n)} \quad [87]. \quad (27)$$

В сведберговском ряде опытов истинная средняя скорость частиц C определяется через их массу M по формуле [4]

$$C = \sqrt{\frac{3H\Theta}{NM}},$$

¹ Эту формулу, а также и следующую за ней, можно понять и непосредственно, в смысле (21); число частиц n меняется каждый раз, как одна из внутренних (распределенных с плотностью n/h) или внешних частиц (распределенных с плотностью v/h) перейдет через боковые поверхности слоя. Число изменений будет следовательно $\frac{2(n+v)C}{h\sqrt{6\pi}}$ в секунду.

что дает $C = 26 \text{ см/сек.}$ Средняя длительность промежутка между двумя последовательными появлениями числа 17 получается в 161 сутки, но даже и тогда такое число частиц может наблюдаться каждый раз в среднем в течение времени $T_1 = 9 \cdot 10^{-7} \text{ сек.}$; даже если физик и сделает подобное наблюдение, он несомненно решит, что ошибся. Результат, следовательно, в том отношении сходен с относящимся к дискретному наблюдению, что и здесь такие начальные условия приводят к практически необратимому ходу процесса [88].

Перейдем теперь к вычислению вероятной продолжительности состояния, характеризуемого наличием n частиц в слое h , обращаясь к определению (22). Такое состояние продолжается только до тех пор, пока ни одна из n частиц не покинет рассматриваемую область и ни одна новая частица не войдет в нее извне. Могло бы еще случиться, что вход и выход произойдут одновременно, так что число n останется неизменным; однако, вероятность такого происшествя очевидно исчезающе мала.

Определим прежде всего, с какой вероятностью можно ожидать первого появления внешней частицы до определенного момента времени. Строгий ответ получается здесь по способу, подобному примененному в предшествующей работе, применяя определенные там коэффициенты a_{nm} . Однако практически равноценные результаты и гораздо более простым путем дает соответствующее применение теории диффузии, которая уже и в указанном случае являлась эквивалентом более подробного расчета.

Представим себе, что первоначально в слое толщиной H (которая предполагается бесконечно большой) находилась одна единственная частица, причем все значения абсциссы x в пределах от 0 до H

считаются равновероятными. Тогда это можно сравнивать со слоем равномерно распределенного вещества; если на поверхности $x = 0$ этого слоя концентрация, начиная с момента $t = 0$, поддерживается равной нулю, то вероятность того, что наша частица за время t ни разу не перейдет через поверхность $x = 0$, численно совпадает с той частью вещества, первоначально находившегося во всем слое, которая еще не перешла через поверхность слоя, несмотря на процесс диффузии [70].

Количество прошедшего вещества будет ¹;

$$A = N \int_0^t \sqrt{\frac{D}{\pi t}} dt = 2N \sqrt{\frac{Dt}{\pi}}, \quad (28)$$

первоначально же было количество HN ; следовательно, вероятность того, что наша частица еще не перешла через граничные поверхности, будет:

$$U = 1 - \frac{2}{H} \sqrt{\frac{Dt}{\pi}}.$$

Если теперь вместо одной частицы в нашем слое имеется n частиц, то вероятность W_1 того, что ни одна из них до момента t не перейдет через эти поверхности, будет:

$$W_1 = U^n.$$

В качестве меры для распределения частиц введем число ν , приходящееся нормально в среднем на наблюдаемую толщину h , так что $n = \frac{\nu}{h} H$; если мы толщину слоя H возьмем достаточно большой, то

¹ Ср. предшествующую работу, формула (16), стр. 269.

с достаточной степенью точности можно положить:

$$W_1 = \lim_{H \rightarrow \infty} \left[1 - \frac{2}{H} \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} \right]^{\frac{\nu}{h} H} = e^{-\frac{2\nu}{h} \sqrt{\frac{Dt}{\pi}}} \quad (29)$$

Подобные же рассуждения применимы и к n „внутренним“ частицам. Если первоначально имелся равномерно заполненный слой h и, начиная с момента $t=0$, концентрация на обеих его поверхностях поддерживается равной нулю, то распределение можно, как известно, представить в виде ряда:

$$n = \frac{4}{\pi} \sum_{k=1}^{k=\infty} \frac{1}{k} e^{-\frac{Dk^2\pi t}{h^2}} \sin \frac{k\pi x}{h}, \quad (30)$$

в котором суммирование простирается на все нечетные числа k от 1 до ∞ [89].

Для нашей цели, однако, более подходит другое разложение, которое получается из частного решения (17) прежней работы аналогично методу зеркального изображения Даламбера, а именно [90]:

$$n = \frac{2}{\sqrt{\pi}} [\Phi(x) + \Phi(l-x) - \Phi(l+x) - \Phi(2l-x) + \Phi(2l+x) + \Phi(3l-x) - \dots], \quad (31)$$

где для краткости положено:

$$\Phi(x) = \int_0^{\frac{x}{2\sqrt{Dt}}} e^{-y^2} dy.$$

Отсюда видно, что если только значение $\frac{4Dt}{h^2}$

мало, то для количества выходящего с обеих сторон вещества опять может применяться формула (28) [91], так что полное процентное содержание будет

$$U = 1 - \frac{4}{h} \sqrt{\frac{Dt}{\pi}}.$$

Если, следовательно, первоначально в нашем слое имелось n частиц, то вероятность того, что до момента t ни одна из них не перейдет через какую-либо из его боковых поверхностей, будет

$$W_2 = \left[1 - \frac{4}{h} \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} \right]^n, \quad (32)$$

а это для малых значений t опять можно заменить показательной функцией. Комбинируя ее с двумя выражениями (29), относящимися ко входу внешней частицы, мы можем таким образом представить процентный закон для случаев, когда первоначальное число частиц n остается неизменным до момента t в виде

$$W = W_1^2 W_2 = e^{-\frac{4(n+\nu)}{h} \sqrt{\frac{Dt}{\pi}}}. \quad (33)$$

Вероятность того, что число n в промежутке $t \dots t+dt$ впервые перейдет в $(n+1)$ или в $(n-1)$, будет следовательно $-\frac{dW}{dt} dt$ и вероятная продолжительность состояния n получится отсюда в виде

$$T_2 = - \int_0^{\infty} t \frac{dW}{dt} dt = \int_0^{\infty} W dt = \frac{\pi h^2}{8(n+\nu)^2 D}. \quad (34)$$

Замечательно, что выражение того же порядка величины можно найти посредством совсем примитивных рассуждений, если прибегнуть к помощи выведенной в свое время формулы¹

$$\Delta^2 = 2\nu P,$$

которая определяет средний квадрат изменения числа частиц, происходящего за известное время. Для малых промежутков времени P можно приближенно найти, как это указано в формуле (24); таким образом получается [92], что для того, чтобы число частиц изменилось в среднем на единицу,

должно пройти время $t = \frac{\pi h^2}{16\nu^2 D}$. Точного совпадения с предшествующим результатом нельзя ожидать уже потому, что здесь речь идет о среднем изменении, происходящем за определенный промежуток времени, раньше же об изменении, происшедшем впервые.

Если мы теперь сравним только что полученную вероятную продолжительность T_2 с выведенной ранее (26) средней продолжительностью T_1 состояния n , то бросается в глаза существенное различие как в строении формулы, так и в порядке величины результата. Так, для нашего примера (при $n = 17$, $\nu = 1,55$, $D = 10^{-7}$) получается:

$$T_2 = 4,6 \cdot 10^{-3} \text{ сек.}$$

Если соотношение между Θ_2 и T_2 здесь будет таким же, как и между Θ_1 и T_1 ², то получилось бы:

¹ См. здесь, стр. 241, уравнение (23).

² Вообще говоря, это не будет иметь места [см. абзац, следующий за уравнением (43)], поэтому мы и выражаемся здесь предположительно.

$$\Theta_2 = \frac{h^2 \pi}{8(n + \nu)^2 D} \frac{1}{W(n)}. \quad (35)$$

Отсюда следует, что в условиях опытов Сведберга для того, чтобы заметить появление числа 17, нужно было бы наблюдать в течение 2000 лет.

III. ПОЯСНЕНИЕ ПУТЕМ АНАЛОГИИ С ДРУГИМИ ПРОЦЕССАМИ.

На первый взгляд кажется удивительным, что двум слегка отличающимся определениям продолжительности состояния, которые мы назвали средней и вероятной, соответствуют величины, так сильно отличающиеся, и количественно и качественно. Это обстоятельство легко, однако, разъясняется путем аналогии с некоторыми другими явлениями, и этим создается ясная картина изменчивости молекулярных процессов.

Представим себе, например, разряды питаемой от индуктора лейденской банки. Каждая искра состоит тогда из большого числа быстро следующих друг за другом частичных разрядов и промежутки времени между ними крайне малы по сравнению с промежутками между отдельными искрами. Тогда средний промежуток между двумя последовательными разрядами Θ_1 (отнесенный к полному числу разрядов) лишь немногим больше, чем период колебаний разрядного контура. Вероятное время ожидания Θ_2 (отнесенное ко всем моментам времени, как к исходным точкам), напротив, приблизительно совпадает тогда с половиной промежутка между двумя искрами; оно будет, следовательно, совсем другого порядка величины и зависит от других условий опыта, чем Θ_1 .

Существенным моментом, обуславливающим раз-

личие между этими двумя величинами, является очевидно то обстоятельство, что частичные разряды происходят не случайным образом; наступление первого из них тотчас неизбежно влечет за собой весь ряд остальных. В этом отношении мы можем различать три категории процессов:

1. Случайные события, которые друг на друга совершенно не влияют, как например столкновения молекулы разреженного газа с другими молекулами или распад атома радиоактивного вещества; они распределяются на линии времени совершенно неправильно, и Θ_1 и Θ_2 здесь совпадают. Если kdt означает тогда вероятность того, что такое событие произойдет в промежутке времени $t \dots t + dt$, то средняя длительность промежутка и время ожидания будут:

$$\Theta_1 = \Theta_2 = \frac{1}{k}, \quad (36)$$

и легко доказать, что относительная вероятность различных промежутков определяется формулой

$$W(t) dt = ke^{-kt} dt. \quad (37)$$

В теории средней длины пробега эта формула выведена еще Клаузиусом, а к наблюдению сцинтилляций радиоактивного распада она применена впервые Марсденом и Бареттом¹ [88].

¹ Напрашивающееся, но тем не менее ошибочное заключение, что должно быть $\Theta_1 = 2\Theta_2$, является основой направленного против клаузиусовского вычисления средней длины пути возражения Кортвега (Clausius, *Wärmetheorie* 3, 208). См. также: E. Marsden a. T. Barratt, *Proc. Phys. Soc.* 23, 367, 1911; *Phys. ZS.* 12, 193, 1911; L. Bortkiewicz, *Die radioaktiven Strahlungen*, Berlin, 1913.

2. Если имеются явления, в которых повторение события не облегчается наступлением предшествующего (как в случае искрового разряда), но затрудняется, то было бы $\Theta_1 > \Theta_2$. В крайнем случае подобного рода события будут происходить через равные промежутки времени, и тогда очевидно

$$\Theta_2 = \frac{1}{2} \Theta_1.$$

3. Если наступление какого-либо события благоприятствует его повторению или, другими словами, если существует положительное вероятностное последствие (как в рассматриваемых в этой работе молекулярных процессах), то события происходят частями, и этим вызывается увеличение Θ_2 по сравнению с Θ_1 [80].

В примере искрового разряда явление протекает Впрочем чересчур закономерно и для случая остается слишком мало места: больше аналогии с нашей проблемой имеет следующий пример, который непосредственно с нею связан и, помимо того, сам по себе представляет известный интерес.

Представим себе, что внутри сосуда, наполненного идеальным газом, описана шаровая поверхность (радиуса a) и поставим себе вопрос: как долго молекула газа остается в среднем внутри этого шара? При более точной формулировке мы должны различать:

а) среднюю продолжительность пребывания T_1 , т. е. время, протекающее в среднем между входом молекулы в шар и ближайшим выходом из него, причем усреднение простирается на все случаи входа;

б) вероятную продолжительность пребывания или ожидаемое время выхода T_2 , от мгновенного положения молекулы в шаре до ближайшего выхода,

причем все начальные положения молекулы внутри шара должны учитываться с одинаковым весом.

Величину T_1 вычислить очень легко, если рассматривать поверхность шара как твердую стенку, так как тогда T_1 можно считать временем, проходящим между двумя последовательными ударами данной молекулы о стенку. Все находящиеся внутри молекулы совершают $4a^2\pi \frac{NC}{\sqrt{6\pi}}$ ударов [86], откуда следует, что

каждая из них ударяется о стенку $\frac{C}{a} = \sqrt{\frac{3}{2\pi}}$ раз в единицу времени и следовательно

$$T_1 = \sqrt{\frac{2\pi}{3}} \frac{a}{C}. \quad (38)$$

Тот же результат можно вывести и непосредственным подсчетом средней длины отрезков, проходимых внутри шара в предположении, что длина пути λ велика по сравнению с радиусом, если при этом учесть распределение скоростей. Однако, простые соображения показывают, что этот результат вообще не может зависеть от средней длины пути, так что наша формула должна иметь общее значение [88].

Напротив, время T_2 , протекающее в среднем до ближайшего выхода из шара находящейся в нем молекулы, очевидно в сильной степени зависит от длины свободного пути λ . Вычисление исходит при этом из само собой разумеющегося предположения, что с течением времени все элементы объема внутри шара будут одинаково часто служить исходными точками.

Действительно, если средняя длина пути очень велика, то пути, проходимые молекулами в шаре, мо-

гут рассматриваться как прямые; средняя длина их будет во всяком случае порядка величины a и время T_2 , так же как и T_1 , будет порядка $\frac{a}{C}$.

Если, однако, длина свободного пути очень мала, то молекулы совершают своего рода брауновское движение, а именно находящиеся в глубине, прежде чем достигнуть поверхности, будут описывать очень сложные, сравнительно длинные зигзагообразные пути. Время, которое они на это в среднем употребят, получается так же как и в предшествующем разделе, на основании обычной теории диффузии, а именно, нужно вычислить, какая часть вещества, вначале равномерно заполнявшего шар, продиффундирует наружу, если концентрация на его поверхности постоянно поддерживается равной нулю.

Обычными методами получается, что распределение концентрации в момент t будет [84]:

$$\rho = \rho_0 \sum_{k=1}^{\infty} \frac{(-1)^{k+1}}{k} e^{-\frac{Dk^2\pi^2 t}{a^2}} \sin \frac{k\pi r}{a}. \quad (39)$$

Средняя относительная плотность внутри шара представляет нам вероятность того, что молекула, сначала находившаяся где-либо внутри, еще не пе-

¹ Следует заметить, что здесь T_2 количественно отличается от T_1 ; это связано с тем, что распределение событий входа и выхода во времени происходит не совсем случайно. Это видно уже из того, что за каждым входом должен последовать выход в пределах промежутка времени, не большего чем $\frac{2a}{C}$.

решла через поверхность шара; она убывает следовательно по закону:

$$\bar{\rho} = \rho_0 \frac{6}{\pi^2} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{k^2} e^{-\frac{Dk^2\pi^2 t}{a^2}} \quad (40)$$

и отсюда получается время, нужное в среднем для выхода:

$$T_2 = \frac{6a^2}{D\pi^4} \left[1 + \left(\frac{1}{2}\right)^4 + \left(\frac{1}{3}\right)^4 + \left(\frac{1}{4}\right)^4 + \dots \right] \quad (41)$$

Подставляя сюда коэффициент диффузии $D = \frac{C\lambda}{3}$ [95], мы получим приближенное значение:

$$T_2 = \frac{18a^2}{\pi^4 C\lambda}, \quad (42)$$

которое больше чем T_1 в $\frac{a}{\lambda}$ раз. Совершенно аналогичные результаты имеют место для пребывания частиц эмульсии в определенном объеме.

Различие между T_1 и T_2 очевидно и в этом примере вызывается характерным вероятностным последствием: проходит сравнительно много времени, пока частица в своем брауновском движении достигнет поверхности, но если она один раз уже перешла ее, то крайне вероятно, что за короткое время она будет многократно входить и выходить. При оценке продолжительности пребывания величина T_2 гораздо лучше соответствует нашему физическому ощущению, так как инстинктивно мы считаем все начальные положения внутри шара равноправными. Чтобы перейти к T_1 , нужно себе представить, что частица каждый раз переносится к поверхности шара и что мы бе-

рем среднее из соответствующих времен прохождения. Оно будет, конечно, гораздо меньше, чем T_2 , так как такая частица сравнительно редко будет проникать в более глубокие слои.

Также и для величин Θ_1 и Θ_2 в нашем примере имеются точные аналогии. Первая представляет среднее время возврата для входа частицы, которое зависит от отношения объема шара к объему V всего сосуда:

$$\Theta_1 = T_1 \frac{4\pi a^3}{3V}. \quad (43)$$

Напротив, вероятное время ожидания для входа частицы зависит также от формы сосуда, и если она задана, то его можно вычислить подобным же образом, как и T_1 .

IV. КРИТЕРИИ НЕОБРАТИМОСТИ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ПРОЦЕССОВ.

Точно сформулированные в предшествующих разделах понятия времени возврата дают подлинные критерии для граничности применимости закона энтропии. Представляется ли нам какой-либо (зависящий от одного параметра) процесс обратимым или необратимым, а это ведь и является основным пунктом всего вопроса, зависит не от рода процесса, а только от начального состояния и от продолжительности наблюдения, причем все может быть выражено простым правилом: процесс представляется нам

$\left\{ \begin{array}{l} \text{обратимым} \\ \text{необратимым} \end{array} \right\}$, если рассматриваемое состояние обладает $\left\{ \begin{array}{l} \text{длительным} \\ \text{кратким} \end{array} \right\}$ временем возврата (или

временем ожидания), по сравнению с продолжительностью наблюдения.

Каким из двух применявшихся нами по преимуществу определений для времени возврата следует при этом воспользоваться, это зависит очевидно от следующих обстоятельств.

Если наша система выходит из рассматриваемого состояния как из начального и мы спрашиваем, можно ли ожидать его автоматического возвращения за имеющееся в нашем распоряжении время, то мерой для этого является среднее время возврата Θ_1 . Если же мы начальное состояние оставим неопределенным (соответственно термодинамическому равновесию) и захотим узнать, когда само собой наступит определенное, быть может термодинамически аномальное, состояние, то это мы сможем определить по длительности вероятного времени ожидания Θ_2 .

При этом, как правило, может иметь место положительное вероятностное последствие первоначального состояния, подобно исследованным до сих пор случаям; в результате Θ_2 будет больше, чем Θ_1 , а часто и совсем другого порядка величины [80].

Последнее заключение на первый взгляд противоречит тому, что в наших формулах (26), (34) число ν , а вместе с тем и значение отношения $\frac{T_1}{T_2}$ можно произвольно увеличить, увеличивая поверхность рассматриваемого слоя. Однако это противоречие устраняется, если заметить, что наша формула для T_2 ¹ действительно только для промежутков времени, превосходящих некоторую нижнюю границу, так как применявшаяся там теория диффузии не является

точной. Действительно, ведь вследствие диффузии через единицу поверхности никогда не может пройти большее количество вещества, чем это соответствует полному числу сталкивающихся молекул. Таким образом для (34) имеет место условие

$$\frac{NC}{\sqrt{6\pi}} < N \sqrt{\frac{D}{\pi t}}.$$

Следовательно, вычисление при помощи обычной теории диффузии применимо только по прошествии времени, большого по сравнению с

$$t = \frac{6D}{C^2},$$

и формула (39) действительна только тогда, когда плотность частиц удовлетворяет условию:

$$\frac{\nu}{h} \ll \frac{C}{6D}.$$

Если же она, напротив, заметно превосходит эту границу, то эта формула уже неприменима и нужно положить $T_2 = T_1$, что ясно также и непосредственно, так как тогда вся линия времени будет перекрываться взаимно независимыми и поэтому совершенно случайными флуктуациями различных молекул.

Для опытов с эмульсиями, подобных опытам Сведберга, эти возможности по практическим условиям не играют роли; однако в одном случае, который мы сейчас разберем, они имеют значение. Применим наши теперешние методы к одной задаче, которую мы предварительным образом рассматривали в упомянутой работе (здесь предшествующая статья).

¹ Так же как и вообще формулы нашей упоминавшейся раньше работы (здесь предшествующая статья).

минавшей уже работе¹: это обратимость диффузии кислорода и азота.

Представим себе, что в атмосферном воздухе нормальной плотности описана шаровая поверхность радиуса a ; спрашивается, через какой промежуток времени можно ожидать, что само собой произойдет частичное разделение, и кислород в указанном объеме примет концентрацию на 10% выше нормальной. По аналогии с (26), (27) и (34) для шара легко могут быть выведены следующие формулы [96]:

$$T_1 = \sqrt{\frac{2\pi}{3}} \frac{a}{(n+\nu)C}, \quad (44)$$

$$T_2 = \frac{a^2\pi}{18(n+\nu)^2 D}, \quad (45)$$

впрочем вторая из них по указанным выше соображениям практически неприменима. Время возврата Θ_1 в результате приближенного разложения формулы (3) принимает вид:

$$\Theta_1 = \frac{a\pi}{C\sqrt{3\nu}} e^{\frac{\nu^2}{2}}. \quad (46)$$

Полагая число молекул газа на единицу объема равным $3 \cdot 10^{19}$ и беря $C = 4,8 \cdot 10^4$, $\delta = 0,01$, получим таким образом для шара:

при радиусе в 1 см время возврата Θ_1 порядка $10^{(10^{14})}$ сек.,

при радиусе в $3 \cdot 10^{-5}$ см время возврата Θ_1 порядка 10^6 сек.,

при радиусе в $2,5 \cdot 10^{-5}$ см время возврата Θ_1 порядка 1 сек.,

¹ Этот вопрос уже неоднократно обсуждался, в частности Больцманом (L. Boltzmann, Ann. d. Phys. 60, 392, 1897), но, помимо указанной выше, попыток к его количественному разрешению не делалось.

при радиусе в $1 \cdot 10^{-5}$ см время возврата Θ_1 порядка 10^{-11} сек.

Такие колоссальные различия во времени возврата нашего частичного разделения достаточно разъясняют, почему диффузия O_2 и N_2 для видимых объемов должна рассматриваться как совершенно необратимая, тогда как в ультрамикроскопических, а отчасти и в микроскопических областях она является вполне обратимым¹ явлением.

Таким образом, для случаев подобного рода область действительности термодинамических методов может быть точно установлена.

Качественно приблизительно совпадающие оценки я получил в упоминавшейся работе на основании другого, более гипотетического рассуждения. Для результата существенным является прежде всего показатель степени, поэтому в несколько грубом приближении можно также сказать: второй основной закон имеет место в таких диффузионных процессах, которые происходят в областях, значительно превосходящих область средней флуктуации $\delta = \frac{1}{\sqrt{\nu}}$.

Сравнение с величиной средней флуктуации может оказаться полезным в качестве первой точки опоры и в других случаях, когда мы не в состоянии вычислить времена возврата или ожидания [97].

¹ Правильнее было бы сказать „обращающимся“, так как она обращается сама по себе; когда произойдет обращение — это зависит от неподдающихся контролю микропроцессов, а не от произведенного нами бесконечно малого изменения микроскопических параметров. Такой индетерминистический момент является идеей, совершенно чуждой термодинамике.

М. СМОЛУХОВСКИЙ.

ЗАМЕЧАНИЕ О РАСЧЕТЕ БРАУНОВСКОГО МОЛЕКУЛЯРНОГО ДВИЖЕНИЯ В ОПЫТАХ ЭРЕНХАФТА-МИЛЛИКЭНА¹.

Ввиду важности, которую приобрели измерения Милликэна и Флетчера для обоснования электронной теории, а также ввиду всё еще нерешенного спора об истолковании опытов Эренхафта [²], противоречащих этим измерениям, представляет интерес осветить яснее один относящийся сюда пункт математической теории; развитой преимущественно Флетчером²; впрочем окончательные результаты упомянутых исследований от этого существенно не изменятся.

Речь идет здесь о том, чтобы выразить математически комбинацию падения и брауновского движения и, на основании многократных измерений времени падения, соответствующего определенному расстоянию, выделить эти две составляющие части.

¹ М. v. Smoluchowski, Phys. ZS. 16, 318 — 321, 1915.

² Н. Fletcher, Phys. Rev. 33, 81, 1911. Эта работа вносит улучшение в исследование, которое привело автора к неправильной формуле, опубликованной в Phys. ZS. 12, 202, 1911 [формула (20)]. Применения этой теории: Н. Fletcher, Phys. Rev. 4, 440, 1914; C. F. Eyring, Phys. Rev. 5, 412, 1915.

Известно¹, что вероятность того, что частица, первоначально вышедшая из точки $x = b$ и находящаяся под действием постоянной силы, по прошествии времени t окажется между абсциссами x ... $x + dx$, равна:

$$W(x) dx = \frac{1}{2 \sqrt{\pi Dt}} e^{-\frac{(x-b+ct)^2}{4Dt}} dx, \quad (1)$$

где c есть скорости, сообщаемая постоянной силой (в пренебрежении брауновским движением), а D — „коэффициент диффузии частицы“, зависящий от формы частицы и от вязкости окружающей среды.

Следовательно вероятность того, что такая частица перейдет за это время через плоскость $x = 0$ в отрицательное полупространство, равна:

$$U(t) = \int_{-\infty}^0 W(x) dx,$$

и стало-быть вероятность того, что в момент $t + dt$, но не в момент t , она окажется под нулевой плоскостью, очевидно равна:

$$M(t) dt = \frac{dU}{dt} dt.$$

Обозначив показатель степени в (1) через y и введя для краткости

$$\frac{b-ct}{2 \sqrt{Dt}} = \omega,$$

¹ См. Н. Fletcher а. а. О. или М. v. Smoluchowski, Bull. Acad. Cracovie, 1913, 418 (здесь, стр. 205).

получим последовательно:

$$M(t) dt = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \frac{d}{dt} \int_{-\frac{b-ct}{2\sqrt{Dt}}}^{\infty} e^{-y^2} dy dt = e^{-\omega^2} \frac{d\omega}{dt} dt =$$

$$= \frac{b+ct}{4\sqrt{\pi Dt^3}} e^{-\frac{(b-ct)^2}{4Dt}} dt. \quad (2)$$

Последнее выражение можно рассматривать как вероятность того, что частица за время от t до $t+dt$ пересечет нулевую плоскость. Необходимо однако заметить, что эта вероятность не соответствует наблюдаемой на опыте частоте прохождений через определенную точку, так как при этом не контролируют, находится ли частица в определенный момент времени выше или ниже наблюдаемой черты, а стараются отметить время, как только частица достигает в первый раз нулевой черты, а вычисление вероятности для такого времени падения это совершенно иная задача¹.

¹ Странно, что никто из многочисленных наблюдателей, принимавшихся за подобного рода измерения, не объясняет метода, по которому производится учет этого времени в том случае, если частица, перейдя один раз черту, снова движется обратно вопреки силе тяжести, пересекает черту при подъеме, затем снова пересекает ее при опускании и позднее достигает следующей черты. Мы будем считать, что при этом отмечается всегда время при прохождении через черту в первый раз. Хотя уравнение (2) здесь также применимо, но метод расчета наблюдений делается при этом гораздо более сложным, так как промежутки времени для прямых пересечений черты должны считаться положительными и для обратных — отрицательными.

При подобном представлении существует вообще четыре возможности для изменения положения частицы:

- | | | | |
|------------|-----------|------------|-----------|
| A) при t | $x < 0$; | при $t+dt$ | $x < 0$, |
| B) " " | $x > 0$; | " " | $x > 0$, |
| C) " " | $x < 0$; | " " | $x > 0$, |
| D) " " | $x > 0$; | " " | $x < 0$. |

Противопоставляемое движению падения отклонение в смысле D для больших времен естественно маловероятно; однако для коротких промежутков времени оно должно непрерывно наблюдаться, так как в формуле (1) исчезает влияние скорости s для времени $t=0$. Формула (2) указывает общий результат этих четырех возможностей, тогда как при указанном методе измерений учитываются только первые три возможности.

Флетчер не упоминает в своей работе (цитированной выше) об этом различии; при его методе расчета, в основном совпадающем с вышеизложенным, формула (2) рассматривается как мера вероятности для времени падения t при таком наблюдении. На основании этого он приходит далее к заключению, что среднее, необходимое для прохождения расстояния b , время \bar{t} , больше, чем нормальное время, ожидаемое при отсутствии брауновского движения; обозначая последнее через t_g , будем иметь таким образом:

$$\bar{t} = t_g + \frac{D}{c^2}. \quad (3)$$

Для вычисления интенсивности брауновского движения по измерениям t , Флетчер подыскивает далее по этой формуле отдельно средние значения для времени падения: большее чем t_g и соответственно

меньшее чем t_g . Для полуразности этих средних значений получается соотношение:

$$\tau = \frac{t_+ - t_-}{2} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{t_g}{z^2} \int_0^{\infty} e^{-x} \sqrt{x + z^2} dx \quad (4)$$

(где через z для краткости обозначено $z = \sqrt{\frac{bc}{D}}$),

в то время как полусумма их равна общему среднему значению $\bar{t} = \frac{1}{2}(t_+ + t_-)$.

Разлагая в ряд интеграл (4), Флетчер получает окончательно приближенную формулу:

$$z = \sqrt{\frac{bc}{D}} = \frac{t_g}{\tau} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left[1 + \frac{1}{2z^2} - \frac{1}{4z^4} + \dots \right], \quad (5)$$

которая служит ему для вычисления D по экспериментальным значениям τ .

Имеющаяся в действительности уточненная выше проблема представляет обобщение задачи, которой я занимался недавно по другому поводу¹. Эта задача заключалась в определении вероятности того, что частица, подверженная только брауновскому движению, к определенному времени испытает положительное отклонение, перед этим еще не достигнутое. В дан-

¹ См. здесь, стр. 256. Полученная здесь формула (1) в пределе

$$\lim_{m \rightarrow \infty} a_{nm} \left(\text{при } m = \frac{t}{\tau}, D = \frac{\delta^2}{2\tau}, b = n\delta, \lim_{m \rightarrow \infty} \frac{n}{m} = 0 \right)$$

переходит в нашу формулу (8) (для случая $c = 0$). Отсюда легко также получить и формулу (15) той работы.^[100]

ном случае вопрос усложняется тем, что присоединяется еще влияние силы тяжести. Здесь можно применить тот непосредственный метод, которым я пользовался в упомянутой работе и который приводит там к цели; но гораздо проще воспользоваться здесь другим косвенным способом, справедливость которого там же обосновывается и который легко обобщается также на этот случай^[101].

Формулу (1) можно понимать так же, как закон распределения для вещества, которое в начальный момент времени было сконцентрировано в точке $x = 0$, а затем стало опускаться на дно с постоянной скоростью c , распространяясь одновременно во все стороны вследствие диффузии (в зависимости от величины коэффициента диффузии D). Эта формула представляет следовательно частный интеграл дифференциального уравнения¹ для диффузии тяжелого вещества, которое имеет вид^[101]:

$$\frac{\partial u}{\partial t} = D \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + c \frac{\partial u}{\partial x}. \quad (6)$$

Но если мы интересуемся вероятностью перехода „впервые“ через абсциссу $x = 0$, то необходимо еще добавочное условие, что частица, достигая нулевой плоскости, моментально исключается из дальнейшего рассмотрения. Такую картину дает например распределение частиц гуммигута, взвешенных в слабо подкисленной водной среде, которые выходят из точки $x = b$ и при попадании на стеклянную стенку, расположенную в нулевой плоскости, остаются там прилипшими².

¹ Точно так же она может быть интерпретирована как изображение теплопроводности, соединенной с конвекционным током в направлении отрицательных x .

² См. например обсуждаемые далее опыты Бриллиюна.

Нам необходимо таким образом получить интеграл вышенаписанного уравнения для случая, когда в нулевой плоскости $x=0$ концентрация всё время равна нулю ($u=0$). Я нашел для него следующее выражение:

$$u = \frac{1}{2\sqrt{\pi Dt}} e^{-\frac{c^2 t}{4D}} - \frac{c(x-b)}{2D} \left[e^{-\frac{(x-b)^2}{4Dt}} - e^{-\frac{(x+b)^2}{4Dt}} \right]. \quad (7)$$

Посредством простых вычислений легко убедиться, что это же решение удовлетворяет уравнению (6) при граничных условиях $u=0$ для $x=0$ и $x=\infty$ и что для очень короткого времени t , когда влияние силы тяжести исчезающе мало по сравнению с диффузией, это решение (7) приводится к уравнению (1).

Отсюда получается наконец искомое нами выражение для вероятности того, что частица, вышедшая из $x=b$, перейдет нулевую плоскость в первый раз в интервале $t \dots t+dt$:

$$M(t) dt = D \left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)_{x=0} dt = \frac{be^{-\frac{(b-ct)^2}{4Dt}}}{2\sqrt{\pi Dt^3}} dt. \quad (8)$$

В случае, если b приближенно равно ct , т. е. при преобладании силы тяжести, исчезает различие с формулой (2); для противоположного предельного случая наша формула дает однако величину в два раза большую, чем эта. Формула (8) дает нам вместо (3) — (5) следующие результаты:

$$\bar{t} = \frac{b}{c} = t_g, \quad \tau = \frac{t_+ - t_-}{2} = 2t_g \frac{J}{1 - J^2}, \quad (9)$$

где положено [102]:

$$J = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \frac{ze^{-z^2}}{\sqrt{z^2 + \frac{cb}{D}}} dz = \frac{2e^{\frac{cb}{D}}}{\sqrt{\pi}} \int_{\frac{cb}{D}}^\infty e^{-y^2} dy. \quad (10)$$

Для случая малых значений отношения

$$z^2 = \frac{cb}{D}$$

последнее выражение с помощью формулы:

$$\int_a^\infty e^{-y^2} dy = \frac{e^{-a^2}}{2a} \left[1 - \frac{1}{2a^2} + \dots \right]$$

приводится в первом приближении к виду [103]:

$$\tau = \frac{2}{\sqrt{\pi}} t_g \frac{1}{z} \left[1 - \frac{\pi - 2}{2\pi} \frac{1}{z^2} + \dots \right]. \quad (11)$$

Ограничиваясь членом первого порядка, мы видим таким образом, что формулы Флетчера (4) и (5) вполне пригодны и обнаруживают свои недостатки только в высших членах разложения. Однако совпадение здесь далеко не такое полное, как кажется, ибо при пользовании этими формулами необходимо принять в качестве среднего времени t_g , по отношению к которому образуются средние значения t_+ , t_- , не общее среднее времени \bar{t} , а меньшее зна-

чение (3), что уже вносит в вычисление τ ошибку порядка $\frac{1}{z}$.

Несмотря на это, результаты Флетчера всё же приблизительно правильны, главным образом благодаря тому обстоятельству, что в своих позднейших работах он совсем не пользуется неправильным уравнением (3), а вычисляет значение t_g из общего времени падения частицы, среднего относительно всей шкалы, посредством простого деления на число делений шкалы. Наша формула (9) показывает, что этот процесс, эквивалентный представлению средних значений индивидуальных времён при помощи отдельных частей шкалы, приводит к правильным результатам; но одновременно здесь выступает противоречие, заключающееся в уравнении (3).

Заметим впрочем, что нормальное время падения не равно среднему из значений t_+ и t_- , а приближенно имеет такое значение [104]:

$$\frac{1}{2}(t_+ + t_-) = t_g \left(1 + \frac{2}{\pi z^2}\right). \quad (12)$$

Эта формула по порядку величины в действительности подтверждается измерениями. Различия между нашей формулой (8) и формулой Флетчера (2) к сожалению не могут быть проверены по имеющимся опытным материалам, так как в первых работах этого исследователя соответствующие измерения не были достаточно многочисленны, а в более поздних, очень обширных исследованиях отдельные данные не связаны между собою [105].

В общем нужно согласиться, что формулы Флетчера дают достаточно хорошее приближение к изложенной выше точной теории. Что касается исполь-

зования подобного рода опытных материалов для определения брауновского движения, то более рациональным кажется другой способ расчета, правда несколько более сложный, предложенный Вейсом и использованный также Эренхафтом и др.

При этом исходят из следующего уравнения, установленного не вполне строго Вейсом¹ [106]:

$$2D = \overline{\left(\frac{\Delta^2}{t}\right)} = \left(\frac{b}{t}\right)^2 \left[\frac{(\bar{t} - t)^2}{t}\right], \quad (13)$$

которое, при разложении квадрата, напишется в более простой форме:

$$2D = b^2 \left[\left(\frac{1}{t}\right) - \frac{1}{\bar{t}}\right]. \quad (14)$$

Согласно этому, разность между средним значением обратной величины для времени и обратным значением среднего времени и представляет собою непосредственную меру для брауновского движения. На основании нашего закона распределения (8) эту формулу можно теперь легко проверить; именно, в интеграл, служащий для вычисления среднего значения $\left(\frac{1}{t}\right)$, подставляем переменную ω [см.

(2)], а затем, посредством рационализации корня и выбрасывания членов с нечетными степенями ω , этот интеграл упрощается. Таким образом этой формулой Вейс действительно угадал правильный результат.

¹ E. Weiss, Wien. Ber. (2a), 120. 1021, 1911. Вейс молчаливо предполагает справедливость равенства $\frac{\Delta^2}{t} = \left(\frac{\Lambda^2}{t}\right)$, которое может быть справедливо только в том частном случае, когда имеется постоянная сила.

Образование $\left(\frac{1}{t}\right)$ требует больших вычислений,

чем значение τ , но всё же при этом случайные ошибки должны меньше, влиять на результирующее значение D , чем при пользовании формулой (5) [107].

Впрочем, для сравнения этих опытов с теорией брауновского движения имеет значение еще одно важное для ультрамикроскопических частиц обстоятельство, которому мы хотели бы посвятить особое исследование, именно различие между истинным и наблюдаемым движением [108].

В заключение заметим, что в этой работе практические применения нашего исследования к упомянутым опытам выдвигались на первый план [109]; однако нам кажется, что теоретический интерес этой работы находится главным образом в связи с рассмотренной нами ранее вероятностной задачей и с интегралом дифференциального уравнения (6).

Краков,
Физический институт
университета.
Июль 1915.

М. СМОЛУХОВСКИЙ.

БРАУНОВСКОЕ МОЛЕКУЛЯРНОЕ ДВИЖЕНИЕ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ВНЕШНИХ СИЛ И ЕГО СВЯЗЬ С ОБОБЩЕННЫМ УРАВНЕНИЕМ ДИФFUЗИИ¹.

В настоящей работе будет рассмотрена задача о некотором обобщении формул для брауновского молекулярного движения, которого я уже касался в ряде отдельных частных случаев в связи с другими вопросами². Известная теория брауновского движения, развитая Эйнштейном, мною и Ланжевеном [110], относится к простейшему случаю, когда рассматривается частица, подверженная только беспорядочным молекулярным толчкам окружающей среды, в отсутствии внешних сил. Сейчас мы исследуем, как изменятся полученные здесь законы, если предположить, что частицы находятся под влиянием заданных внешних сил.

Эта задача представляет прежде всего теоретический интерес, так как здесь, как это было показано в цитированной работе, можно математически точно проследить постепенный переход от стадии беспорядочного брауновского движения к области, где вступает в силу понятие макроскопической физики о не-

¹ M. v. Smoluchowski, Ann. d. Phys. 48, 1103—1112, 1915.

² См. здесь, стр. 199, 205.

обратимости. Кроме того она дает возможность непосредственных экспериментальных применений, как это будет показано в дальнейшем.

Представим себе, что имеется множество одинаковых частиц, находящихся под действием молекулярных толчков и некоторой силы $f(x)$, и пусть в начальный момент $t=0$ их абсцисса $x=x_0$. Обозначим через $W(x_0, x, t)$ ту их часть, которая ко времени t попадет в интервал $x \dots x + dx$. Движение каждой частицы происходит совершенно случайно в том смысле, что оно не зависит ни от своей истории¹, ни от движения остальных частиц; поэтому, выражая распределение их в момент t через распределение в более ранний момент ϑ , можно получить общее условие для функции $W(x_0, x, t)$ в таком виде:

$$W(x_0, x, t) = \int W(x_0, \alpha, \vartheta) W(\alpha, x, t - \vartheta) d\alpha, \quad (1)$$

где интегрирование распространяется на всю рассматриваемую область x .

Пользуясь этим интегральным уравнением, я в одной из своих предыдущих работ построил решение нашей задачи для случая упругой силы $f(x) = -ax$, воспользовавшись тем физически очевидным² обстоятельством, что для достаточно короткого промежутка

¹ Это имеет место впрочем только для времен, значительно больших, чем „средняя продолжительность примерно прямолинейного движения“ частицы; на практике это всё же чрезвычайно короткие времена, поэтому это ограничение не имеет значения [60].

² Среднее значение брауновских перемещений убывает пропорционально корню из времени ϑ , в то время как перемещения, вызываемые внешними силами, пропорциональны ϑ .

времени ϑ функция $W(x_0, x, \vartheta)$ должна свестись к обычной формуле брауновского движения:

$$W(x_0, x, \vartheta) dx = \frac{1}{2\sqrt{\pi D \vartheta}} e^{-\frac{(x-x_0)^2}{4D\vartheta}} dx \quad (2)$$

и что в дальнейшем приближении действие силы $f(x)$ сводится просто к перемещению начальной точки x_0 , которое мы предполагаем вблизи x_0 постоянным. Таким образом, если обозначить через β подвижность частиц, то для соответственно короткого ϑ получается формула:

$$W(x_0, x, \vartheta) dx = \frac{1}{2\sqrt{\pi D \vartheta}} e^{-\frac{[x-x_0-\beta\vartheta f(x)]^2}{4D\vartheta}} dx. \quad (3)$$

С помощью этой формулы посредством n -кратного интегрирования получаются по (1) распределения для n последовательных интервалов ϑ , а отсюда уже, переходом к пределу для исчезающего ϑ при постоянном $n\vartheta = t$, получается решение нашей задачи. Однако в более сложных случаях этот прямой метод из-за усложнения входящих сюда интегральных выражений вряд ли применим. Поэтому интересно, что задача может быть сведена также к решению некоторого дифференциального уравнения, что обычно представляет гораздо меньшие трудности.

На основании только-что сказанного легко сообразить, что число частиц, проходящих через абсциссу x за соответственно короткий промежуток времени Δt , аддитивно складывается из диффузионного потока частиц и конвекционного потока, вызываемого действием силы f , т. е. равно

$$\left[-D \frac{\partial W}{\partial x} + \beta W f(x) \right] \Delta t.$$

Вычисляя следовательно увеличение числа частиц в отрезке $x \dots x + dx$ за единицу времени, получаем дифференциальное уравнение ^[111]

$$\frac{\partial W}{\partial t} = D \frac{\partial^2 W}{\partial x^2} - \beta \frac{\partial}{\partial x} [Wf(x)], \quad (4)$$

которому должна удовлетворять функция распределения W . Это уравнение может быть также истолковано макроскопически как уравнение для диффузии вещества, под действием внешней силы, так как процесс диффузии именно из брауновского движения отдельных молекул и складывается. Естественно, оно может интерпретироваться так же и как обобщенное уравнение теплопроводности; однако такое понимание естественно только в случае $f(x) = \text{const}$; тогда получается распространение тепла в несжимаемой жидкости, конвекционно движущейся в направлении x ; при других видах $f(x)$ теплоемкость должна зависеть от x , или же придется отказаться от уравнения непрерывности.

Для ближайшего определения функции распределения W нужно еще задать начальное состояние; в соответствии с упомянутыми предположениями мы примем, что при $t = 0$ функция W везде равна нулю, за исключением области, непосредственно прилегающей к x_0 , и что одновременно $\int W dx = 1$. Это начальное условие определяет собою интеграл разложения по источникам для дифференциального уравнения (4), а отсюда, посредством наложения независимых друг от друга частных процессов, получается общее решение для произвольного начального распределения, заданного функцией $F(x)$, в виде:

$$W(x, t) = \int F(x_0) W(x_0, x, t) dx_0. \quad (5)$$

Вполне возможно, что подобного рода решения общего уравнения диффузии (4) не раз уже были исследованы, хотя я нигде не мог отыскать таких работ. Во всяком случае представляет интерес произвести интегрирование для нижеследующих простых частных случаев, имеющих как теоретическое, так и практическое значение.

А. Простейший случай "статической" системы, когда на частицы действует возвращающая их в нормальное положение упругая сила $f(x) = -ax$. И исследовал I. с. этот случай прямым методом и получил следующее решение:

$$W(x_0, x, t) = \sqrt{\frac{\gamma}{2\pi D (1 - e^{-2\gamma t})}} e^{-\frac{\gamma (x - x_0 e^{-\gamma t})^2}{2D (1 - e^{-2\gamma t})}}, \quad (6)$$

где для краткости обозначено $\gamma = a\beta$.

В самом деле, непосредственным вычислением можно убедиться, что эта функция удовлетворяет дифференциальному уравнению:

$$\frac{\partial W}{\partial t} = D \frac{\partial^2 W}{\partial x^2} + \gamma x \frac{\partial W}{\partial x} + \gamma W. \quad (7)$$

Ясно также, что для малых времен она приводится к формуле (3) или (2). Таким образом мы видим, что наше прежнее решение подтверждается и в настоящей обобщенной теории.

Что касается экспериментального осуществления этого случая, то в свое время было уже указано, что угловые отклонения укрепленного на закручивающейся нити зеркала повинуется подобным же законам вероятности и что не исключена возможность произвести относящиеся сюда измерения ^[80].

В. Случай постоянной силы, представляемый на-
пример брауновским движением частиц с большим

удельным весом, чем окружающая среда, решается просто, если только не вводить специальных, граничных условий на конечном расстоянии, так как при этом очевидно, что уравнение (3) с постоянной $f(x)$ остается справедливым для произвольно больших времен. Дело сводится здесь просто к наложению диффузии и свободного падения [28].

С. Вопрос усложняется например при появлении добавочного условия, что концентрация частиц на границе $x = 0$ постоянно равна нулю. Это может быть осуществлено в опытах, подобных произведенным Бриллюэном, при которых каждая частица, опустившаяся на дно сосуда ($x = 0$), прилипает к нему.

В этом случае получается, как я недавно показал¹:

$$W(x_0, x, t) = \frac{e^{-\frac{c(x-x_0)}{2D} - \frac{c^2 t}{4D}}}{2\sqrt{\pi Dt}} \left[e^{-\frac{(x-x_0)^2}{4Dt}} - e^{-\frac{(x+x_0)^2}{4Dt}} \right], \quad (8)$$

где c нормальная скорость падения: $c = -\beta f$. При преобразовании к координатной системе, движущейся со скоростью c , это совпадает с решением, которое получил Шрёдингер. Это уравнение находит практическое применение при расчете опытов Эренхафта-Милликана.

Д. В противоположность последнему случаю предположим, что попадающие на дно сосуда частицы не задерживаются на нем, но отражаются от него

обратно, как это наблюдали¹ Перрен, Ильин, Вестгрен и другие при исследовании распределения осаждающихся частиц эмульсии гуммигута. Это условие, которое превращает астатическую систему (B) в статическую и которое представляет „вырожденный случай“ линейного дифференциального уравнения, гласит²:

$$D \frac{\partial W}{\partial x} + cW = 0 \quad \text{при } x = 0;$$

решение для него, найденное мною по методу Фурье, имеет вид:

$$W(x_0, x, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi Dt}} \left[e^{-\frac{(x-x_0)^2}{4Dt}} + e^{-\frac{(x+x_0)^2}{4Dt}} \right] e^{-\frac{c(x-x_0)}{2D} - \frac{c^2 t}{4D}} + \frac{c}{D\sqrt{\pi}} e^{-\frac{cx}{D}} \int_{\frac{x+x_0-ct}{2\sqrt{Dt}}}^{\infty} e^{-z^2} dz. \quad (9)$$

Подобные частные случаи, представляющие комбинацию диффузии с движением под действием силы тяжести, допускают однако простое общее решение на основании нижеследующей теоремы: интеграл разложения по источникам дифференциального уравнения

$$\frac{\partial u}{\partial t} = D \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + c \frac{\partial u}{\partial x}, \quad (10)$$

¹ J. Perrin, обзорные статьи: Rapp. d. Congrès Solvay, p. 179. Paris 1912; Die Brownsche Bew. usw., Kolloidchem. Beihefte 1, 221, 1910. Ср. кроме того: Б. Ильин, ЖРФХО. 44, 157, 1912; А. Westgren, ZS. f. phys. Chem. 88, 151, 1913; J. Perrin, Compt. rend. 158, 1168, 1914; R. Costantin, l. c. 158, 1171, 1914 [12].

² Мы пренебрегаем увеличением сопротивления возле плоской стенки, так как оно заметно только на расстоянии порядка диаметра частицы.

¹ См. здесь, стр. 248. Ср. также E. Schrödinger, Phys. Zeitschr. 16, 289, 1915; L. Brillouin, Ann. chim. phys. 27, 412, 1912; M. v. Smoluchewski, здесь, стр. 256.

удовлетворяющий при $x=0$ граничным условиям:

$$\text{a) } u \rightarrow 0, \text{ или b) } \frac{\partial u}{\partial x} = 0, \text{ или c) } \frac{\partial u}{\partial x} + hu = 0,$$

имеет вид:

$$u = U e^{-\frac{c}{2D}(x-x_0) - \frac{c^2 t}{4D}}, \quad (11)$$

где U интеграл разложения по источникам дифференциального уравнения:

$$\frac{\partial U}{\partial t} = D \frac{\partial^2 U}{\partial x^2}, \quad (12)$$

удовлетворяющий соответствующим граничным условиям:

$$\text{a) } U=0, \text{ или b) } U - \frac{2D}{c} \frac{\partial U}{\partial x} = 0,$$

$$\text{или c) } \left(h - \frac{c}{2D}\right) U + \frac{\partial U}{\partial x} = 0.$$

Пользуясь этой теоремой, которая легко проверяется а posteriori, можно привести подобные задачи к достаточно известным решениям обыкновенного уравнения теплопроводности, а когда таким образом найден интеграл уравнения (10), решение, пригодное для любого начального распределения, получается по методу наложения [формула (5)].

Так как последний рассмотренный случай, как уже упоминалось, играет в практике особую важную роль, добавим еще несколько относящихся сюда замечаний. Как показывает формула (9), распределение частиц, уходящих в начальный момент от плоскости x_0 , будет таким же, как если бы твердое дно сосуда вовсе отсутствовало, т. е. будет совпадать с (3) или с (2).

С течением времени влияние дна делается всё более заметным, и наконец устанавливается стационарное осадочное распределение:

$$W(x) dx = \frac{c}{D} e^{-\frac{cx}{D}} dx, \quad (13)$$

наличие которого было в свое время теоретически предсказано Эйнштейном и мною и точно экспериментально доказано прекрасными работами Перрена и его учеников. Замена в последнем выражении коэффициент диффузии

$$D = \frac{HT}{N} \beta$$

и скорость падения c их значениями, мы видим, что отношение их равно:

$$\frac{c}{D} = \frac{4}{3} \frac{a^3 \pi (\rho - \rho_0) g N}{HT},$$

что соответствует аэростатическому показательному закону, имеющему место в данном случае. Этот закон естественно описывает наступающее в конце концов при любом начальном распределении конечное состояние.

Теоретически интересен в нашем случае постепенный переход между тремя стадиями, соответствующими различным значениям времени t с преобладающим типом броуновского движения, свободного падения или осадочного распределения, которые до сих пор рассматривались всегда отдельно.

Уравнение (9), или его обобщение в смысле уравнения (5), применимо также и ко многим другим случаям, часто встречающимся на практике; сюда относятся например осаждение химического осадка, процесс фильтрования, прохождение жидкой или газовой смеси через полупроницаемую перегородку,

распределение примешанного постороннего вещества в местах, где происходит кристаллизация, конденсация или испарение и др.

Сюда также относится рассмотренная недавно Гун¹ приближенным методом задача о скорости, с которой устанавливается в атмосфере азростатическое равновесие между азотом и кислородом [118].

Упомянем наконец еще, что в решении (9) нельзя полагать $c = 0$. В последнем случае, который представляет не что иное, как обыкновенную диффузию в присутствии непроницаемого дна, получаем решение, пользуясь известным методом зеркального изображения, в виде ²:

$$W(x_0, x, t) = \frac{1}{2\sqrt{\pi Dt}} \left[e^{-\frac{(x-x_0)^2}{4Dt}} + e^{-\frac{(x+x_0)^2}{4Dt}} \right]. \quad (14)$$

Возвращаясь к общему уравнению (4), заметим еще следующее:

Для бесконечно большого времени, когда уже установилось стационарное распределение, из уравнения (4) для полной системы в силу соотношения $\frac{\partial W}{\partial t} = 0$ получается формула [114]:

$$W = A e^{\frac{\beta}{D} \int f(x) dx} = A e^{-\frac{U}{HT}}, \quad (15)$$

которая соответствует известному закону распределения статической механики и которая выражает вероятность некоторого значения параметра как функцию работы U , совершаемой при отклонении от нормального положения.

Умножая (4) на x или x^2 и интегрируя по всей

области x , приходим к следующим соотношениям для средних значений этих величин [115]:

$$\frac{\partial \langle x \rangle}{\partial t} = \beta \bar{f}, \quad (16)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \overline{(x-x_0)^2} = 2D + 2\beta \overline{[(x_0-x)f]}. \quad (17)$$

Второе уравнение выражает отклонение этого общего случая от известной формулы, имеющей место для астатического брауновского движения:

$$\overline{(x-x_0)^2} = 2Dt,$$

причем дополнительный член имеет вид выражения, называемого в теории газов вириалом¹. Влияние этого последнего само собою исчезает для малых времен t , так что в этом предельном случае, как уже упоминалось, мы получаем обычную формулу.

Уравнение (16) можно противопоставить результату, который дает обыкновенная динамика для движения частицы, если пренебречь брауновским движением и принять в расчет только действие силы $f(x)$ и сопротивление трению, т. е.

$$\frac{dx}{dt} = \beta f(x). \quad (18)$$

Так как последнее соответствует макроскопически-термодинамическому пониманию трения как необратимого процесса, (18) можно также обозначить кратко как термодинамическую формулу движения. Таким

¹ На это обстоятельство я обратил внимание после беседы с проф. Ф. Франком, который посвятил подробное исследование связи между вириалом и брауновским движением [119].

¹ L. Gouy, Compt. rend. 158, 664, 1914.

² См. здесь, стр. 205.

образом, согласно (16), в случае упругой силы $f = ax$ эта формула в точности соответствует, как было уже прежде указано, изменению во времени среднего перемещения частицы.

Однако мы видим, что это может иметь место только в частных случаях, потому что $\overline{f(x)}$ и $f(\overline{x})$, вообще говоря, не тождественны и совпадают, если только f есть линейная функция. В самом деле, в случае например уравнения (9) непосредственно видно, что среднее расстояние частицы x от дна сосуда всегда остается конечным, тогда как обыкновенная динамика, не принимающая в расчет молекулярного движения окружающей среды, требовала бы, чтобы частица опускалась на дно с постоянной скоростью и оставалась там лежать.

Легко также доказать, что движение согласно формуле (18) хотя и будет в случае A наиболее вероятным из всех возможных по уравнению (6) молекулярных движений, но что однако совпадение между термодинамическим и наиболее вероятным процессом вовсе не всегда имеет место и в частности его не будет в случае (9) [117].

Сказанное до сих пор относилось к скорости, с которой происходят изменения в системе, выходящей из заданного начального состояния. Однако и еще более яркое противоречие, которое существует между термодинамическим и молекулярным представлением относительно вида окончательного состояния, ясно иллюстрируется последним приведенным примером. Для индивидуальной системы естественно не существует вообще никакого конечного состояния в смысле закона энтропии или H -теоремы [118], так как она может произвольно далеко отклониться от состояния, характеризуемого максимумом энтропии S_m . Поэтому речь может идти только о вопросе, дает ли правильно

эта теорема вероятнейшее или же среднее конечное состояние системы — понятия, которые обычно путают.

Наш пример показывает, что в действительности имеет место первая возможность, а не вторая. Вероятнейшее конечное положение частицы в поле силы тяжести это, конечно, также и по (9), самая низкая точка $x = 0$; напротив, среднее удаление частицы от дна остается конечным и составляет $\lim \bar{x} = \frac{D}{c}$.

Если бы множество подобного рода частиц подымалось со дна сосуда $x_0 = 0$, как из начального положения, то они совершали бы за счет тепловой энергии работу против силы тяжести, и их средняя энтропия — в противоречие второму закону термодинамики — уменьшалась бы до предела $\bar{S} = S_m -$

$\frac{H}{N}$. На этом примере недостаток классического „термодинамического“ способа рассмотрения выступает еще яснее, чем в исследованном мною ранее случае (A) [97].

Краков. Физический институт университета,
Октябрь 1915.

М. СМОЛУХОВСКИЙ.

ТРИ ДОКЛАДА О ДИФфуЗИИ, БРАУНОВСКОМ МОЛЕКУЛЯРНОМ ДВИЖЕНИИ И КОАГУЛЯЦИИ КОЛЛОИДНЫХ ЧАСТИЦ¹.

1. ДИФфуЗИЯ В НЕОГРАНИЧЕННОМ ПРОСТРАНСТВЕ.

1. ВВЕДЕНИЕ.

В нижеследующих трех докладах² будет дан обзор некоторых новейших теоретических исследований, в которых я попытался разъяснить внутренний механизм диффузии и некоторых связанных с этим молекулярных явлений. Здесь будут более подробно развиты мысли, которые я вкратце наметил три года тому назад в Гёттингене³. Эта тема, с одной стороны, приобретает особое значение в физике коллоидов (характерный относящийся сюда случай, а именно процесс коагуляции, будет позднее рассмотрен нами еще более подробно); с другой стороны, она должна, как мне кажется, служить в теоретической физике школьным примером, на котором можно легко и просто во всех деталях сравнивать значение и законность термодинамического макроскопического способа рас-

смотрения и микроскопического молекулярного анализа, причем почти каждый шаг здесь можно иллюстрировать и проверять непосредственным опытом.

Здесь существенно, что одно и то же явление, в зависимости от принятой точки зрения, проявляется тремя различными способами: если рассматривать его макроскопически, то оно называется „диффузией“; микроскопически, если следить за историей отдельной материальной частицы, то это „брауновское молекулярное движение“, и наконец, если не терять из виду определенный элемент объема и отмечать каждое изменение числа находящихся в нем частиц, то здесь речь идет о „флуктуациях концентрации“. Естественно, между этими различными формами явления существует внутренняя связь, и первой нашей задачей является теоретическое исследование этой связи и более точное определение пределов применимости обычной теории диффузии; позднее мы перейдем к некоторым основным на этом задачам, имеющим более конкретный характер и относящимся к экспериментальной области.

2. БРАУНОВСКОЕ МОЛЕКУЛЯРНОЕ ДВИЖЕНИЕ.

Рискуя повторять достаточно известное, я всё же должен прежде всего предпослать несколько слов о брауновском молекулярном движении¹. Истинный

¹ Physikalische Zeitschr. 17, 557—571, 585—599, 1916.

² Доклады сделаны в Гёттингене 20—22 июня 1916 г.

³ См. здесь, стр. 199.

¹ Обзорные работы по этому и связанным с ним явлениям: G. L. de Haas-Lorentz, Die Brownsche Bewegung, Braunschweig 1913; The Svedberg, Die Existenz der Moleküle, Leipzig 1912; Jahrb. d. Radioakt. u. Elektr. 10, 467, 1913; J. Perrin, La théorie du rayonnement etc, Paris 1912 (обзор из Rapports Solvay); Ж. Перрен, Атомы, Москва, 1924 (русский перевод); M. v. Smoluchowski, Phys. Zs. 18, 1069, 1912 (см. здесь, стр. 166).

внутренний механизм его несомненно чрезвычайно сложный, гораздо сложнее, чем это может выразить язык наших математических формул; но благодаря некоторому своеобразному обстоятельству, очень полезному для этих исследований, можно легко видеть, что эти усложнения, и вообще детали движения частицы, не оказывают пикакого влияния на окончательный вид формулы, важной для практики. Эта формула, указывающая вероятность того, что частица, вышедшая первоначально из точки x_0 , в момент времени t будет находиться в области от x до $x + dx$, имеет вид:

$$W(x) dx = \frac{1}{2\sqrt{\pi Dt}} e^{-\frac{(x-x_0)^2}{4Dt}} dx. \quad (1)$$

Она справедлива не только для коллоидных частиц, содержащихся в жидкости, но также и для любых молекул газообразной или жидкой среды, в предположении, что она применяется для времен, больших некоторого определенного нижнего предела (именно таких, которые значительно больше, чем средняя продолжительность приблизительно прямолинейного движения молекулы или частицы).

Эту формулу можно вывести например в предположении, что движение частицы происходит все время с постоянной скоростью C , но каждый раз, по прохождении прямолинейного отрезка λ , происходит внезапное изменение направления, так что частица в каждой такой точке, независимо от предыдущего направления, с одинаковой вероятностью может избрать любое направление в пространстве. Как можно легко показать в этом случае¹, вероятность для

попадания в область от x до $x + dx$ после прохождения n -ого отрезка равна:

$$W_n(x) dx = \frac{dx}{\pi} \int_0^\infty \left(\frac{\sin q\lambda}{q\lambda} \right)^n \cos q(x - \alpha) dq$$

и для больших чисел n составляет:

$$W_n(x) dx = \sqrt{\frac{3}{2n\lambda^2\pi}} e^{-\frac{3}{n\lambda^2}(x-x_0)^2} dx$$

Принимая во внимание, что $n = \frac{Ct}{\lambda}$ и обозначая

коэффициент $\frac{C\lambda}{6}$ через D , мы получим таким образом формулу (1).

В теории газов мы привыкли со времен Клаузиуса учитывать различия в длине прямолинейных отрезков пути, причем для вероятности прямолинейного отрезка длиной в r принимается выражение:

$$W(r) dr = \frac{e^{-\frac{r}{\lambda}}}{\lambda} dr, \quad (1a)$$

где λ так называемая средняя длина свободного пути.

Также и в этом предположении, для случая, когда рассматриваемое смещение молекулы складывается из очень большого числа участков свободного пути, для вероятности получается тот же закон (1), с той только разницей, что в этом случае нужно положить

$$\frac{C\lambda}{3} = D.$$

Подобным же образом можно трактовать выдвинутую впервые Пирсоном (K. Pearson, Nature, 1905) двухмерную задачу о блуждании („random walk“).

¹ Rayleigh, Phil. Mag. 10, 73, 1880. M. v. Smoluchowski, Bull. Akad. Cracovie 203, 1906 (см. здесь, стр. 117).

Но та же формула (1) получается также и в предположении, что распределение длин отрезков свободного пути удовлетворяет не формуле (1а), а выражается какой-нибудь другой непрерывной функцией от r . Несомненно также, что она останется действительной и при значительно более общем допущении, именно — что существует некоторая определенная „вероятностная связь“ по направлению и по величине следующих друг за другом отрезков пути¹ (17).

Таким образом все эти частные предположения привели к одному и тому же результату, — не говоря конечно о связи между коэффициентом D и соответствующими молекулярными величинами; поэтому, если при вычислениях нас интересует только результирующее движение, а не детали механизма, то удобнее всего воспользоваться простейшей возможной моделью. Такая модель состоит в том, что для каждой из трех составляющих движения предполагается, что через одинаковые промежутки времени τ частица испытывает равные отклонения δ , положительные или отрицательные — с одинаковой вероятностью.

В таком случае вероятности того, что после m промежутков времени частица сместится, в положительном или отрицательном направлении, на $m\delta$ от-

¹ Джинс показал, что при столкновении между газовыми молекулами существует тенденция к сохранению первоначального направления движения. Эта „устойчивость“ направления движения, примерный расчет которой я дал в своей первой работе о броуновском движении (здесь, стр. 133) при помощи простого геометрического построения, в случае коллоидных частиц (вследствие их большой массы) наблюдается в гораздо большей степени.

резков пути, могут быть последовательно вычислены и расположены по следующей схеме:

$n =$	-3	-2	-1	0	+1	+2	+3	+4	+5
$m = 0$				1					
1			$1/2$		$1/2$				
2		$1/4$		$2/4$		$1/4$			
3	$1/8$		$3/8$		$3/8$		$1/8$		
4		$4/16$		$6/16$		$4/16$		$1/16$	
5	$5/32$		$10/32$		$10/32$		$5/32$		$1/32$
6		$15/64$		$20/64$		$15/64$		$6/64$	

Таким образом числители тождественны с биномиальными коэффициентами, а знаменатели — с n -ыми степенями от 2. Следовательно вероятность для положительного или отрицательного избытка в m единиц составляет:

$$W(m) = \left(\frac{1}{2}\right)^m \binom{m}{m-n}, \quad (2)$$

откуда, пользуясь приближенной формулой Стирлинга для больших чисел n , m и для малых значений отношения $\frac{n}{m}$, снова придем к формуле (1), если введем соотношения:

$$m = \frac{t}{\tau} \quad \text{и} \quad n = x$$

и положим

$$\frac{\delta^2}{2\tau} = D \quad (18).$$

Позднее, касаясь несколько более сложного вопроса, мы будем ссылаться на эту простую математическую модель брауновского движения. И хотел бы только отметить по этому поводу, что можно построить соответственную, чрезвычайно простую механическую модель брауновского движения, именно так называемую „доску Гальтона“, которой Гальтон пользовался в свое время для иллюстрации гауссовского закона ошибок. Она состоит просто из достаточно длинной, слегка наклоненной доски, в которую вбито большое число гвоздей, расположенных правильными горизонтальными рядами в шахматном порядке:



Если из какой-нибудь точки верхнего края доски заставим катиться шар (лучше всего такой величины, чтобы он только мог проскальзывать между гвоздями), то он будет наталкиваться на гвозди; благодаря этому он будет испытывать неправильные случайные отклонения вправо и влево, и его движения по отношению к линии свободного падения будут в точности совпадать с только-что рассмотренным брауновским движением (в направлении X) ⁽¹⁹⁾.

3. Диффузия.

Если теперь на приборе Гальтона мы выпустим из одной и той же точки целое множество шаров, то на нижнем крае доски в специально устроенных гнездах они будут собираться в количествах, точно соответствующих кривой Лапласа (1). Что произойдет однако, если шары (возможно также различных цветов), распределенные вдоль верхнего края доски по определенному закону плотности $n = \varphi(x)$, выпустить

одновременно? Это даст в точности явление, называемое кратко диффузией; эта модель иллюстрирует таким образом диффузию в столбе жидкости, концентрация которой в начальный момент задана указанным законом.

Допустим, что начальное распределение принимаемых во внимание частиц материи задано именно такой функцией, т. е. числом $n = \varphi(x)$ на единицу объема; тогда из (1) получается — разумеется в предположении о независимости частиц друг от друга — следующее распределение к моменту времени t :

$$n_t = \frac{1}{2\sqrt{\pi Dt}} \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi(\xi) e^{-\frac{(x-\xi)^2}{4Dt}} d\xi, \quad (3)$$

причем частичные действия, происходящие из различных точек, просто налагаются друг на друга. Это выражение представляет, как известно, общее решение уравнения диффузии:

$$\frac{\partial u}{\partial t} = D \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \quad (4)$$

для случая, когда начальное распределение $\varphi(x)$ задано на всем протяжении от $-\infty$ до $+\infty$; это можно легко проверить а posteriori дифференцированием, причем оказывается, что коэффициент D тождествен с коэффициентом диффузии в формуле (3).

Таким образом диффузия появляется просто как результат невозмущенного брауновского движения отдельных частиц¹, и поэтому совершенно неверно, как полагают некоторые исследователи², что здесь

¹ В работе Эйнштейна вывод закона для брауновского движения основан именно на этом.

² Ср. L. Cassuto, Der Kolloide Zustand der Materie, Leipzig 1913, p. 74.

играет роль еще специальный фактор, определяющий направление брауновского движения, как например падение осмотического давления. Фиктивное, соответствующее макроскопическому пониманию диффузии, понятие об осмотическом давлении заменяет рассмотрение „скрытого“ молекулярного движения и в сущности — поскольку принимаются во внимание классические явления диффузии — совершенно эквивалентно ему, но не должно однако добавляться к нему. Необходимо или представлять себе, что частицы материи пассивно переносятся осмотическим давлением, не принимая при этом во внимание брауновского движения, или же учитывать это последнее, не вводя фиктивного осмотического давления.

Заметим впрочем еще, что характерная особенность брауновского движения, вытекающая из (1) в результате простых вычислений, а именно — что пропорционально времени растет не отклонение от начального положения, а квадрат его, т. е.

$$(x - x_0)^2 = 2Dt, \quad (5)$$

— проявляется в общем законе подобия диффузии, вследствие чего, при увеличении пространственных размеров в n раз, процесс диффузии происходит так, что время кажется увеличенным в n^2 раз.

Против всей нашей аргументации выдвигается однако одно важное возражение. Математически формула (1) конечно совпадает с так наз. основным решением диффузионного уравнения (4), указывающим, по какому закону распределяется в момент t материя, в начальный момент собранная вся в точке x_0 ; если на самом деле формула (1) имеет это значение, то этим самым была бы доказана полная эквивалентность обычной теории диффузии с результатом брауновского движения отдельных частиц.

В действительности однако частица, выходящая из x_0 , неделима, и (1) представляет только закон вероятности для ее позднейших положений.

Вследствие этого результат математической теории диффузии соответствует не состоянию, фактически относящемуся ко времени t , но представляет среднее¹ из состояний, в которых находились бы различные системы, выходящие в момент времени t из казалось бы одинаковых начальных состояний. Другими словами, каждая индивидуальная молекулярная система в сравнении с теоретической формулой диффузии обнаруживает определенные расхождения — положительные или отрицательные, и частота этих расхождений определяется законами вероятности.

4. ФЛЮКТУАЦИИ КОНЦЕНТРАЦИИ, ИХ ВЕЛИЧИНА В СЛАБЫХ РАСТВОРАХ.

Детальное объяснение природы и величины этих случайных отклонений дает теория молекулярных колебаний концентрации (флюктуаций), которая может быть названа также „микростатистическим анализом“ процесса диффузии в определенном элементе объема. В полной своей мере этот анализ еще не проведен, однако я думаю, что даже то, что сегодня можно сказать об этом, весьма характерно освещает механизм диффузии, так что представляет интерес рассмотреть несколько подробнее эти теоретические исследования.

В теории флюктуаций концентрации речь идет о задачах двойного рода: с одной стороны — о вероятной величине мгновенных отклонений концентрации в некотором определенном объеме от сред-

¹ Среднее состояние должно быть также тождественно с наиболее вероятным состоянием.

него состояния, с другой стороны — об изменении во время этих отклонений, или, говоря кратко, о величине флюктуаций и о скорости их изменения.

Что касается величины флюктуаций концентрации, то соответствующие формулы могут быть легко получены непосредственным исследованием вероятности для случая идеального газа с устанавливающимся в течение долгого времени нормальным равновесным состоянием, или для случая слабого раствора, частицы которого не производят друг на друга заметных воздействий¹. Мой относящийся сюда, несколько краткий вывод был позднее подробно развит в более понятной форме Р. Лоренцом и Эйтелем; такой же самый ход рассуждений нашел себе применение в связи с открытием радиоактивных флюктуаций (Швейдлер, Батман, Резерфорд и Гейгер, Мэрсден и Бэрэтт и др.). Аналогичные применения встречались, однако, гораздо раньше в исследованиях по теории вероятности. Поэтому я не буду сейчас останавливаться на деталях этих достаточно уже известных соображений, а ограничусь лишь указанием конечных результатов.

Предположим, что рассматриваемый объем v представляет небольшую часть объема, в котором установилось диффузионное равновесие, и обозначим через v число частиц, которое пришлось бы на объем v при равномерном распределении по всему объему. Если систематически отмечать в каждый данный момент времени число частиц, находящихся в объеме v , на-

пример через равные промежутки времени, то должно обнаружиться, что относительная повторяемость каждого числа n за большой интервал времени выражается формулой⁽¹⁾:

$$W(n) = \frac{e^{-v} v^n}{n!}. \quad (6)$$

Так например Сведберг¹ приводит ряд из 518 отсчетов, полученных при ультрамикроскопическом наблюдении частиц коллоидного раствора золота, причем отсчеты производились с интервалом в $1/33$ минуты. Результат этих наблюдений можно представить в виде ряда чисел, которого мы еще коснемся позднее:

120002001324123102111131125111023313 и т. д.

Итак в рассматриваемом, оптически ограниченном объеме раствора находятся $n = 0, 1, 2, \dots$ частиц, число которых неправильно изменяется. Ниже в таблице приведены опытные значения повторяемости этих чисел (k) и соответствующие значения ($k_{\text{выч}}$), вычисленные по формуле (6); получается достаточное подтверждение закона вероятности:

k	0	1	2	3	4	5	6	7
$k \dots$	112	168	130	69	32	5	1	1
$k_{\text{выч}} \dots$	109,9	170,4	132,2	68,2	26,4	8,2	2,1	0,5

Аналогичные измерения² с таким же результатом

¹ M. v. Smoluchowski, Boltzmann-Festschrift, 626, 1904; Bull. Acad. Cracovie 1057, 1907; Ann. d. Phys. 25, 205, 1908. R. Lorenz u. W. Eitel, Zeitschr. f. phys. Chem. 87, 293, 434, 1914. Cp. Bortkiewicz, Die radioaktive Strahlung, Berlin 1913.

¹ Th. Svedberg, ZS. f. phys. Chem. 77, 147, 1911.
² B. Iljin, Zeitschr. f. phys. Chem. 83, 592, 1913; R. Lorenz u. W. Eitel, Zeitschr. f. anorgan. Chem. 87, 357, 1914; R. Costantin, C. R. 158, 1341, 1914; A. Westgren, Arkiv f. Mat. Svensk. Vet. Akad. 11, Nr. 8, 1916.

проделали также Б. Ильин, Р. Костантэн, Р. Лоренц и В. Эйтель, и в самое последнее время А. Вестгрен.

Если появляются отступления от закона вероятности (6), то они доказывают существование сил притяжения или отталкивания между частицами; видоизмененная соответственно этому теория в состоянии определить на этом основании соответствующие изменения закона осмотического давления, которое в подобного рода растворах естественно недоступно никакому прямому измерению. Действительно, такие отступления имеют место в крайне концентрированных растворах гуммигута, в которых объемная концентрация составляет больше 0,01; но кроме таких исключительных случаев уравнение (6) строго выполняется для коллоидных частиц, и в настоящее время некоторые, ранее предполагавшиеся Сведбергом и Вестгреном, отклонения полностью объяснены, в особенности работой Вестгрена, сделанной недавно здесь, у Жигмонди. Позднее мы еще возвратимся к этому чрезвычайно важному для изучения коллоидов обстоятельству, а пока ограничимся случаем диффузии, когда силами взаимодействия между частицами вообще можно пренебречь, другими словами — предположим, что речь идет о сравнительно слабых растворах.

Как меру для величины флюктуаций концентрации я сначала употреблял среднее абсолютное значение отклонений. Обозначая сгущение через $\delta = \frac{n - \nu}{\nu}$, получаем из формулы (6) выражение для среднего абсолютного значения δ ⁽²⁰⁾:

$$|\bar{\delta}| = \frac{2\nu^k e^{-\nu}}{k!}, \quad (7)$$

где k означает наибольшее целое число, равное или

меньшее нормального числа ν . Вместо этого гораздо проще для вычислений ввести понятие „средней“ флюктуации, которая получается из формулы (6) ⁽²¹⁾:

$$\sqrt{\bar{\delta^2}} = \frac{1}{\sqrt{\nu}}. \quad (8)$$

Так, для вышеприведенного ряда наблюдений мы имеем:

$$\sqrt{\bar{\delta^2}} = 0,798,$$

тогда как

$$\frac{1}{\sqrt{\nu}} = 0,803.$$

Напротив, алгебраическое среднее из флюктуаций, само собою разумеется, равно нулю.

Важно теперь отметить следующее обстоятельство: величина флюктуаций зависит, согласно (6), исключительно от среднего числа частиц ν ; форма и размер рассматриваемого объема, так же как род изучаемых частиц, природа жидкой среды, служащей для взвешивания в ней частиц, температура и т. д. — всё это, конечно в предположении достаточно большого промежутка времени, не оказывает ни малейшего влияния на величину флюктуации. Это всё связано с тем, что явление, о котором идет речь, можно рассматривать как частный случай общих молекулярных флюктуаций, для которых, согласно статистической механике, существует вполне общий, независимый от специального механизма системы, закон распределения.

5. СКОРОСТЬ ИЗМЕНЕНИЯ ФЛЮКТУАЦИЙ КОНЦЕНТРАЦИИ.

Напротив, все упомянутые выше обстоятельства существенным образом влияют на временную

зависимость флюктуаций. Вычисление этой величины или, как еще ее можно назвать, скорости флюктуаций составляет значительно более трудную задачу, чем вычисление величины флюктуаций. До сих пор вообще был известен только один пример, который можно здесь указать как простейший случай „азиатического“ равновесия: это — уже известная формула брауновского движения (1), вместе с некоторым обобщением, о котором речь будет впереди¹; флюктуации концентрации являются вторым примером, где вычисление оказалось возможным².

Если рассматривать механизм этого явления, то нам станет ясно, что истинной причиной изменчивости концентрационных колебаний является брауновское движение и что поэтому все те обстоятельства, которые замедляют его, как например увеличение вязкости, понижение температуры, уменьшают также скорость этих флюктуаций, что в действительности и было отмечено Сведбергом.

Чтобы приступить теперь к количественным вычислениям, поставим себе такую задачу: рассматриваемый объем v составляет часть сравнительно очень большого объема V , так что при равномерном распределении в нем материальных частиц (молекул или коллоидных частиц) на объем v приходится ν частиц. Пусть теперь в момент времени $t = 0$, в объеме v находится n частиц. Спрашивается: какова будет тогда вероятность $W_n(+k)$ того, что в момент t в этом объеме окажется $(n+k)$ частиц, т. е. что число частиц увеличится за это время на k ?

Ответ на этот вопрос основывается на двух обстоятельствах: 1) движения отдельных частиц друг от

друга независимы и 2) для каждой из частиц все положения в объеме v равновероятны. Поэтому определим сперва вероятность P того, что одна единственная частица, первоначально находившаяся где угодно внутри объема v , в момент времени t окажется вне этого объема. Когда это будет известно, пойдем дальше:

Если не одна, а n частиц первоначально находятся в объеме v , то вероятность того, что любые i из них выйдут из объема v , а остальные $(n-i)$ останутся в нем, составляет:

$$A_i = \binom{n}{i} P^i (1-P)^{n-i}. \quad (9)$$

Если однако первоначальное число частиц n оставить неопределенным и вероятность $W(n)$ различных чисел n учесть по формуле (6), то для вероятности выхода из данного объема m частиц получаем общее выражение в виде:

$$\bar{A}_m = \sum_{n=m}^{\infty} W(n) A_m = e^{-\nu P} \frac{(\nu P)^m}{m!} = E_m. \quad (10)$$

Эта же величина должна также определять общую вероятность E_m для входа m частиц, так как в стационарном состоянии вход и выход — равновероятные события.

Теперь мы имеем все данные, из которых составляется искомая величина $W_n(+k)$. Увеличение первоначального числа частиц n до $(n+k)$ может произойти или вследствие того, что ни одна частица не выходит, а k новых одновременно входят, или одна выходит, а $k+1$ новых входят, или 2 выходят, а $k+2$ входят и т. д.

¹ См.: II доклад, раздел 5, стр. 379.

² См. здесь, стр. 226 и 248.

Учитывая таким образом все возможные комбинации, получаем:

$$W_n(+k) = \sum_{i=0}^{i=n} A_i E_{i+k} = e^{-\nu P} \sum_{m=0}^{m=n} \binom{n}{m} (1-P)^{n-m} P^m \frac{(\nu P)^{m+k}}{(m+k)!}, \quad (11)$$

и аналогично для вероятности уменьшения первоначального числа частиц n на k единиц:

$$W_n(-k) = e^{-\nu P} \sum_{m=k}^{m=n} \binom{n}{m} (1-P)^{n-m} P^m \frac{(\nu P)^{m-k}}{(m-k)!}. \quad (12)$$

Из этих сложных формул посредством суммирования получается замечательно простой результат для среднего изменения числа частиц, происходящего за время t , если первоначально число их равно n (22):

$$\bar{\Delta}_n = \bar{k} = (\nu - n) P \quad (13)$$

и точно так же для среднего квадрата изменения при неопределенном начальном числе:

$$\bar{\Delta}^2 = \bar{k}^2 = 2\nu P. \quad (14)$$

Чтобы оценить значение этих формул, мы должны еще вернуться к вычислению выражения P , которое, согласно вышесказанному, представляет вероятность того, что одна частица, первоначально расположенная где угодно внутри объема v , по истечении времени t окажется вне этого объема. Применяя формулу (1) для различных независимых друг от друга перемещений в направлениях X, Y, Z , происходящих

вследствие броуновского движения, получаем для P такое выражение (23):

$$P = \frac{1}{v} \frac{1}{[2\sqrt{\pi Dt}]^3} \int dv \int e^{-\frac{(x-X)^2 + (y-Y)^2 + (z-Z)^2}{4Dt}} dV = \frac{1}{v [2\sqrt{\pi Dt}]^3} \int \int e^{-\frac{r^2}{4Dt}} dv dV, \quad (15)$$

где r означает расстояние точки внутри объема v от точки внешнего пространства ($V-v$), причем первое интегрирование распространяется на внутреннее, а второе — на внешнее пространство.

Я выполнил вычисления для двух частных случаев, именно для случая, осуществленного Сведбергом, где речь идет о сильно освещенном, тонком, плоскопараллельном слое внутри большого объема жидкости¹, и для установки, примененной позднее Вестгеном, где наблюдения велись в цилиндрической шайбе между двумя неподвижными стеклянными крышками.

В первом случае получается формула:

$$P = \frac{2}{V\pi} \int_0^\infty e^{-y^2} dy + \frac{1}{\beta V\pi} [1 - e^{-\beta^2}], \quad (16)$$

где β связано с толщиной слоя h соотношением:

$$\beta = \frac{h}{2\sqrt{Dt}}.$$

¹ Эта же самая формула действительна и для другой, экспериментально более удобной установки Вестгrena (Arkiv f. Mat. Svensk. Vet. Ak. 11, Nr 14, 1916), который наблюдал полосу препарата, заключенного между покровными стеклами. Разложение в ряд соответствующих формул см. M. v. Smoluchowski, Koll. Zeitschr. 18, 48, 1916.

Для случая цилиндрического объема P выражается через цилиндрические функции с мнимым аргументом: $I_n(t) = i^{-n} J_n(it)$, а именно:

$$P = e^{-2\alpha} [I_0(2\alpha) + I_1(2\alpha)], \quad (17)$$

где α означает величину, зависящую от радиуса цилиндра a :

$$\alpha = \frac{a^2}{4Dt}.$$

Но нас интересует теперь не столько само вычисление P , сколько его значение. Если представить себе формулу (15), определяющую P , то станет ясным, что P нужно понимать¹ как ту часть вещества, первоначально равномерно заполняющего объем v , которая за время t продиффундировала через его границы во внешнее пространство, если последнее до того было совершенно пусто.

Возвращаясь теперь к формуле (13), мы убеждаемся таким образом, что среднее изменение числа частиц в объеме v происходит в полном согласии с обычной макроскопической теорией диффузии, которая и должна как раз давать формулы (13) и (15). Позднее мы еще вернемся к этому результату.

Напротив, формула (14), в известном смысле аналогичная формуле (5), ясно показывает расхождение между истинным молекулярным поведением и макроскопическим способом рассмотрения, оперирующим со средними значениями. Согласно этой формуле средний квадрат происходящего за время t изменения числа частиц, который можно рассматривать

как общую меру изменчивости этого числа, зависит от двух факторов: от нормального числа частиц v , приходящихся на рассматриваемый объем, и от диффузионного множителя P , зависящего, кроме формы и величины объема v , также от коэффициента диффузии D и в особенности от величины промежутка t между двумя последовательными наблюдениями.

В предельном случае чрезвычайно большого промежутка времени P равняется единице и следовательно $\lim_{\infty} \bar{\Delta}^2 = 2v$, что можно было заранее предвидеть, так

как состояния в пределах большого промежутка времени друг от друга независимы и могут быть вычислены отдельно, согласно закону случайности (6); вследствие этого, для разности между двумя следующими друг за другом числами n_1 и n_2 , получается: $(n_1 - n_2)^2 = (n_1 - v)^2 + (n_2 - v)^2 - 2(n_1 - v)(n_2 - v)$, откуда усредняя получаем, согласно (8), такой результат:

$$\bar{\Delta}^2 = \overline{(n_1 - n_2)^2} = \overline{(n_1 - v)^2} + \overline{(n_2 - v)^2} = 2v.$$

Вообще существует однако некоторое „последствие вероятности“ предыдущего состояния, т. е. вероятно, что последующее число будет отличаться от предыдущего меньше чем среднее значение v и разница будет тем меньше, чем короче соответствующий промежуток времени. В предельном случае бесконечно короткого промежутка t , мера изменчивости $\bar{\Delta}^2$ естественно равна нулю.

Чтобы проверить наши уравнения (13) и (14) на числах, данных Сведбергом, составим из них средние значения квадратов $\bar{\Delta}^2$ разностей между каждым двумя последовательными числами: $\bar{\Delta}^2 = 2,25$, что,

¹ Ср. например: Riemann — Weber, Partielle Differentialgleichungen II, § 50 (10).

согласно уравнению (14), для нормального числа $v = 1,55$, дает значение $P = 0,726$. Исследуя теперь, после какого числа m получается некоторое число n , можно эмпирически получить среднее изменение $m - n = \Delta_n$, наступающее вслед за предыдущим числом n . Сравнивая их с теоретическими значениями, вычисленными по формуле (13) с помощью указанного значения P , получим такую картину:

n	0	1	2	3	4	5
Δ_n эксп. . . .	+1,03	+0,45	-0,26	-1,18	-1,69	-2,80
Δ_n теор. . . .	+1,12	+0,40	-0,33	-1,05	-1,78	-2,50

Мы видим таким образом, что казалось бы совершенно неправильный ряд чисел Сведберга (стр. 343) при соответствующем усреднении однако ясно выражает сглаживающее действие диффузии и показывает, что средние изменения концентрации происходят в полном соответствии с классической теорией диффузии даже в случае, если при этом на них налагаются очень сильные неправильные молекулярные флуктуации.

Экспериментальное значение P также можно сравнить с теоретическим значением (16), если размеры наблюдаемого пространства и частиц точно известны, так как тогда D вычисляется с помощью следующей, об-

уждаемой в дальнейшем, формулы: $D = \frac{HT}{N} \frac{1}{6\pi\eta a}$ (24).

В вышеупомянутом случае эта формула дает теоретическое значение $P = 0,86$; не совсем хорошее совпадение с опытом несомненно вызывается здесь неточностью величин (в особенности толщины слоя h), измерению которых не было посвящено особенного внимания. Напротив, Вестгрен недавно добился очень

хорошего совпадения с Формулами (14), (16) при помощи целого ряда весьма точных и специально для этой цели произведенных измерений (при изменении h , v и l). Соответствующие значения P совпадают с теоретическими с точностью до 4% в 30 рядах измерений.

Экспериментальную проверку всей этой теории я проследил и в дальнейших деталях, набросав статистику групп (n, m) из двух следующих друг за другом чисел, на которые можно разложить ряд чисел Сведберга и сравнив её с теоретическими значениями для вероятностей, вычисленными при помощи определенного выше значения P из (6) и (11, 12):

$$H(n, m) = W(n) W_n(m - n). \quad (18)$$

Сравнение обнаружило вполне удовлетворительное совпадение; оно получается и для аналогичной статистики, построенной на измерениях Вестгрена, которая быть может еще лучше выражает соответствующую закономерность, а поэтому должна быть приведена здесь; таблица I дает экспериментальные значения, а таблица II — вычисленные вероятности.

ТАБЛИЦА I.

m	0	1	2	3	4	5	6	7
$n = 0$	210	126	35	7	0	1		
1	134	281	117	29	1	1		
2	27	138	108	63	16	3		
3	10	20	76	38	24	6	0	
4	2	2	14	22	13	11	3	
5		0	2	10	10	1	2	2
6				1	1	3		
7						2		

ТАБЛИЦА II.

m	0	1	2	3	4	5	6	7
$n = 0$	221	119	32	6	1			
1	119	262	122	31	5			
2	32	122	149	63	15	1		
3	6	31	63	56	22	5	1	
4	1	5	15	22	15	6	2	
5		1	3	5	6	3	1	0
6				1	2	1		
7						0		

Значение этих вычислений заключается с одной стороны в том, что они разъясняют связь между брауновским движением, диффузией и флуктуациями концентрации. Поэтому можно, пользуясь статистикой Сведберга, определить диффузионный множитель P и отсюда коэффициент диффузии D , который одновременно играет большую роль и для брауновского движения, и это гораздо более простой метод, чем непосредственное наблюдение за брауновским движением отдельных частиц.

Однако важнее, как мне кажется, то обстоятельство, что это представляет первый пример явления, на котором можно во всех деталях теоретически и экспериментально проследить переход между макроскопически необратимой стадией и микроскопическими явлениями флуктуаций. Три года тому назад я приводил другой пример этого рода, именно брауновское движение частицы, подверженной влиянию упругой силы⁽²⁵⁾; однако он имеет пока только принципиальное значение, так как относящиеся сюда опыты еще не поставлены, тогда как здесь речь идет именно

о диффузии как о типичном необратимом процессе и о выполнимых и произведенных уже наблюдениях.

6. ОБРАТИМОСТЬ ДИФФУЗИИ, ДИСКРЕТНЫЕ НАБЛЮДЕНИЯ.

Предыдущее исследование дает нам средство точно решить, хотя бы для этого частного случая, а частично также и проверить экспериментально вопрос об обратимости „необратимого“ процесса, или — что то же самое — о границах применимости II начала термодинамики — вопрос, который обсуждался в свое время в общей форме.

Таблица I или — еще лучше — таблица II совершенно ясно демонстрирует нам больцмановский основной принцип объяснения необратимости, который в свое время так сильно оспаривался и прямо отвергался (Цермело), как не имеющий смысла. Мы видим, что на протяжении достаточно большого промежутка времени каждая переменная чисел (n и m) происходит так же часто, как и обратная переменная (m и n) — что также вытекает из соответствующих формул — в полном согласии с выдвинутым в свое время Ломшидтом требованием принципиальной обратимости всех молекулярных процессов.

Но с другой стороны становится очевидным, что после сравнительно большого начального числа, например 5, 6 или 7, в следующий промежуток времени с очень большой вероятностью появляется значительно меньшее число, что при большой начальной концентрации можно было бы с уверенностью предвидеть благодаря выравнивающему действию диффузии. Все это полностью соответствует больцмановскому утверждению, что отрицательная

кривая энтропии от каждого более или менее высокого значения почти всегда тотчас же опускается книзу¹. Конечно, аномальное начальное состояние с течением времени, вследствие случайных колеба-

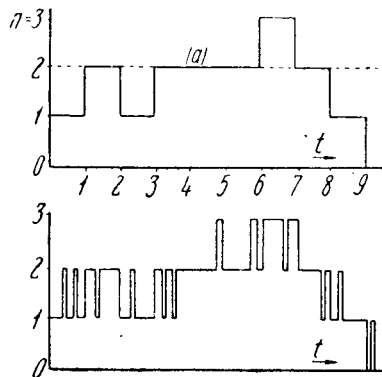


Рис. 7.

ний, может опять наступить; однако, если аномальность начального состояния слишком велика, то время возврата будет настолько большим, что практически возврат начального состояния не должен вовсе наблюдаться и процесс кажется необратимым.

Для ближайшего количественного исследования вопроса уточним понятие о среднем времени воз-

¹ Против чего Цермело, казалось бы убедительно, возражает, что кривая не может достигать максимума в каждой своей точке, если только она не имеет постоянного значения. Мы еще возвратимся к этому пункту в другом примере (II доклад, разд. 6). Литература: см. P. u. T. Ehrenfest, Enzyklop. d. math. Wiss. IV, 32.

врата¹. При рассмотрении некоторого определенного числа частиц n может случиться, что это число появится только однажды и вслед за этим тотчас же последует другое число m , или же число n появляется два-три раза под ряд и только тогда уступает место другому числу m , как это поясняет ломаная кривая (a) для $n = 2$ на рис. 7.

Обозначим через N_k число случаев появления числа частиц n , когда последнее повторяется k раз под ряд, и с другой стороны через M_k — число случаев, когда n в течение k следующих друг за другом промежутков τ под ряд не появляется.

Тогда выражения для вероятностей $W(n)$, $W_n(0)$ [ср. ур-ния (11), (12)], согласно их значению как относительной частоты повторений, будут иметь вид:

$$W(n) = \frac{\sum k N_k}{\sum k (N_k + M_k)}, \quad (19)$$

$$W_n(0) = \frac{N_2 + 2N_3 + 3N_4 + \dots}{N_1 + 2N_2 + 3N_3 + \dots} = 1 - \frac{\sum N_k}{\sum k N_k}. \quad (20)$$

Назовем теперь среднее время T_n , в течение которого длится состояние n , средней продолжительностью состояния n :

$$T_n = \tau \frac{\sum k N_k}{\sum N_k}, \quad (21)$$

и соответственно время, протекающее от конца состояния n до ближайшего его наступления

¹ См. здесь, стр. 273

вновь, — средним временем возврата; обозначим его через Θ_n :

$$\Theta_n + \tau = \frac{\sum k M_k}{\sum M_k}, \quad (22)$$

где τ означает продолжительность одного интервала.

На протяжении большого промежутка времени, который здесь предполагается, любое число должно так же часто появляться, как и исчезать, так что очевидно должно быть: $\sum N_k = \sum M_k$, а отсюда, пользуясь (20), получаем среднюю продолжительность состояния n :

$$T_n = \frac{\tau}{1 - W_n(0)} \quad (23)$$

и соответственно, с помощью (19), среднее время возврата:

$$\Theta_n = \frac{\tau}{1 - W_n(0)} \frac{1 - W(n)}{W(n)}. \quad (24)$$

Проверка этих соотношений на ряде чисел Сведберга дает следующие результаты¹ (здесь продолжительности времени выражены как части промежутка τ):

n	T_n эксп.	T_n теор.	θ_n эксп.	θ_n теор.
0	1,67	1,47	6,08	5,54
1	1,50	1,55	3,13	3,16
2	1,37	1,38	4,11	4,05
3	1,25	1,23	7,85	8,07
4	1,23	1,12	18,6	20,9

¹ Некоторые ошибки, допущенные в первоначально данной таблице, здесь исправлены.

Совпадение с опытом в общем удовлетворительное, особенно если учесть, что при больших числах влияние случайных ошибок значительно, и также то, что имеющийся в распоряжении ограниченный ряд чисел сам по себе представляет источник систематических ошибок, уменьшающих найденные значения Θ .

С формулой (24) связаны дальнейшие интересные следствия. Если речь идет о больших числах n , то в этом случае как $W(n)$, так и $W_n(0)$ очень малы, и приближенно имеем:

$$\Theta_n = \frac{\tau}{W(n)} = \tau \frac{e^{-n}}{n!}. \quad (25)$$

Численный расчет показывает, как быстро растет эта величина с увеличением n . Для наибольшего наблюдавшегося Сведбергом числа 7 время возврата равно 1105 промежуткам, т. е. 27 минутам, тогда как например для числа $n = 17$ время $\Theta = 10^{13} \tau = 500\,000$ лет. Таким образом, если бы Сведберг исходил из такой печальной концентрации, установленной каким-нибудь искусственным способом, то он наверное никогда не смог бы наблюдать её автоматического возврата.

7. ОВРАЩЕНИЕ ДИФФУЗИИ ПРИ НЕПРЕРЫВНОМ НАБЛЮДЕНИИ⁽²⁶⁾.

Одно обстоятельство требует дальнейшего исследования. Наши формулы действительны только в предположении дискретных наблюдений с равными промежутками. Как видоизменится весь вывод, если теперь предполагать непрерывное наблюдение?

Первая приходящая в голову мысль состоит в том, чтобы в наших формулах (23), (24) перейти к пре-

делу $\lim \tau = 0$; однако это дает: $\lim \Theta = \lim T = 0$, так как для достаточно короткого времени

$$\lim W_n(0) = 1 - (n + \nu)P \quad (26)$$

и P , согласно формуле (16), принимает вид:

$$\lim P = \frac{1}{3\sqrt{\pi}} = \frac{2}{h} \sqrt{\frac{D\tau}{\pi}} \quad (27)$$

Очевидно это связано с тем обстоятельством, что броуновское движение, по нашей формуле (5), происходит таким образом, как будто при этом проходятся пути бесконечно запутанной зигзагообразной формы с бесконечно большой скоростью. Предельное значение скорости среднего смещения:

$$\frac{\sqrt{(x-x_0)^2}}{t} = \sqrt{\frac{2D}{t}} \text{ при } t=0 \text{ очевидно стремится к бесконечности.}$$

Таким образом каждый раз, когда частица переходит границу наблюдаемого объема, в сущности происходит бесконечно частое колебание числа частиц в ту и в другую сторону, и поэтому кривая a на рис. 7 должна быть, собственно говоря, заменена зигзагообразной кривой примерно вида кривой b на рис. 7. Так как число изменений числа частиц бесконечно велико, а промежутки времени, напротив, конечны, то естественно для Θ получается среднее значение нуля.

Однако здесь мы как раз наталкиваемся на один пробел всех наших предыдущих рассуждений. Именно, формула броуновского движения (1), согласно ее выводу, действительна только для времен, значительно больших, чем средняя продолжительность приблизительно прямолинейного движения частицы. Это условие можно уточнить благодаря тому, что

только-что вычисленное значение скорости смещения остается конечным и как раз должно соответствовать величине молекулярной скорости C частицы¹; поэтому предполагается, что

$$t \gg \frac{6D}{C^2} \quad (28)$$

Точно так же обычная теория диффузии естественно теряет свое значение в случае, когда речь идет о процессах, значительно меняющихся в течение времени такого порядка. Для очень коротких времен, наоборот, все движения частиц могут рассматриваться примерно как прямолинейные со скоростью C , которая зависит от массы частицы M по известной формуле:

$$C = \sqrt{\frac{3HT}{NM}} \quad (29)$$

Соответственно этому найдем величину P для короткого промежутка времени; для этого воспользуемся известным выражением из теории газов, которое дает число ударов молекул о стенки сосуда за время t в газе, содержащем N молекул в единице объема:

$$\frac{NC}{\sqrt{6\pi}} t$$

Так как P обозначает вероятность того, что частица, первоначально находившаяся где угодно в объеме v , за время t перейдет через границу этого объема, то она очевидно численно равна числу ударов об

¹ Множитель $\sqrt{3}$ в нижеследующей формуле появляется от трех координат: X, Y, Z .

эту границу за очень короткое время t ; поэтому, обозначая величину граничной поверхности через F и принимая во внимание, что $N = \frac{1}{v}$, получаем:

$$\lim_{t \rightarrow 0} P = \frac{F}{v} \frac{Ct}{\sqrt{6\pi}}.$$

Подставляя теперь это выражение в наши формулы (24), (26), получаем конечные предельные значения, также и при непрерывном наблюдении, как для средней продолжительности, так и для времени возврата:

$$T = \frac{v}{F} \frac{\sqrt{6\pi}}{C(n+\nu)}; \quad \Theta = T \frac{1 - W(n)}{W(n)}. \quad (30)$$

Вычисленное, согласно этому выражению, время возврата для числа 17 при непрерывном наблюдении составляет $\Theta = 161$ суткам; однако средняя продолжительность такого возврата равна только $T = 9 \cdot 10^{-7}$ сек., поэтому совершенно невозможно экспериментально убедиться в обратимости подобного состояния.

Еще гораздо более резко выражена граница, отделяющая явления молекулярных флюктуаций от области очевидной необратимости в том случае, когда числа частиц n и ν достаточно велики. В этом случае величина $n!$ в формуле для $W(n)$ выражается приближенно по известному способу и для времени возврата некоторого определенного сгущения $\delta = \frac{n-\nu}{\nu}$ получается (27):

$$\Theta = \frac{\nu\pi}{FC} \sqrt{\frac{3}{\nu}} e^{\frac{n}{2}}. \quad (31)$$

Пользуясь этими формулами, я получил точное решение не раз выдвигавшейся Больцманом и другими задачи, которую я уже ранее решал несколькими, более приближенным способом¹ и которая касается вопроса о возможности самопроизвольного разложения воздуха на его составные части. Если принять во внимание количество воздуха, содержащееся внутри сферической поверхности радиуса a , и вычислить то время Θ , по истечении которого концентрация кислорода воздуха станет на 1% выше нормальной, то получится следующая картина:

$a =$	1	$5 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-5}$	$2,5 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5} \text{ см}$
$\Theta =$	$10^{(10^{14})}$	10^{68}	10^6	1	10^{-11} сек.

Таким образом для объемов, наблюдаемых невооруженным глазом, получается столь колоссальное время возврата для флюктуации концентрации $\delta = \frac{1}{100}$, что диффузию следует считать практически необратимой, в то время как для объемов, стоящих по величине на границе микроскопической видимости, флюктуации концентрации настолько велики и происходят так быстро, что там не может быть никакой речи о ее необратимости. Понятие диффузии в обычном смысле этого слова теряет в этом случае свою пригодность, так как никто всё-таки не станет

¹ См. здесь, стр. 246

рассматривать числовой ряд Сведберга как иллюстрацию диффузии, хотя при этом средний итог концентрационных изменений данного состояния также полностью совпадает с относящимися сюда правилами.

Таким образом мы приходим, по крайней мере в области этих явлений, к полному разъяснению казавшегося прежде совершенно непримиримым противоречия между термодинамикой, основанной на понятии необратимости, и молекулярной кинетикой. Мы видим, в каких пунктах классическая теория диффузии должна быть дополнена теорией броуновского движения и флуктуаций концентрации и что, благодаря последним, правильно освещается так поразительно выступающее в микроскопической физике расхождение между индетерминистическим поведением одной индивидуальной системы и средним поведением семейства однородных систем.

8. ОБОБЩЕНИЯ.

Является заманчивым обобщить все эти рассуждения на другие необратимые явления. Формулу (14) для квадрата изменчивости можно написать например также в виде

$$\overline{\Delta^2} = 2\overline{\varepsilon^2} P, \quad (32)$$

если принять при этом во внимание, что $v = \overline{\varepsilon^2}$, согласно (8), равно среднему квадрату флуктуаций величины ($n - \bar{n}$). Легко перенести теперь эти соображения на теплопроводность. Из общих теорем статистической механики (Гиббс, Эйнштейн, де Гаас-Лоренц и др.) можно сделать вывод, что в теле с теплоемкостью c , находящемся в тепловом равновесии

с окружающей средой, происходят флуктуации энергии, в среднем равные $\overline{\varepsilon^2} = \frac{c k T^2}{N}$. Для скорости этих флуктуаций действительно таким образом уравнение (32), если подставить в него последнее выражение для $\overline{\varepsilon^2}$ и коэффициент диффузии D в (15) заменить коэффициентом теплопроводности κ ¹.

Точно так же можно вообще использовать понятие о времени возврата для определения границ применимости понятия термодинамической необратимости, утверждая, что процесс является необратимым (обратимым), если время возврата для начального состояния велико (мало) по сравнению с продолжительностью наблюдения. Для практических вычислений это не приносит особенно пользы, так как время возврата вообще не поддается простому вычислению, но, быть может, имеет некоторое значение общее разъяснение этих соотношений.

¹ Это соотношение (32) действительно также в другом, разбираемом в дальнейшем, частном случае системы, молекулярные флуктуации которой происходят под действием упругой силы [вероятно поэтому оно действительно также и в других диссипативных системах, поскольку рассматривается состояние, близкое равновесному], если P определено при помощи уравнения, аналогичного (13). Обозначим через x рассматриваемый параметр, отсчитываемый от положения равновесия, и через Δx — величину, на которую он приблизится к положению равновесия за время t под действием диссипативных сил (пренебрегая флуктуациями); тогда формула $\frac{\Delta^2}{\varepsilon^2} = 2 \frac{\Delta x}{x}$ выражает весьма общую связь между скоростью и величиною флуктуаций с одной стороны и термодинамическими величинами — с другой.

II. ВЛИЯНИЕ ТВЕРДЫХ СТЕНОК И ВНЕШНИХ ИЛИ ВНУТРЕННИХ СИЛ НА ДИФфуЗИЮ.

1. МЕДЛЕННОСТЬ ДИФфуЗИИ В КОЛЛОИДАХ.

Перейдем теперь к обсуждению вполне конкретного вопроса, а именно различных попыток экспериментального изучения диффузии в коллоидных растворах; это в то же время позволит нам дополнить наши заключения об эквивалентности теории брауновского движения и теории диффузии в одном важном пункте — относительно граничных условий на твердых стенках, а также влияния внешнего силового поля, вроде силы тяжести или внутренних молекулярных сил.

С нашей точки зрения мы считаем само собою разумеющимся то, что коллоиды диффундируют, так как их частицы совершают брауновское движение; но когда говорят о диффузии, то при этом имеют в виду явления, в которых участвуют не отдельные частицы, а, наоборот, происходят диффузные изменения концентрации в большом масштабе. Известно, что отсутствие выраженной тенденции к диффузии или, вернее, чрезвычайная медленность этого явления с давних пор считается характерным признаком коллоидов, и действительно нелегко произвести относящиеся сюда точные измерения.

Первыми измерениями над лиофобными коллоидами были измерения Сведберга над чрезвычайно мелкозернистым раствором золота¹. При этом слой раствора золота, утяжеленный прибавлением 1% мочевины, отде-

лялся от чистой воды, и затем наблюдалось выравнивание концентрации посредством измерения оптического коэффициента поглощения. В случае крупинки радиуса $a = 1,33 \cdot 10^{-7}$ см для коэффициента диффузии получилось значение $D = 1,35 \cdot 10^{-6}$, что поразительно хорошо согласуется с теоретическим значением $D = 1,31 \cdot 10^{-6}$, вычисленным по формуле на стр. 352. Однако точность подобного рода измерений не может быть большой, так как опыт длится в течение 5 дней, а за это время раствор, вследствие коагуляции, уже успевает претерпеть те или иные изменения. В случае микроскопических или ультрамикроскопических коллоидных частиц, диффундирующих в 100 — 1000 раз медленнее, этот метод был бы едва ли применим; для этих случаев необходимо придумать специальные методы измерений, и это удастся сделать именно благодаря влиянию твердых стенок на диффузию.

2. ОПЫТЫ С АДсорБИРУЮЩИМИ СТЕНКАМИ; РАСЧЕТ НА ОСНОВании БРАУНОВСКОГО ДВИЖЕНИЯ.

Первые исследования, предпринятые по почину Перрена Л. Бриллюэном (1912) для доказательства подобного рода диффузии у крупнозернистых коллоидов¹, несмотря на их несколько проблематичный окончательный результат, кажутся мне тем более интересными, что они обнаруживают некоторую связь с нашей теорией коагуляции, которая будет изложена позднее. Основная мысль очень проста и остроумна. В растворе гуммигута в чистой воде частицы его обладают тем свойством, что при столкновении со

¹ Th. Svedberg, Die Existenz der Moleküle, 78—83, Leipzig 1912.

¹ J. Perrin, La théorie du rayonnement etc., 212; L. Brillouin, Ann. chim. phys. 27, 412, 1912.

стенками сосуда они отекаивают от них; однако Перрен заметил, что в подкисленном растворе или в растворе с большим содержанием глицерина (свыше 95%) частицы, при соприкосновении со стенками сосуда, наоборот, прилипают к ним¹.

Если в раствор, содержащий глицерин, погрузить стеклянную пластинку, то с течением времени она будет покрываться зернышками гуммигута, в то время как уменьшение концентрации раствора в прилегающих слоях выравнивается благодаря диффузии. Число прилипших за определенное время частиц, которое определяется посредством микрофотоснимков под микроскопом, позволяет найти коэффициент диффузии. Бриллюэн полагает, что для этой цели можно воспользоваться формулой (5) для квадрата среднего отклонения, считая, что половина частиц испытывает положительное и половина — отрицательное отклонение. Таким образом за время t к стенкам сосуда прилипает число

$$M = \frac{\nu}{2} \sqrt{2Dt} \quad (33)$$

частиц (здесь ν означает число частиц на 1 см^3). Отсюда, определив предварительно M и ν , Бриллюэн получает значение коэффициента диффузии:

$$D = \frac{2M^2}{\nu^2 t}.$$

¹ Такие явления у коллоидов происходят довольно часто; частицы дыма (R. Lorenz u. W. Eitel loc. cit.) вероятно всегда адсорбируются, что объясняет непрочность газообразного коллоида. Подобные процессы адсорбции, точно так же как и рассматриваемый в третьей лекции процесс коагуляции, носят конечно (кажущийся) необратимый характер в том смысле, как это было подробно изложено выше.

Сравнивая эту формулу с формулой Сэзерленда-Эйнштейна:

$$D = \frac{HT}{N} \frac{1}{6\pi\eta a}, \quad (34)$$

он получил для числа Авогадро-Ломшмидта значение $N = 69 \cdot 10^{22}$.

Однако такой метод расчета очевидно неудовлетворителен¹. Здесь нужно пользоваться не величиной $\sqrt{\Delta x^2}$, а средним значением абсолютного смещения $|\Delta x|$, и сверх того, что очень важно, это среднее приходится отнюдь не на величину достигнутого к моменту t смещения, а на все смещения в течение данного промежутка времени. Встречаются также и такие частицы, которые к моменту t находятся в начальном положении, но в течение этого промежутка времени они испытывают такие большие отклонения, что приходят в соприкосновение со стенками.

Пусть на расстоянии $x \dots x + dx$ от стенки находится первоначально νdx частиц; за время t прилипнут к стенке те из них, которые в свободной среде испытали бы, хотя бы однажды за это время, максимальное смещение, большее чем x .

Если через $W(x)dx$ обозначить вероятность того, что частица, первоначально находящаяся в нулевой точке, получит положительное смещение x , в первые в момент $t \dots t + dt$, то полное среднее число частиц, первоначально равномерно распределенных в столбе жидкости высотой x ,

¹ См. здесь, стр. 256.

падающих на единицу поверхности стенки $x=0$, составляет:

$$Ndt = vdt \int_0^{\infty} W(x) dx. \quad (35)$$

Вопрос сводится таким образом к определению вероятности $W(x)$ того, что частица, до момента t испытывающая отклонения меньшие, чем x , за время dt получит смещение, равное (или большее) x . Для расчета микроскопических процессов мы можем, согласно тому, что было сказано ранее о происхождении броуновского движения, считать, что каждая частица за время τ претерпевает с равной вероятностью положительное или отрицательное перемещение δ .

Таким образом при помощи последовательных вычислений можно подсчитать вероятности a_{nm} того, что положительное перемещение на n единиц выпадет в первый раз при m -ом „броске“, например для $n=2$ можно составить следующую легко понятную таблицу:

$n =$	-6	-5	-4	-3	-2	-1	0	+1	+2
$m = 0$							1		
1						$1/2$		$1/2$	
2					$1/4$	$2/4$		$1/4$	
3				$1/8$	$3/8$	$5/8$		$2/8$	
4			$1/16$	$4/16$	$9/16$	$6/16$		$5/16$	$2/16$
5		$1/32$	$6/64$	$5/32$	$14/64$	$9/32$		$5/32$	$5/64$
6	$1/64$						$14/64$		

и т. д.

Вычисляя теперь жирно напечатанные дроби для последовательных значений m и n , получаем таблицу для вероятностей a_{nm} :

n	1	2	3	4	5	6	7
$m = 1$	$1/2$						
2		$1/4$					
3	$1/8$		$1/8$				
4		$2/16$		$1/16$			
5	$2/32$		$2/32$		$1/32$		
6		$5/64$		$4/64$		$1/64$	
7	$5/128$		$9/128$		$5/128$		$1/128$

Легко получить общий закон составления этих коэффициентов, заметив, что они находятся в простом отношении к соответствующим биномиальным коэффициентам.

Действительно:

$$a_{nm} = \frac{n}{2^m m} \binom{m}{m-n} \quad (36)$$

Это выражение при больших n , m легко подсчитать приближенно точно так же, как это делалось при выводе формул для броуновского движения ⁽¹⁸⁾; для $(m-n)$ нечетного a_{nm} равно нулю и для $(m-n)$ четного:

$$\lim a_{nm} = \sqrt{\frac{2}{\pi m}} \frac{n}{m} e^{-\frac{n^2}{2m}}.$$

Полагая точно так же $n = \frac{x}{\delta}$, $m = \frac{t}{\tau}$, $D = \frac{\delta^2}{2\tau}$, получаем таким образом, посредством перехода к пределу, искомую вероятность:

$$W(x) dt = \lim_{n \rightarrow \infty} a_{nm} \frac{dt}{2\tau} = \frac{x e^{-\frac{x^2}{4Dt}}}{2\sqrt{\pi Dt^3}} dt. \quad (37)$$

По этой формуле вычисляется также вероятность того, что частица, выходящая из нулевой точки, в промежутке $t \dots t + dt$ вследствие своего молекулярного движения в первый раз перейдет абсциссу x ; аналогичная, только с учетом силы тяжести, обобщенная формула применяется при точном расчете известного опытного исследования Эренхафта-Милликана о заряде электрона¹.

Итак, возвращаясь к нашей задаче, мы видим, что число частиц, прилипающих к стенке за промежуток времени $t \dots t + dt$, равно:

$$\begin{aligned} Ndt &= \frac{vdt}{2\sqrt{\pi Dt^3}} \int_0^{\infty} x e^{-\frac{x^2}{4Dt}} dx = \\ &= v \sqrt{\frac{D}{\pi t}} dt, \end{aligned} \quad (38)$$

и следовательно общее число частиц, прилипших к моменту t , равно:

$$M = v \int_0^t \sqrt{\frac{D}{\pi t}} dt = \frac{2v\sqrt{Dt}}{\sqrt{\pi}}. \quad (39)$$

¹ См. здесь, стр. 248.

Таким образом мы получаем результат в $2\sqrt{\frac{2}{\pi}}$ раза больший, чем формула Бриллюэна (33). По опытным данным этого автора для величины D получается следовательно значение в $\frac{\pi}{8}$ раз меньшее и, соответственно этому, совершенно неверное значение для числа Ломмита ($N = 176 \cdot 10^{22}$). Это показывает, что метод Бриллюэна содержит в себе принципиальную ошибку.

Объяснение этого противоречия, как мне кажется, очень простое. Именно оказывается, что предположение о том, что каждая ударяющаяся о стенку частица тотчас же прилипает к ней, в этих опытах не оправдывается. Экспериментально ведь нельзя непосредственно доказать (так как это невозможно констатировать), остается ли частица на стенке при первом же столкновении с ней, или она должна столкнуться в среднем несколько раз, пока она не прилипнет к ней окончательно.

Если дело происходит именно так, то этим само собою объясняется уменьшение наблюдаемого числа прилипающих к стенке частиц. Физическое основание для прилипания, как это следует из электроосмотических явлений, заключается в том, что двойной электрический слой, образуемый поверхностью стенки и частицами и действующий так сказать как упругая подушка, исчезает от прибавления глицерина или электролита, так что начинают действовать капиллярные силы сцепления (или быть может даже какие-нибудь специальные силы притяжения). Нужно ожидать поэтому, что частицы начнут тотчас прилипать к стенке в случае, если последняя полностью теряет заряд, как это имеет место при большом

прибавлении электролита; но было ли это в тех опытах, остается неизвестным ¹.

Таким образом, как этот метод ни остроумен, для получения практически надежных результатов он непригоден.

3. РАСЧЕТ ПРИ ПОМОЩИ ТЕОРИИ ДИФФУЗИИ.

Обратим теперь наше внимание на математическую сторону исследования. Нельзя ли здесь вместо того, чтобы возвращаться к микроскопическому механизму броуновских перемещений, применить в какой-либо форме макроскопическую теорию диффузии? Очевидно для этого требуется только выразить математически свойства адсорбирующей стенки, удовлетворив для этого граничному условию, состоящему в том, чтобы концентрация частиц у стенки постоянно поддерживалась равной нулю ².

В самом деле, налив предыдущие формулы можно получить более простым путем, если знать решение задачи о распределении вещества, обладавшего в момент времени $t=0$ между $x=0$ и $x=\infty$ равномерной концентрацией $u=v$, т. е. решение дифференциального уравнения диффузии:

$$\frac{\partial u}{\partial t} = D \frac{\partial^2 u}{\partial x^2}, \quad (40)$$

¹ Наш метод также может только тогда претендовать на пригодность, когда число прилипающих частиц настолько мало, что они не мешают друг другу. Впрочем, говоря точнее, видимое увеличение сопротивления вязкости в непосредственной близости к стенке также должно повлечь за собою соответствующую поправку к расчету.

² Так как „скорость“ броуновского движения для бесконечно малых расстояний бесконечно велика, то это свойство стенки должно означать полное удаление всех частиц из бесконечно тонкого слоя.

удовлетворяющее граничному условию $u=0$ для $x=0$ в любой момент времени $t>0$.

Это решение, как известно, имеет вид:

$$u = \frac{2v}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{x}{2\sqrt{Dt}}} e^{-y^2} dy, \quad (41)$$

а отсюда получается для количества вещества, выделенного на стенке $x=0$ за промежуток времени $t \dots t+dt$:

$$Ndt = D \left. \frac{\partial u}{\partial x} \right|_{x=0} = v \sqrt{\frac{D}{\pi t}},$$

т. е. такая же формула, как и по прежнему методу расчета.

Аналогичным способом можно получить также нашу прежнюю формулу (37), если принять во внимание, что

$$u = \frac{1}{2\sqrt{\pi Dt}} \left[e^{-\frac{(x-x_0)^2}{4Dt}} - e^{-\frac{(x+x_0)^2}{4Dt}} \right] \quad (42)$$

есть так называемое основное решение уравнения диффузии, при добавочном условии $u=0$ для $x=0$; это решение представляет постепенную диффузию вещества, первоначально собранного в точке x_0 , причем предполагается, что стенка обладает свойством идеально адсорбировать всякое вещество.

Выделенное на стенке количество вещества $D \left. \frac{\partial u}{\partial x} \right|_{x=0}$

в точности следует формуле (37).

Таким образом, введя граничное условие, что концентрация частиц у твердой стенки постоянно равна

нулю, можно вычислить, на основании теории диффузии, среднее действие, складывающееся из брауновского движения отдельных частиц, совместно с адсорбирующим действием твердой стенки. Если иметь перед собою механизм диффузии, то это кажется весьма правдоподобным и можно с полным основанием распространить этот метод расчета на произвольную форму поверхности стенки.

Сейчас мы рассмотрим некоторые применения этих соображений, которые понадобятся нам позднее при изложении теории коагуляции. Именно, поставим себе задачу подсчитать совершенно аналогичным способом число частиц, прилипших за время t к совершенно адсорбирующей шаровой поверхности радиуса R .

Здесь очевидно речь идет только о нахождении решения уравнения диффузии с добавочными условиями:

- 1) $u = c$ при $t = 0$ и $r > R$,
- 2) $u = 0$ при $r = R$ и $t > 0$.

Так как концентрация u зависит очевидно только от радиуса и от времени, то решение может быть найдено обычным методом; именно, придав дифференциальному уравнению форму:

$$\frac{\partial(ru)}{\partial t} = D \frac{\partial^2(ru)}{\partial r^2}, \quad (43)$$

легко, по аналогии с линейной теплопроводностью, получить решение в виде:

$$u = c \left[1 - \frac{R}{r} + \frac{2R}{r\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{r-R}{2\sqrt{Dt}}} e^{-z^2} dz \right]. \quad (44)$$

Весьма просто а posteriori проверить, что это решение удовлетворяет как дифференциальному уравнению (43), так и граничным условиям.

Отсюда непосредственно получается выражение для количества вещества, выделившегося за время $t \dots t + dt$ на шаровой поверхности радиуса R вследствие диффузии:

$$Jdt = 4\pi D R^2 \frac{\partial u}{\partial r} \bigg|_{r=R} dt = 4\pi D R c \left[1 + \frac{R}{\sqrt{\pi D t}} \right] dt \quad (45)$$

и для полного количества, выделившегося за время от 0 до t :

$$M = \int_0^t Jdt = 4\pi D R c \left[t + \frac{2R\sqrt{t}}{\sqrt{\pi D}} \right]. \quad (46)$$

Эти формулы применимы с одной стороны к случаю обычной, так сказать „классической“ диффузии, как например выделение воды из пересыщенного водяного пара на шарообразных конденсационных центрах, и с другой стороны — к случаю, где идет речь о выделении коллоидных частиц из первоначально однородного раствора на адсорбирующую шаровую поверхность. В последнем случае эти формулы дают среднее число рассматриваемых частиц, около которого беспорядочно колеблется действительное их число.

4. О Т Р А Ж А Ю Щ А Я С Т Е Н К А .

Возвратимся теперь к вопросу о возможности экспериментального измерения диффузии в грубо-дисперсных коллоидах.

Кроме работы Бриллюэна, здесь можно назвать еще прекрасное исследование Вестгрена¹, в котором он попрежнему пользуется твердыми стенками, но уже не адсорбирующими, а отражающими. Это соответствует нормальному поведению коллоидного раствора, частицы которого, благодаря присутствию двойного электрического слоя, вообще не обладают тенденцией прилипать к стенкам. Математическая теория подобного рода случаев совершенно аналогична предыдущему случаю. Мы можем попрежнему пользоваться теорией диффузии для вычисления распределения, причем необходимо только ввести граничное условие, что отражающая стенка не пропускает вещества; таким образом должно быть:

$$\frac{\partial n}{\partial N} = 0.$$

Предположим например, что плоскость $x = 0$ действует как отражающая стенка; тогда распределение к моменту t можно получить на основании известного принципа отражения посредством наложения источников, расположенных симметрично к стенке. Если начальное распределение было задано функцией $n = \varphi(x)$, то, по аналогии с (3), получается отсюда:

$$n = \int_0^{\infty} \varphi(x_0) [W(x_0, x) + W(-x_0, x)] dx_0. \quad (47)$$

Однако метод Вестгрена вовсе не требует подобного рода вычислений. Он концентрировал все частицы у плоскости $x = 0$ (благодаря тому, что укреплял надлежащим образом соответствующую микроскопическую камеру к центрифуге и включал на некоторое время действие центробежной силы) и

наблюдал постепенную диффузию их. Так как для частиц в этом случае очевидно должно применяться удвоенное выражение обыкновенного брауновского движения (28):

$$W(x) dx = \frac{1}{\sqrt{\pi Dt}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}} dx,$$

то коэффициент диффузии D можно вычислить по числам частиц v_1 и v_2 , измеренным к моменту t на расстояниях x_1 и x_2 :

$$D = \frac{x_2^2 - x_1^2}{4t(\ln v_1 - \ln v_2)}.$$

Таким путем были получены значения коэффициента диффузии для различных коллоидных растворов золей золота и селена от $3,6$ до $5,8 : 10^{-8}$, и, определяя одновременно диаметр частиц ($65 - 133 \mu$), было доказано при помощи формулы Стокса или при помощи наблюдения осадочного равновесия, что формула (34) находится в хорошем согласии с полученными значениями.

С теоретической точки зрения этот метод совершенно безукоризнен и представляет также то преимущество, что принципиально он применим ко всякого рода системам с осаждающимися частицами; он обладает только тем недостатком, что экспериментально несколько более сложен, чем метод Бриллюэна.

5. ВИДОИЗМЕНЕНИЕ БРАУНОВСКОГО ДВИЖЕНИЯ ВНЕШНИМИ СИЛАМИ, В ЧАСТНОСТИ СИЛОЙ ТЯЖЕСТИ.

Кроме влияния адсорбирующих или отражающих стенок, существует еще дальнейший фактор, имею-

¹ A. Westgren, ZS. f. phys. Chem. 89, 63, 1914.

ций большое значение на практике, а именно—влияние силы тяжести. Исследуем теперь ближе этот фактор. Дело обстоит очень просто, если речь идет только о том, чтобы найти распределение стационарного равновесия коллоида над (отражающим) дном сосуда. В свое время Эйнштейн и я¹ отметили, что так называемое осадочное равновесие должно удовлетворять показательному закону азростатики¹, что впоследствии было подтверждено прекрасными опытами Перрена и его сотрудников и было использовано для выработки очень точного метода определения числа Лошмидта; именно оно должно иметь вид:

$$v = v_0 e^{-\frac{N}{RT} \frac{4\pi}{3} a^3 g (\rho - \rho_0) x}, \quad (48)$$

где a означает радиус частицы, а $(\rho - \rho_0)$ — разность плотностей вещества частиц и жидкости.

Для того чтобы основательно понять всё явление в целом, необходимо произвести микроскопический анализ процесса, т. е. исследовать, каким образом видоизменится движение отдельных частиц благодаря силе тяжести и присутствию дна сосуда, что представляет значительно более трудную задачу².

¹ При этом однако нужно учитывать подъемную силу со стороны окружающей среды (плотности ρ_0), которая в случае азростатики вносит только незначительное исправление, соответствующее употреблению $(v-b)$ ван-дер Ваальса вместо v . A. Einstein, Ann. d. Phys. 19, 376, 1905 (здесь, стр. 28). M. v. Smoluchowski, Ann. d. Phys. 21, 756, 1906 (здесь, стр. 133). J. Perrin, loc. cit. 557; кроме того C. R. 1914, 158, 1168. B. Iljin, Zeitschr. f. phys. Chem. 87, 366, 1914. A. Westgren, Arkiv f. Mat. Svensk. Acad. 9, Nr 5 (1913); R. Costantin, C. R. 158, 1171, 1341, 1914.

² Ср. здесь, стр. 259.

Если ввести в рассмотрение только постоянную силу тяжести, без учета ограничения пространства, то решение получается очень просто, так как сила тяжести вызывает постоянное поступательное движение (со скоростью c), которое, накладываясь на брауновское движение (1), дает:

$$W(x, x_0, t) dx = \frac{1}{2\sqrt{\pi Dt}} e^{-\frac{(x-x_0-ct)^2}{4Dt}} dx; \quad (49)$$

поэтому на месте исходной абсциссы x_0 здесь появляется $x_0 - ct$.

Квадрат среднего перемещения в этом случае равен:

$$\overline{(x - x_0)^2} = 2Dt + (ct)^2,$$

откуда видно, что для достаточно малого t вторым членом можно—по сравнению с первым—пренебречь. Так как скорость перемещения в брауновском движении первоначально бесконечно велика, отсюда ясно без вычисления, что вначале движение происходит чисто „по-брауновски“ и лишь со временем делается заметным постепенное перемещение под действием силы тяжести.

В силу этого мы приходим к физически очевидному выводу, что и в случае переменной силы для достаточно коротких времен принцип суперпозиции также применим, и это дает нам возможность обобщить теорию диффузии на случай, когда частицы подвержены влиянию каких угодно сил.

Если мы имеем дело с частицами, приобретающими под влиянием силы $f(x)$ среднюю скорость $\beta f(x)$, то число частиц, проходящих через единицу поверхности сечения x , получается в виде наложе-

ния этого постоянного перемещения и потока диффузии; оно равно таким образом:

$$-D \frac{\partial u}{\partial x} + \beta u f(x),$$

и отсюда получаем для u дифференциальное уравнение:

$$\frac{\partial u}{\partial t} = D \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} - \beta \frac{\partial}{\partial x} [u f(x)]. \quad (50)$$

Это уравнение определяет распределение диффундирующего вещества, находящегося под влиянием внешней силы $f(x)$. С другой стороны мы можем отнести это уравнение—в смысле принципа эквивалентности—к отдельным коллоидным частицам и тем самым определить относительную частоту их различных положений, т. е. мы получим таким образом соответствующее обобщение формулы брауновского движения.

Мы можем тотчас же произвести проверку, так как для частного случая упругой силы, заставляющей частицу возвращаться в положение покоя, я нашел соответствующую функцию вероятности прямым синтетическим путем¹. Это именно тот пример, который я приводил три года тому назад в своем геттингенском докладе:

$$W(x, x_0, t) = \sqrt{\frac{\gamma}{2\pi D(1 - e^{-2\gamma t})}} e^{-\frac{\gamma(x - x_0 e^{-\gamma t})^2}{2D(1 - e^{-2\gamma t})}}. \quad (51)$$

Действительно, непосредственным вычислением легко проверить, что эта функция, в предположении, что

$$\beta f(x) = -\gamma x,$$

удовлетворяет дифференциальному уравнению (50).

¹ Здесь, стр. 205.

Точно так же и для других законов силы $f(x)$ это уравнение представляет лучшее средство для нахождения соответствующей формы молекулярного движения и во всяком случае гораздо более простое, чем применявшийся мною прежде синтетический путь, который в более сложных случаях представляет очевидно непреодолимые трудности.

6. ПЕРЕХОД К ОСАДОЧНОМУ РАСПРЕДЕЛЕНИЮ, ПРОТИВЕРСИЕ С ОБЫЧНЫМ ПОНИМАНИЕМ ЭНТРОПИИ.

Возвращаясь теперь к нашей частной задаче, заменим в уравнении (50) член $-\beta f(x)$ постоянной скоростью падения c , соответствующей силе тяжести:

$$\frac{\partial W}{\partial t} = D \frac{\partial^2 W}{\partial x^2} + c \frac{\partial W}{\partial x}. \quad (52)$$

Действие дна сосуда $x = 0$ состоит очевидно в том, чтобы сделать поток вещества через это сечение равным нулю, т. е.

$$D \frac{\partial W}{\partial x} + c W = 0 \quad \text{при } x = 0.$$

С помощью простого преобразования можно теперь привести эту задачу к математически более простой, если заметить, что выражение:

$$W = U e^{-\frac{c}{2D}(x - x_0) - \frac{c^2 t}{4D}} \quad (53)$$

удовлетворяет предыдущему уравнению (52), если функция U выбрана таким образом, что

$$\frac{\partial U}{\partial t} = D \frac{\partial^2 U}{\partial x^2}.$$

Граничным условиям для $x=0$:

$$a) W=0, \quad b) \frac{\partial W}{\partial x}=0, \quad c) \frac{\partial W}{\partial x} + h W=0$$

соответствуют при этом условия:

$$a) U=0, \quad b) U - \frac{2D}{c} \frac{\partial U}{\partial x}=0,$$

$$c) \left(h - \frac{c}{2D} \right) U + \frac{\partial U}{\partial x} = 0.$$

Таким образом этим способом можно привести задачу к известным решениям уравнения теплопроводности, и следовательно для нашего случая получается такое основное решение:

$$\begin{aligned} W(x, x_0, t) = & \\ = \frac{1}{2\sqrt{\pi Dt}} \left[e^{-\frac{(x-x_0)^2}{4Dt}} + e^{-\frac{(x+x_0)^2}{4Dt}} \right] e^{-\frac{c(x-x_0)}{2D} - \frac{c^2 t}{4D}} + & \\ + \frac{c}{D\sqrt{\pi}} e^{-\frac{cx}{D}} \int_{\frac{x+x_0-ct}{2\sqrt{Dt}}}^{\infty} e^{-z^2} dz. & \quad (54) \end{aligned}$$

$W(x, x_0, t) dx$ представляет таким образом вероятность того, что частица, находившаяся вначале в точке x_0 , окажется к моменту t в области $x \dots x+dx$. Формула эта гораздо сложнее, чем формула брауновского движения; однако смысл ее делается очень наглядным при помощи графического представления (рис. 8), изображающего кривые W для данного x_0 (вдали от дна сосуда) и для различных значений t .

Представим себе, что из точки x_0 в момент $t=0$ выходит большое число частиц; тогда их движение в первый момент (1, 2) тождественно с обычным брауновским движением. С течением времени (3, 4, 5) начинает чувствоваться действие силы тяжести, проявляющееся в поступательном перемещении точки

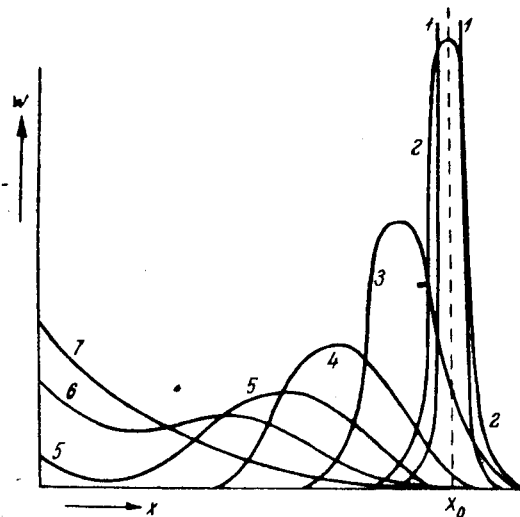


Рис. 8.

с наибольшей плотностью с постоянной скоростью c ; в то же время рой частиц, вследствие диффузного движения, все больше распространяется в стороны. Когда он наконец достаточно приблизится к твердому дну сосуда, то у последнего начинает делаться заметным обратное скопление (5, 6), которое все более и более увеличивается, пока в конце концов

не наступит показательное распределение, соответствующее осадочному равновесию:

$$W(x, x_0, t) = \frac{c}{D} e^{-\frac{cx}{D}}. \quad (55)$$

Наиболее интересным в этом примере мне кажется то, что он охватывает эти три различные стадии движения как предельные случаи одной формулы (54).

Осадочное распределение (55) должно быть конечно тождественно с упомянутой уже формулой (48) аэростатического распределения, и так как скорость падения c равна $\frac{9}{2} \frac{a^2(\rho - \rho_0)g}{\mu}$, то из сравнения показателей получается известная, несколько раз уже упоминавшаяся, формула (34) для коэффициента брауновского движения:

$$D = \frac{HT}{N} \frac{1}{6\pi\eta a}.$$

Этот вывод имеет перед многими другими то преимущество, что он не предполагает справедливости стоксовской формулы сопротивления для брауновского зигзагообразного движения, а может опираться на факт, экспериментально доказанный например Перреном, что формула (34) верна также и для падения¹.

Кроме того этот пример особенно ясно иллюстрирует недостаточность обычного понятия энтропии в

¹ Это вытекает уже из того, что формула (48), при подстановке в нее этого значения c , должна удовлетворять уравнению: $D \frac{\partial v}{\partial x} + vc = 0$. См. вывод Эйнштейна.

применении к подобного рода явлениям. Дно сосуда для тяжелой частицы представляет естественно положение, характеризуемое максимальной энтропией системы, состоящей из частицы и окружающей её среды, и с термодинамической точки зрения следовало бы ожидать, что это положение в конце концов будет достигнуто частицей, подверженной влиянию диссипативных сил трения.

В действительности для большого промежутка времени наиболее низкое положение обладает [согласно (55)] наибольшей вероятностью; благодаря одностороннему ограничению, она однако не соответствует среднему положению частиц. Из нашего уравнения для среднего значения расстояния частицы от дна сосуда в течение большого промежутка времени получается величина:

$$\bar{x} = \frac{c}{D} \int_0^{\infty} x e^{-\frac{cx}{D}} dx = \frac{D}{c}, \quad (56)$$

которая кратко может быть названа „толщиной осадочного слоя“.

Даже если частица каким-нибудь образом достигнет дна сосуда и будет там представлена самой себе, то, вообще говоря, вопреки силе тяжести, она поднимется вверх на некоторое расстояние, согласно следующей формуле, получаемой из (54) для $x_0 = 0$:

$$W(x, 0, t) = \frac{1}{V\pi Dt} e^{-\frac{(x+ct)^2}{4Dt}} + \frac{c}{DV\pi} e^{-\frac{cx}{D}} \int_0^{\infty} e^{-z^2} dz, \quad (57)$$

$\frac{x-ct}{2\sqrt{Dt}}$

представленной графически на рис. 9 кривыми 1, 2, 3 для последовательно растущего времени t . Среднее значение работы, совершаемой такой частицей, в про-

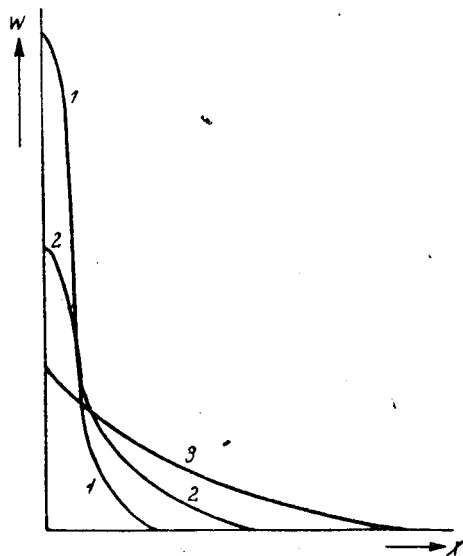


Рис. 9.

тиворечие со вторым началом, за счет окружающей теплоты, составляет таким образом ¹:

$$\bar{A} = \frac{4}{3} a^3 \pi (\rho - \rho_0) g \bar{x} = \frac{HT}{N}.$$

¹ И все же, несмотря на это, самопроизвольное „Perpetuum mobile“ невозможно. См. здесь, стр. 166, 199 и 205.

Следовательно энтропия уменьшается в среднем, по сравнению с максимальной, на величину $\frac{H}{N}$, т. е. мы имеем:

$$\bar{S} = S_m - \frac{H}{N}. \quad (58)$$

Мне кажется впрочем это само собой разумеющимся, так как среднее значение энтропии в стационарном равновесном состоянии должно быть меньше ее максимального значения именно потому, что среднее обнимает также и менее вероятные состояния, обладающие энтропией меньшей, чем ее максимальное значение.

В любой точке, за исключением наиболее низкого положения у дна, мгновенное опускание частицы более вероятно, чем ее подъем; для больших промежутков времени, в нижнем слое (ниже $\frac{D}{c}$) вследствие отражения от дна, подъем делается более вероятным, тогда как на большей высоте „почти всегда“ наблюдается опускание. В области осадочного слоя \bar{x} тенденция к уменьшению энтропии уравнивается тенденцией к ее росту на больших высотах, так что, на протяжении большого промежутка времени, в среднем получается постоянная энтропия. В течение этого времени конечно случается, что частица подымается сама собой произвольно высоко и следовательно энтропия падает произвольно низко ¹. Мы можем легко

¹ Так обстоит дело, если придерживаться обычного (больцмановского) понимания энтропии как величины, характеризующей мгновенное состояние индивидуальной системы. Среднее значение для семейства аналогичных систем, исходящих из макроскопически эквивалентных

вычислить также время возврата для какого-нибудь начального положения в упомянутом ранее смысле, если, приняв во внимание, что здесь мы имеем дело с непрерывно изменяющимся параметром x , ввести некоторые небольшие видоизменения. Однако мы не будем здесь производить самого вычисления, так как характер результата, именно чрезвычайно большое различие во времени возврата, мы можем предвидеть, по аналогии со сказанным раньше, и так как кроме того не имеется относящихся сюда количественных опытов.

7. Возможности экспериментального применения.

Заметим попутно, что опыты с явлением, изображенным на рис. 9 и сильно расходящимся с традиционными воззрениями, могут быть поставлены совсем просто. Для этого требуется только привести в движение коллоидные частицы по методу Вестгрена при помощи центрофуги, направив их к одной из стенок кюветы, и изучать затем распространение частиц, причем кювета должна быть так расположена, чтобы эта стенка занимала самое низкое положение.

Подобные явления осуществляются зачастую другим способом, именно при исследовании обратимых коллоидов, например коллоидной серы, ничтожное прибавление к которым электролита или изменение температуры вызывает коагуляцию, в то время как противоположная операция раскладывает продукты

начальных состояний x_0 , также показывает прирост или уменьшение, соответственно различным случаям рис. 8 и 9; средние же значения для канонических семейств (согласно гиббсовскому пониманию энтропии) вообще неизменны во времени.

коагуляции на отдельные частицы, поднимающиеся вверх против силы тяжести, т. е. входящие „в раствор“.

Известно, что Перрен на исследовании осадочного равновесия (48) построил свой точнейший метод определения числа N , который требует производства только двух сравнительно простых измерений: 1) определение высоты x , на которой происходит уменьшение числа коллоидных частиц до $\frac{1}{e}$, и 2) определение

радиуса частиц. Замечательно при этом то, что, несмотря на большое экспериментальное искусство произведенных исследований, всё же остается некоторое расхождение между полученным числом $N=68,2 \cdot 10^{22}$ и значением $N=60,6 \cdot 10^{22}$, найденным Милликеном из наблюдений над другими явлениями (излучение, радиоактивность).

Как разрешить это противоречие, я не осмеливаюсь решать, но всё же можно указать на большую трудность изготовления совершенно однородной (равнозернистой) суспензии как на основное затруднение метода Перрена. К неоднородным растворам формула распределения (48) уже больше неприменима, и хотя Перрен приложил большие старания к фракционированию своего раствора гуммигута, всё же трудно доказать неправоту таких возражений.

Поэтому я хотел бы предложить некоторое видоизменение этих опытов¹, которое совершенно избегает этих трудностей: это—систематическое наблюдение отдельной частицы. Определяя последовательные удаления ее от сосуда через равные промежутки времени (в течение длительного периода), получаем статистический материал, в точности соответствующий распределению осаждающейся равнозернистой су-

¹ Такие опыты подготавливаются.

пензии. С другой стороны, определив с помощью формулы (54) или при помощи специального опыта с большими x_0 скорость опускания s , можно избежать всякой неуверенности в неоднородности раствора. Одновременно было бы выполнено еще одно безусловно необходимое условие: если имеется налицо только одна единственная частица, то очевидно мы имеем дело с разбавленным раствором. Подобный метод измерения означал бы в известном смысле прогрессе, аналогичный опытам Эренхафта-Милликана с зарядом электрона по сравнению с измерениями Дж. Дж. Томсона.

8. Влияние внутренних сил в концентрированных растворах.

Упомянутое только что обстоятельство требует дальнейшего обсуждения ввиду указанной выше эквивалентности интересующей нас группы явлений. Как раньше подчеркивалось, все наши рассуждения справедливы только для разбавленных растворов, т. е. в том случае, когда частицы в среднем настолько удалены друг от друга, что не испытывают более или менее значительных взаимных сил и движутся независимо друг от друга, или, как можно еще выразиться, в случае если их осмотическое давление удовлетворяет закону Бойля — вант-Гоффа. Однако в концентрированных растворах должны появляться отклонения от этого закона уже благодаря собственному объему частиц, но кроме того также и в случае, когда у последних имеются определенные области притяжения или отталкивания.

Подобного рода отклонения должны появляться в одинаковой форме во всех причинно связанных друг с другом процессах. Если скажутся только силы от-

талкивания, или собственный объем частиц, то осмотическая сжимаемость концентрированного раствора будет уменьшена по сравнению с законом Бойля, как это точно доказывается формулой вириала в теории газов⁽²⁹⁾.

Параллельно с этим, как я указывал в свое время¹, должно идти уменьшение флуктуаций концентрации, согласно уравнению:

$$\overline{\delta^2} = \left(\frac{n-v}{v} \right)^2 = \frac{1}{v} \frac{\beta}{\beta_0}, \quad (59)$$

где β обозначает истинную сжимаемость, а β_0 — значение её по Бойлю.

Наконец, в осадочном равновесии должны появляться отклонения от показательного закона, которые вычисляются очень просто из основной гидростатической формулы; они делают очевидно это распределение более равномерным⁽³⁰⁾.

Поэтому законы осмотического давления можно исследовать в коллоидных растворах по двум мето-

¹ В оптической области эти флуктуации проявляются как эффект Тиндалля (критическая опалесценция газов и бинарных смесей жидкостей, а также голубой цвет неба): M. v. Smoluchowski, Bull. Acad. Cracovie, 1057, 1907; Ann. d. Phys. **25**, 205, 1908; Phil. Mag. **23**, 165, 1912; Bull. Acad. Cracovie, 493, 1911 (относительно соображений, изложенных в дополнении, я переменил свое мнение); A. Einstein, Ann. d. Phys. **33**, 1275, 1910; H. Kamerlingh-Onnes a. W. H. Keesom, Comm. Leyden **104**, 15, 1908; W. H. Keesom, Ann. d. Phys. **35**, 591, 1911; Wo. Ostwald, Ann. d. Phys. **36**, 848, 1911; L. Ornstein u. F. Zernike, Amsterd. Proc. **17**, 793, 1914; F. Zernike, Dissertation Groningen 1914; R. Fürth, Wien. Ber. **124**, 577, 1915; C. W. Oseen, Phys. Zeitschr. **17**, 233, 341, 1916; Г. А. Лоренц, Статистические теории в термодинамике, стр. 42, Л.—М., 1935.

дам, имеющим статистическую природу: или при помощи наблюдения величины флуктуаций концентрации, или на основании осадочного распределения в поле силы тяжести. Однако первый представляет то значительное преимущество, что применим ко всякому коллоидному раствору с видимыми частицами, тогда как последний может дать хорошие результаты только для равновесного гидрозоль.

Вначале казалось, что опыт как будто противоречит этому, так как Сведберг и Инуи, а также Вестгрен при помощи метода флуктуаций констатировали у большого числа различных коллоидных растворов весьма значительные отступления от закона Бойля, тогда как по методу осаджений Вестгрен обнаружил достаточно хорошее согласие с показательным законом. Так например в золе золота (радиус $a = 91 \mu$) уже при объемной концентрации в $5 \cdot 10^{-6}$, значение $\frac{\beta}{\beta_0}$ составляет 0,677; в растворе гуммигута ($a = 200 \mu$) было $\frac{\beta}{\beta_0} = 0,405$ при объемной концентрации в $3,8 \cdot 10^{-4}$.

С другой стороны однако Костантен в лаборатории Перрена констатировал у раствора гуммигута ($a = 30 \mu$) по обоим методам вплоть до очень больших концентраций полное совпадение с идеальной сжимаемостью и только при объемной концентрации в $1/100$ получил значительное уменьшение β , доказывающее наличие у частицы гуммигута сферы отталкивания; эта последняя должна производить такое действие, как будто бы радиус частицы был больше в 1,7 раза, чем в действительности.

Недавно сделанной здесь в Гёттингене работой Вестгрена это противоречие было окончательно разъяснено;

в этой работе показано, что подсчет частиц по методу Сведберга при помощи целевого ультрамикроскопа при ярком освещении их заключает в себе источник субъективных ошибок¹, которые при больших концентрациях очень сильно сказываются, и это ввело в заблуждение, в то время как подсчеты, произведенные Вестгrenom над препаратом, заключенным между двумя стеклянными пластинками, дали для золотой суспензии ($a = 110 \mu$) при концентрации $2,3 \cdot 10^{-4}$ совершенно нормальную сжимаемость. По аналогии с результатами Костантена можно заключить, что на самом деле аномалии можно ожидать только при концентрациях, в 50 раз больших, которые едва ли могут быть получены в чистых золотых гидрозольях.

Сказанное до сих пор относилось к отступлениям от закона Бойля, которые естественно должны прежде всего влиять на связанные с ними явления величины флуктуаций. Как однако обстоит дело с явлениями скорости флуктуаций, брауновского движения и диффузии, в которых рассматривается изменение во времени? Само собой разумеется, что указанные отступления также должны здесь иметь место, но кроме того в концентрированных растворах должен играть роль еще один фактор, а именно увеличение коэффициента трения.

Проще всего выглядят эти соотношения при диффузии, и зависимость коэффициента диффузии от концентрации можно заранее вычислить, если отклоне-

¹ Неясное определение освещенного объема благодаря боковому рассеянию света. Действительно ли это также для отклонений, найденных Лоренцом и Эйтелем у табачного дыма, может показать только дальнейшее исследование. См. Th. Svedberg, Jahrb. d. Rad. u. Elektr. 10, 467, 1913.

ния численно известны. Если в первом приближении положить:

$$p = A\varphi (1 + \alpha\varphi) \quad \text{и} \quad \mu = \mu_0 (1 + \beta\varphi).$$

где p означает осмотическое давление и φ — объемную концентрацию, то для диффузионного потока должно быть:

$$D \frac{\partial \varphi}{\partial x} \sim \frac{1}{\mu} \frac{\partial p}{\partial x}. \quad (60)$$

Таким образом, по сравнению со значением D_0 для бесконечного разведения, получается ⁽³¹⁾:

$$D = D_0 \frac{1 + 2\alpha\varphi}{1 + \beta\varphi} \approx D_0 [1 + (2\alpha - \beta)\varphi].$$

Параллельно с этим должны появиться видоизменения также и в формулах для брауновского движения и для скорости флюктуаций концентрации, так как микроскопические процессы эквивалентны процессу диффузии.

Это — еще одна область исследования, разработка которой может дать очень важные результаты для учения о коллоидах, так как теория раскрыла здесь сравнительно простой и прямой путь к определению характера и величины сил, действующих между коллоидными частицами. От ближайшего исследования механизма этих сил, а также различных обстоятельств, влияющих на их появление, зависит между прочим также полное понимание явлений коагуляции, к изучению которых мы сейчас приступим.

III. ТЕОРИЯ КОАГУЛЯЦИИ.

[Перед этим докладом проф. Р. Жигмонди прочел экспериментальный доклад о коагуляции коллоидов, обратив особое внимание на коллоиды золота. При этом на пре-

красных алых золотых растворах были продемонстрированы между прочим следующие явления: изменение цвета красный — фиолетовый, служащее макроскопическим признаком коагуляции; коагулирующее действие прибавки электролита, концентрация которого переходила определенный предел; отсутствие действия ничтожной прибавки того же вещества; отсутствие действия неэлектролита; замедление процесса коагуляции при разбавлении золотого раствора. После этого следовал настоящий доклад.]

1. ОБЩИЕ ОСНОВАНИЯ ТЕОРИИ.

Под влиянием проф. Р. Жигмонди, который кратко сообщил мне о своих прекрасных экспериментальных исследованиях коагуляции золотых растворов и о возникающих здесь теоретических задачах, я разработал математическую теорию кинетики коагуляции, представляющую частное применение изложенной в предыдущем теории брауновского движения, и я хотел бы сегодня в очень кратком очерке предложить ее вашему вниманию ¹.

С самого начала мы однако сделаем следующие два ограничительные замечания:

1) Моя теория не претендует на полное объяснение внутренних причин коагуляции, т. е. действия появляющихся при этом электрических и капиллярных сил, природы двойного электрического слоя на поверхности коллоидных частиц и т. д. Это, так сказать, формальная теория, построенная на предложенном Жигмонди механизме коагуляции, согласно которому эти силы могут быть заменены сферой действия радиуса R таким образом, что брауновское движение частиц происходит беспретветственно, если расстояния между их центрами

¹ Подробное изложение опубликовано в ZS. f. phys. Chem **92**, 129, 1917.

больше, чем R , и две частицы тотчас же прилипают друг к другу, как только расстояние между их центрами делается меньше R .

2) Именно вследствие этого допущения эта теория собственно относится непосредственно только к предельному случаю кинетики коагуляции, т. е. к быстро обратимой коагуляции, которая происходит при больших концентрациях электролита. Но я думаю, что, при помощи некоторых видоизменений, ее можно частично распространить также и на медленную коагуляцию, которая вызывается ничтожной прибавкой электролита, не разряжающего двойной электролитический слой полностью. Явление равновесия обратимой коагуляции, изучавшееся например Свен-Оденом на серном гидрозоле, в настоящее время еще выходит за пределы применимости этой теории. Она представляет таким образом не всестороннее освещение всей задачи, а только первый шаг к теоретическому обоснованию этой, еще совершенно нетронутой, области явлений.

Прежде всего уже отсюда вытекает заключение, что коагуляция в нашей теории приводится к брауновскому молекулярному движению и к существованию сферы действия радиуса R , потому что из переменных, от которых зависит ход коагуляции, играют роль только следующие три: радиус R , число частиц на единицу объема n_0 и постоянная диффузии D , размерности которых даны схемой:

$$D \sim \frac{l^2}{t}; \quad n_0 \sim \frac{1}{l^3}; \quad R \sim l.$$

Таким образом время входит только в D ; но так как ход коагуляции не должен зависеть от масштаба времени, то отсюда следует, что он обязательно

должен зависеть от произведения Dt , т. е. время, необходимое для достижения определенной степени коагуляции, будет „caeteris paribus“ (при прочих равных условиях) обратно пропорционально D .

Так как в дальнейшем можно принять, что радиус R в коллоидальном золоте и других подобных гидрозолях должен лишь незначительно меняться с температурой, влияние температурного изменения сказывается только на D , и таким образом скорость коагуляции растет пропорционально D , т. е., согласно известной формуле (34) для D , приблизительно обратно пропорционально вязкости μ . Согласно любому сообщению проф. Жигмонди последнее действительно имеет место.

2. ВЫЧИСЛЕНИЕ ДЕЙСТВИЯ АДОРБЦИОННОГО ЯДРА.

Перейдем теперь к детальному вычислению. Пусть в единице объема в момент $t=0$ находится n_0 частиц. Спрашивается, как велико будет к моменту t среднее число n_1 тех частиц, которые за это время не прикоснулись ни к одной сфере действия радиуса R ? Это будут именно частицы, не успевшие еще коагулировать к моменту t . Вместо того, чтобы рассматривать множество частиц, выберем произвольно одну из них; тогда вероятность $W_1(t)$ того, что к моменту t она не соприкоснется ни с одной из остальных, соответствует искомому процентному закону для отдельных частиц, оставшихся к этому времени еще свободными, т. е.

$$\frac{n_1}{n_0} = W_1(t).$$

Вычисление $W_1(t)$ было бы сравнительно просто, если бы эта выделенная нами частица представляла неподвижное ядро адсорбции, так что при этом принимались бы во внимание только столкновения остальных частиц с этим ядром, в результате же столкновения двух других частиц последние друг с другом не соединялись бы.

Тогда мы могли бы основываться на принципе эквивалентности, изложенном в предыдущей лекции, согласно которому среднее число частиц, столкнувшихся в первый раз, за промежуток времени от t до $t+dt$ на определенной поверхности, вычисляется по обыкновенной макроскопической теории диффузии, т. е. вычисляется распределение внутри неограниченной среды, которая первоначально обладает везде одинаковой концентрацией, но начиная с момента $t=0$, на соответствующих поверхностях поддерживается концентрация, равная нулю. Для такого случая, когда речь идет об адсорбирующей шаровой поверхности (радиуса R), мы раньше уже провели вычисление; при этом мы получили для количества вещества, выделенного за время dt :

$$J dt = 4\pi D R c \left[1 + \frac{R}{\sqrt{\pi D t}} \right] dt, \quad (61)$$

и для количества, выделенного с самого начала:

$$M = 4\pi D R c \left[t + \frac{2R\sqrt{t}}{\sqrt{\pi D}} \right]. \quad (62)$$

Для упрощения вычисления введем уже здесь приближение, отбросив второй член правой части, содержащий \sqrt{t} , как несущественный. Это значит, что мы изучаем течение коагуляции в той стадии, в кото-

рой время t велико по сравнению со значением $\frac{R^2}{D}$.

Начальная стадия, исключаемая этим условием, составляет например, по опытам Жигмонди, только от 10^{-4} до 10^{-8} секунды. Впрочем вычисление можно было бы производить дальше и без этого пренебрежения; получились бы формулы более сложные, но практически равноценные.

Заменяя концентрацию c числом частиц ν_0 , приходящимся на единицу объема, получаем число частиц, приклеившихся за единицу времени к нашему ядру адсорбции: $4\pi R D \nu_0$; время

$$T = \frac{1}{4\pi R D \nu_0} = \frac{1}{\beta}, \quad (63)$$

которое в дальнейшем мы будем называть „временем коагуляции“, соответствовало бы моменту, когда в среднем как раз одна частица остается приставшей к выделенной нами.

3. БОЛЕЕ ПОЛНОЕ ВЫЧИСЛЕНИЕ КОАГУЛЯЦИИ.

Улучшим теперь наше вычисление в двух отношениях:

1) Выделенная частица также участвует в броуновском движении, как и все остальные, поэтому при коагуляции необходимо учитывать относительное движение. Теперь легко показать, что относительное перемещение двух, независимо друг от друга движущихся, частиц происходит так, как этого требует формула (1) броуновского движения, с той только разницей, что коэффициент диффузии D нужно брать равным сумме коэффициентов обеих частиц. Вообще

для относительного движения выполняется соотношение: ⁽⁸²⁾ -

$$D_{ab} = D_a + D_b. \quad (64)$$

2) Наши формулы (61) и (62) соответствуют тому случаю, когда число частиц v_0 на большом расстоянии остается неизменным. В действительности однако они прилипают не только к выделяемой нами (как ядро адсорбции), но также и друг к другу. Поэтому из числа $4\pi DRv_0$ следует выкинуть те, которые уже коагулировали к моменту t , и следовательно число v_0 заменяется числом v_1 частиц, еще не успевших коагулировать к моменту t . Точно так же и для ядер адсорбции нужно учитывать, если речь идет о соединении простых частиц в двойные, не все v частиц, а только оставшиеся еще свободными v_1 частиц.

Таким образом уменьшение общего числа частиц происходит по формуле:

$$\frac{\partial v_1}{\partial t} = -4\pi RD_{11}v_1^2, \quad (65)$$

в точности соответствующей кинетике бимолекулярной химической реакции; в результате интегрирования получаем:

$$v_1 = \frac{v_0}{1 + 4\pi RD_{11}v_0 t} = \frac{v_0}{1 + 8\pi DRv_0 t}. \quad (66)$$

Здесь нужно сделать важное замечание. Образовавшиеся двойные частицы, тройные и т. д. действуют опять как центры адсорбции и как материал для коагуляции и притом они ведут себя так, что их поведение очень трудно описать точно, так как форма сложных частиц обычно не сферическая. Обозначим мгновенное число сложных частиц, составленных из m

простых, через v_m ; тогда очевидно применимы следующие уравнения:

$$\begin{aligned} \frac{1}{4\pi} \frac{dv_1}{dt} &= -D_{11}R_{11}v_1^2 - D_{12}R_{12}v_1v_2 - D_{13}R_{13}v_1v_3 - \dots \\ \frac{1}{4\pi} \frac{dv_2}{dt} &= \frac{1}{2} D_{11}R_{11}v_1^2 - D_{12}R_{12}v_1v_2 - D_{22}R_{22}v_2^2 - \\ &\quad - D_{23}R_{23}v_2v_3 - \dots \\ \frac{1}{4\pi} \frac{dv_3}{dt} &= D_{12}R_{12}v_1v_2 - D_{13}R_{13}v_1v_3 - D_{23}R_{23}v_2v_3 - \\ &\quad - D_{33}R_{33}v_3^2 - \dots \\ &\quad \dots \dots \dots \text{и т. д.} \end{aligned} \quad (67)$$

Теперь, если бы частицы были сферические, то коэффициент диффузии их был бы обратно пропорционален их радиусу или, как мы примем, имея в виду изложенные ниже опытные результаты, также обратно пропорционален радиусу действия R ; тогда мы имели бы ⁽⁸³⁾:

$$D_{ik}R_{ik} = (D_i + D_k) \frac{R_i + R_k}{2} = \frac{DR}{2} (R_i + R_k);$$

$$\left(\frac{1}{R_i} + \frac{1}{R_k} \right) = \frac{DR}{2} \frac{(R_i + R_k)^2}{R_i R_k}.$$

Для равных радиусов таким образом получаем:

$$D_{ik}R_{ik} = 2DR. \quad (68)$$

Для упрощения вычислений мы и примем это значение, так как в начальной стадии коагуляции, когда имеются только отдельные частицы, оно является точным; в позднейших же стадиях оно должно представлять достаточное приближение. Сделав такое

допущение, можно проинтегрировать нашу систему уравнений удивительно простым способом. Именно, для общего числа частиц получаем:

$$\sum v = v_1 + v_2 + v_3 + \dots = \frac{v_0}{1 + \beta t}, \quad (69)$$

где для краткости положено $4\pi DRv_0 = \beta$; далее следуют числа простых, двойных, тройных и т. д. частиц:

$$v_1 = \frac{v_0}{[1 + \beta t]^2}, \quad v_2 = \frac{v_0 \beta t}{[1 + \beta t]^3},$$

$$v_3 = \frac{v_0 (\beta t)^2}{[1 + \beta t]^4} \text{ и т. д.} \quad (70)$$

Таким образом, течение процесса коагуляции во времени зависит очевидно только от ранее определенного „времени коагуляции“:

$$T = \frac{1}{\beta} = \frac{1}{4\pi DRv_0},$$

которое, согласно нашей настоящей улучшенной формуле, соответствует моменту, когда общее число частиц понижено на половину, а число отдельных частиц сведено к $1/4$ первоначального числа, в то время как число сложных частиц, составленных из m простых, составляет $\frac{v_0}{2^{m+1}}$.

Наглядную картину хода коагуляции дает графическое представление (рис. 10), из которого видно, как кривые v_2, v_3, \dots, v_m , возрастая от нуля, достигают в более поздние моменты (именно к моменту $t_{\max} = \frac{m-1}{2} T$) максимальных значений, как можно

было заранее ожидать; отношение же числа сложных частиц к простым с возрастанием времени непрерывно растет, причем удовлетворяется соотношение:

$$\frac{v_2 + v_3 + \dots}{v_1} = \beta t.$$

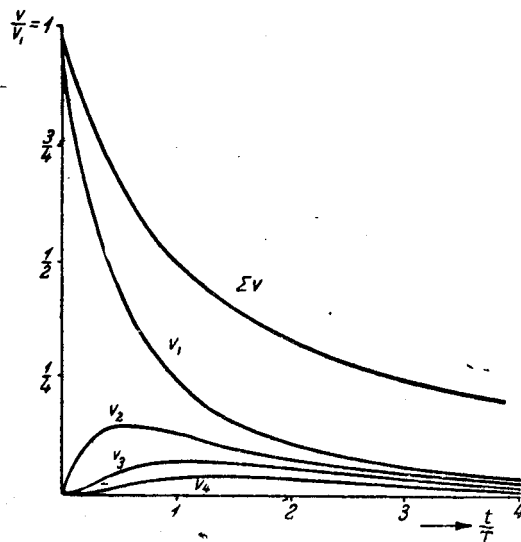


Рис. 10.

4. СРАВНЕНИЕ СОПЫТАМИ Р. ЖИГМОНДИ

Единственный экспериментальный материал, достоверность которого не подлежит никакому сомнению и который может служить непосредственной проверкой изложенной теории, представляют подсчеты,

произведенные Р. Жигмонди¹ на равновесных растворах золота. Эти подсчеты относятся только к отдельным частицам, которые по их цвету и слабому блеску ясно отличались от сложных частиц. Для сравнения, на ряду с некоторыми рядами чисел, полученных Жигмонди, приведем значения β , вычисленные по формуле (70), и числа частиц ν_1 , подсчитанные из среднего значения (выраженные в относительной мере).

Кривая D: $n_0 = 0,80 \cdot 10^{10}$; $r = 13,4 \cdot 10^{-7}$.

t (сек.)	ν_1 опытно.	β	ν_1 вычисл.
0	1,93	—	1,93
2	1,42	(0,083)	1,71
10	1,17	0,0286	1,14
20	0,75	0,0302	0,76
30	0,52	0,0309	0,53

Среднее $\beta = 0,0299$; $\frac{R}{r} = 1,40$.

Опыт E: $\nu_0 = 0,552 \cdot 10^{10}$; $r = 24,2 \cdot 10^{-7}$.

t (сек.)	ν_1 опытно.	β	ν_1 вычисл.
0	1,97	—	1,97
2	1,35	(0,105)	1,65
5	1,19	(0,058)	1,31
10	0,89	0,0490	0,93
20	0,52	0,0475	0,54
40	0,29	0,0403	0,25

Среднее $\beta = 0,0456$; $\frac{R}{r} = 3,12$.

¹ R. Zsigmondy, ZS. f. phys. Chem. 92, 600, 1918.

Опыт F: $\nu_0 = 0,27 \cdot 10^{10}$; $r = 24,2 \cdot 10^{-7}$.

t (сек.)	ν_1 опытно.	β	ν_1 вычисл.
0	1,97	—	1,97
3	1,56	(0,040)	1,76
20	1,02	0,0195	1,04
40	0,66	0,0183	0,64
40	0,76	(0,0153)	0,64
60	0,44	0,0187	0,44
80	0,49	(0,0126)	0,31

Среднее $\beta = 0,0188$; $\frac{R}{r} = 2,63$.

Тому обстоятельству, что значения для 2—5 секунд отличаются сильнее¹, можно не удивляться. Пренебрежение членом \sqrt{t} в начальной стадии в этом не повинно: как показывает точное вычисление, оно почти не влияет на результат; не играет роли также и указанная ранее неточность, относящаяся к действию сложных частиц, так как в этой области обе формулы (66) и (70) дают почти совпадающие значения; однако несомненно, что именно при таких коротких временах неизбежные ошибки измерения должны возрастать. Применение длительного метода подсчета для контроля быстро текущего процесса вообще стало возможным только благодаря особому искусственному приему, введенному Жиг-

¹ Числа, заключенные в скобки, относительно которых нужно предположить, что на них повлияла ошибка измерения, при нахождении среднего значения β не принимались во внимание.

монди, а именно в определенные моменты он подмешивал к раствору коллоид, препятствующий дальнейшей коагуляции; это однако не могло сказываться моментально.

В общем, принимая во внимание известные экспериментальные трудности, совпадение можно считать удовлетворительным. Дальнейшая проверка наших теоретических допущений состоит в вычислении отношения радиуса действия R к радиусу частицы a на основании формулы, вытекающей из (34) и (63):

$$\frac{R}{a} = \frac{3\beta\mu}{2\nu_0} \frac{N}{HT}. \quad (71)$$

Общий результат, что сфера действия по порядку величины равна диаметру частицы, кажется вполне правдоподобным и *a posteriori* подтверждает правильность применяемого нами метода расчета. Если частицы при непосредственном соприкосновении прилипнут друг к другу, то должно быть $R = 2a$, и таким образом взаимодействие двух частиц, согласно E и F , делается заметным только при большом сближении. Значение $R < 2a$, как это может следовать из ряда D , теоретически во всяком случае недопустимо. Однако всё же, как мы это позднее покажем более подробно, такой результат появляется при неполной разрядке двойного электрического слоя благодаря незначительной прибавке электролита, и быть может не исключено то, что в этом опытным ряде чисел играло роль случайное загрязнение, подобным образом замедляющее коагуляцию.

Во всяком случае окончательный вывод должен быть тот, что измерения Жигмонди достаточно близко совпадают с развитой здесь диффузионной теорией

коагуляции, если предположить существование сфер притяжения порядка диаметра частиц, и мне кажется, что, учитывая полное неведение, в котором мы находились до сих пор, относительно механизма коагуляции, этот результат очень знаменателен.

5. СРАВНЕНИЕ С ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКОЙ.

Возникает вопрос, не родствен ли механизм коагуляции механизму химической кинетики и не открывает ли наша теория путь к кинетическому пониманию процесса химической реакции. Ориентироваться в этом нам лучше всего поможет характерный численный пример. Если возьмем наименьшее, теоретически возможное, значение для радиуса действия $R = 2a$, то формула (71) дает соотношение, не зависящее от рода частиц:

$$\frac{1}{\beta} = \frac{3}{4} \frac{N}{HT} \frac{\mu}{\nu_0},$$

и оказывается, что $\nu_0 = \frac{1}{3} \cdot 10^{-12} N$, т. е. концен-

трация может составлять только $\frac{1}{3} \cdot 10^{-10}$ нормальной,

если временем коагуляции должна быть 1 секунда. Таким образом концентрации, обычно применяемые при опытах с химическими реакциями, обуславливали бы так сказать мгновенное течение реакции; порядок времени химической реакции в 10^6 — 10^9 раз больше.

Это легко понять, так как при химических процессах для того, чтобы произвести реакцию, недостаточно, чтобы две молекулы просто встретились; они должны

при этом столкнуться определенным образом. Из всех столкновений действующими оказывается вообще только самая незначительная часть их — и в этом, как мне кажется, лежит существенное отличие от „быстрой“ коагуляции, рассмотренной нами в предыдущем. При последней задержка происходит только от медленности диффузии; при химической кинетике, напротив, в первую очередь играет роль задержка, которую испытывает реакция по неизвестным до сих пор причинам, уже при столкновениях подходящих молекул. Огромное влияние температуры при химической кинетике также указывает на существенное отличие. Конечно, существуют наверно также переходные стадии, например явления „медленной“ коагуляции, которые будут нами рассмотрены позднее, но во всяком случае непредусмотренный здесь фактор при химической кинетике прибавляет нечто существенное.

В связи с этим стоит также то характерное отличие, что химические реакции управляются законами валентности, в то время как при коагуляции имеет место неограниченная агломерация. Последнее можно объяснить, как мы видели, сферическими областями притяжения, между тем как уже Больцман в своей теории равновесия диссоциации, вынужден был отбросить возможность сферических областей действия и допустить существование определенных „чувствительных областей“ на поверхности атомов, так как иначе тот факт, что например молекулы O_2 , H_2 , N_2 существуют как двойные атомы, а не как тройные, четверные и т. д., был бы необъясним ¹ (34).

¹ Ср. например L. Boltzmann, Gastheorie II, 213. Впрочем теория Больцмана, которая относится только к состоянию статистического равновесия, не имеет ничего общего с обсуждаемыми здесь явлениями необратимой коагуляции.

6. ОВОЩЕНИЕ НА МЕДЛЕННУЮ КОАГУЛЯЦИЮ, ЗАКОНЫ ПОДОВИЯ.

Наконец я хотел бы еще кратко заметить, что наша теория является пригодной, по крайней мере формально, также и для объяснения явления „медленной“ коагуляции, имеющей место при незначительном прибавлении электролита. Для этой цели достаточно ввести с самого начала вероятное предположение, что в этом случае — т. е. при неполной электрической разрядке частиц — только некоторая часть столкновений различных частиц ведет к их сцеплению. Как велика эта часть, заранее мы ничего не знаем, кроме того, что она в сильной степени зависит от заряда двойного слоя; однако оказывается, что а posteriori мы сможем определить ее из опытных результатов.

При нашем предположении формулы (69) и (70) очевидно остаются справедливыми также и в этом общем случае, с той только разницей, что член βt заменяется везде через $\varepsilon \beta t$. Отсюда непосредственно следует важный закон, что при различных концентрациях коллоида и электролита получающиеся кривые коагуляции должны быть подобны в том смысле, что, изменяя соответственно масштаб времени, можно привести их к совпадению. Таким образом, для достижения определенной степени коагуляции, требуемые для этого времени обратно пропорциональны произведению (εv_0).

Действительно, подобие кривых коагуляции было констатировано опытными исследованиями Г. Пэна на золях $Cu(OH)_2$ и отчасти исследованиями Г. Фрейндлиха и Н. Ишизака на золях $Al(OH)_3$ ¹. В особен-

¹ H. Paine, Kolloidchem. Beih. 4, 24, 1912; Kolloid-Zeitschr. 11, 145, 1912; N. Ishizaka, Zeitschr. f. phys

ности Пэн показал, что время коагуляции, в соответствии с нашими формулами, обратно пропорционально начальной концентрации коллоида и что оно меняется обратно пропорционально 5-й или 6-й степени концентрации электролита; последнее мы приписываем соответствующему изменению коэффициента ε .

Но это конечно не может быть общим законом, так как при сильных добавлениях электролита, в области „быстрой“ коагуляции, скорость коагуляции не зависит от концентрации электролита. Весьма поучительны в этом отношении некоторые числа, любезно сообщенные мне Жигмонди, согласно которым, для достижения определенной степени коагуляции раствора золота, заметной по перемене цвета раствора с красного на фиолетовый, при различных концентрациях электролита c (миллимоль NaCl на литр) требуются следующие времена T (в секундах):

c	5	10	20	50	100	150	200	300	500
T	>150	12	7,2	7	7	6	6,5	7,5	7 ¹

Степенной закон, пригодный для начала этого ряда, естественно должен быть совершенно видоизменен при высоких концентрациях.

Chem. 88, 97, 1913; H. Freindlich u. N. Ishizaka, Koll.-Zeitschr. 12, 230, 1913 (Zeitschr. f. phys. Chem. 85, 398, 1913). Дальнейшее развитие этих исследований кратко изложено в недавно появившейся работе Гана: J. Gann, Kolloidchem. Beih. 8, 63, 1916.

¹ Отступления от 7 сек. при 50—500 миллимолях лежат в пределах ошибок наблюдения.

Измерения Фрейндлиха и Ишизака также подтверждают, как было сказано, принцип подобия, и именно по отношению к зависимости от прибавки электролита; иначе впрочем они не были бы пригодны для количественной проверки наших формул, так как они (как и измерения Пэна) относятся не к самим числам частиц, а к другим величинам, как вязкость или — в других исследованиях — некоторые явления адсорбции, представляющие сложные и пока неизвестные функции величины и числа частиц (или их агрегатов).

Сделав относительно зависимости вязкости от числа частиц и их величины достаточно вероятные предположения, можно сразу объяснить характерную форму кривых коагуляции Фрейндлиха, с их точкой поворота; однако всё же здесь появляется слишком много гипотетических элементов, чтобы говорить о численной проверке, поэтому я не буду углубляться в эти вычисления.

Мне кажется также нерациональным из подобного рода измерений выводить дифференциальное уравнение для кинетики коагуляции, как это пытался сделать Фрейндлих, поскольку неизвестно, как связаны числа частиц с наблюдаемым эффектом. Для первичного, но не для общего измеряемого эффекта можно ожидать простую закономерность. Напротив, из подобного рода измерений можно вывести, на основании принципа подобия, в высшей степени интересные заключения о зависимости коэффициента ε от рода и концентрации электролита.

¹ Конечно, R также может зависеть от концентрации электролита. Формально однако это эквивалентно изменению ε .

7. ТЕОРИЯ ОПЫТОВ ПЭНА.

Опытами Пэна был дан толчок к дальнейшему развитию математического анализа этого явления, и сам факт мне кажется настолько интересным, что я хотел бы кратко изложить его. Именно, Пэн определил количество коагулировавшего осадка, который по истечении определенного времени действия электролита удалялся из раствора, тем, что последний нагревался или же некоторое время перемешивался. Если действие нагревания могло покониться на неизвестном нам температурном влиянии, то действие перемешивания можно учесть очень просто.

Представим себе жидкость, приведенную в срезывающее, ламинарное движение; тогда частицы ее, даже если они совершенно не совершают брауновского движения, должны иногда зацепляться своими сферами действия и прилипать друг к другу. Порядок величины этого фактора мы приблизительно оценим, если представим себе центр частицы вместе с ее сферой действия неподвижным и подсчитаем, сколько центров других частиц пересекут этот шар R в единицу времени в случае ламинарного потока вдоль плоскости $z = 0$.

Так как скорость на расстоянии z равна $z \frac{\partial u}{\partial z}$, искомое выражение для сечения шара R имеет вид ⁽⁸⁵⁾:

$$2v \frac{\partial u}{\partial z} \int \int z dy dz = \frac{4v}{3} R^3 \frac{\partial u}{\partial z}. \quad (72)$$

Относительное влияние потока получается из отношения этого выражения к количеству $8\pi v DR$, полу-

чающемуся благодаря нормальному брауновскому движению, что составляет:

$$\frac{1}{6\pi} \frac{\partial u}{\partial z} \frac{R^3}{D} = \frac{N}{HT} \alpha R^2 \frac{\partial u}{\partial z}. \quad (73)$$

Коагулирующее действие перемешивания растет таким образом необычайно быстро с увеличением частиц; если принять $R = 2a$, то например для радиуса частицы $a = 10 \mu$ падение скорости $\frac{\partial u}{\partial z} = 1$ приводит увеличение скорости коагуляции только на 10^{-6} часть, в то время как при $a = 1 \mu$ достигается двойная скорость по сравнению с нормальным значением. Короче говоря: энергичное перемешивание вызывает быструю коагуляцию микроскопических частиц, но в то же время совсем не влияет на невидимые под микроскопом частицы.

Поэтому можно предположить, что все сложные частицы в опытах Пэна, состоящие из числа больше чем k простых частиц, оседали, в то время как остаток, состоящий из

$$v_0 L = v_1 + 2v_2 + 3v_3 \dots (k-1) v_{k-1}$$

первичных частиц, оставался в растворе. Подставляя сюда наши формулы (70), получаем такое выражение для количества некоагулировавших частиц:

$$L = 1 + \frac{(k + \alpha)^{k-1}}{(1 + \alpha)^k},$$

где для сокращения положено $\alpha \beta t = \alpha$. Для большого k это равнозначно с

$$L = 1 + \left[1 + \frac{1}{x} \right] e^{-\frac{1}{x}}, \quad (74)$$

где для краткости введена величина x , пропорциональная времени:

$$x = \frac{\alpha}{\nu} = \frac{\epsilon \beta t}{\nu}.$$

Если начертить эти кривые коагуляции, то мы убедимся, что они в самом деле поразительно подобны кривым, полученным эмпирически Пэнном. В частности проходит некоторое время, „инкубационный период“, прежде чем частицы настолько возрастут, что получается вообще заметный осадок; тогда, при значении $x = \frac{1}{3}$, $L = 0,801$, наступает точка поворота, и отсюда уже кривая стремится вниз, асимптотически приближаясь к оси времени. Различие состоит только в том, что переход инкубационного периода в кривую коагуляции здесь совершается несколько более постепенно, чем в кривых Пэна, и острый, неестественный угол на них пропадает.

При обозрении этих немногих имеющихся до сих пор контрольных опытов получается всё же впечатление, что рассматриваемое обобщение нашей теории, сводящей механизм коагуляции к брауновскому движению, соответствует сути дела, и можно надеяться, что оно послужит отправной точкой для дальнейших исследований этой, до сих пор совершенно недоступной для математики, области.

МАРИАН СМОЛУХОВСКИЙ.

Мариан фон Смолан-Смолуховский (Marian von Smolan-Smoluchowski) родился 28 мая 1872 г. в Фордербрюле, близ Вены. Его отец принадлежал к среде высшего австрийского чиновничества. В Вене он посещал гимназию и в 1890—94 гг. университет. Там его учителями были Стефан, Эксер и др. Любопытно, что с Больцманом, работы которого оказали на Смолуховского такое сильное влияние, он в личное соприкосновение не приходил.

По окончании университета Смолуховский работает за границей. В 1895—96 г. он в Париже у Липцмана теоретически и экспериментально занимается тепловым излучением, в 1896—97 г. в Глазго у Кельвина изучает, совместно с Битти, радиоактивность и проводимость газов. В 1897 г. работает в Берлине у Варбурга.

По возвращении в Австрию он в 1898 г. получает в Вене ученую степень, но вскоре уезжает во Львов, где и остается до 1913 г. В 1900 г. он там получает профессию по теоретической физике. К этому периоду относятся основные его работы по кинетической теории, в которых он явился продолжателем идей Больцмана. Важнейшими из них являются работы о спонтанных флуктуациях плотности в газах и связанное с этим теоретическое

объяснение явлений опалесценции в газах и в жидкостях; теории теплопроводности разреженных газов и температурного скачка газ — стенка. Сюда же относятся и первые его работы по теории брауновского движения, появившиеся одновременно и независимо от Эйнштейна. В законченных по форме подытоживающих докладах в Мюнстере и в Гёттингене в 1912, 1913 и 1916 гг. Смолуховский уже с полной ясностью развивает свои, ныне общепринятые, воззрения на пределы применимости второго начала термодинамики.

В 1913 г. Смолуховский занимает после Витковского кафедру экспериментальной физики в Кракове и вскоре становится там ректором университета. Последние два года он занимается теорией коллоидов. Ему принадлежат также теоретические и экспериментальные работы о процессах горообразования, о методе подобия в аэродинамике, о синем цвете неба.

Смолуховский умер в Кракове 25 сентября 1917 г. в результате болезни.

ПРИМЕЧАНИЯ Р. ФЮРТА К СТАТЬЯМ. М. СМОЛУХОВСКОГО.

[1]. К стр. 134. Краткую сводку литературы о брауновском движении читатель найдет также в примечании [1] к статьям Эйнштейна, стр. 87.

[2]: К стр. 138. Пусть абсолютно черный шар помещен в неограниченную среду с теплопроводностью k , которая кроме того должна быть совершенно прозрачна. Количество теплоты, поглощаемое единицей поверхности шара за 1 секунду, равно c . В случае стационарного равновесия такое же количество теплоты должно отдаваться шаром во внешнее пространство благодаря теплопроводности. Обозначим температуру вне шара и на его поверхности соответственно через u и u_0 . В таком случае теория теплопроводности дает для стационарного распределения температуры условие $\Delta u = 0$, причем из соображений симметрии, поверхности $u = \text{const}$ должны быть концентричны с нашим шаром. Принимая во внимание, что при $r = a$ должно быть $u = u_0$ и считая, что на бесконечности $u = 0$ получим однозначное решение, которое для внешнего пространства шара гласит:

$$u = \frac{au_0}{r}.$$

Поэтому количество теплоты, переносимое во внешнее пространство через поверхность $r=a$ за 1 сек., будет

$$k \left(\frac{du}{dn} \right)_{r=a} = \frac{-ku_0}{a}.$$

Согласно предыдущему, это должно быть равно $|c|$, откуда для u_0 получается условие $u_0 = \frac{ac}{k}$; это в то

же время дает максимальную разность температур между поверхностью шара и окружающей средой.

[3]. К стр. 141. В случае четного n мы можем представить сумму в таком виде:

$$2 \sum_{m=\frac{n}{2}+1}^n \binom{n}{m} \frac{2m-n}{2^n} = \frac{4n}{2} \sum_{m=\frac{n}{2}+1}^n \binom{n-1}{m-1} \frac{1}{2^{n-1}} - 2n \sum_{m=\frac{n}{2}+1}^n \binom{n}{m} \frac{1}{2^n}.$$

Последняя сумма представляет в точности половину суммы всех вероятностей чисел от $m=1$ до n , т. е. равна $\frac{1}{2}$; первая изображает то же самое для числа $n-1$ вместо n , причем однако нужно принять во внимание, что теперь при делении пополам остается еще непарный член, а именно, член $m = \frac{n}{2}$, который, следовательно, нужно еще прибавить к сумме. Это дает для искомой величины

$$v = n + n \binom{n-1}{\frac{n}{2}-1} \frac{1}{2^{n-1}} - n,$$

что при не слишком малом n переходит в выражение, приведенное в тексте. При очень большом n воспользуемся приближенной формулой Стирлинга:

$$v = \frac{n^n e^{-n} \sqrt{2\pi n}}{\left\{ \left(\frac{n}{2} \right)^{\frac{n}{2}} e^{-\frac{n}{2}} \sqrt{2\pi \frac{n}{2}} \right\}^2} \cdot \frac{1}{2^n} = \sqrt{\frac{2n}{\pi}}.$$

[4]. К стр. 142. Этот закон статистической механики, так называемый „закон равномерного распределения“, положен Эйнштейном в основу его работы по теории брауновского движения. Из него Эйнштейн выводит, что при диффузии мелких шариков в жидкости они производят осмотическое давление на полупроницаемую перегородку, равное осмотическому давлению раствора с таким же количеством молекул в единице объема, какое здесь имеется количество шариков. Закон равномерного распределения используется равным образом в выводе Ланжевена (см. здесь на стр. 216), а также в выводе Франка¹, основанном на теореме вириала.

[5]. К стр. 144. Этот закон следует приближенно из следующего простого рассуждения. Допустим, что $M \gg m$ и $C \ll c$. Обозначим угол между c и линией, соединяющей центры обоих шаров в момент удара, через α , а угол между линией центров и линией, перпендикулярной к C , через β . В таком случае количество движения, переносимое при ударе от m к M , равно приближенно $2mc \cdot \cos \alpha$, что дает приращение скорости для M в направлении линии центров, равное $\frac{2mc}{M} \cos \alpha$. Следовательно, в на-

¹ Ph. Frank, Ann. d. Phys. 52, 323, 1917.

правления, перпендикулярном к C , скорость равна $\frac{2mc}{M} \cos \alpha \cdot \cos \beta$. Поэтому, усредняя теперь эту величину по всевозможным значениям α и β , а именно, меняя α от 0 до $\frac{\pi}{2}$, а β — от $-\frac{\pi}{2}$ до $+\frac{\pi}{2}$, получим искомую вероятность

$$\frac{2}{\pi^2} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \int_{-\frac{\pi}{2}}^{\frac{\pi}{2}} \frac{2mc}{M} \cos \alpha \cos \beta \, d\alpha \, d\beta = \frac{8mc}{\pi^2 M} = 0,806 \frac{mc}{M}.$$

[6]. К стр. 146. Эта формула непосредственно следует из закона косинусов сферической тригонометрии.

[7]. К стр. 148.

$$J_n = n + \frac{2 \cos \varepsilon}{1 - \cos \varepsilon} \left(n - \frac{1 - \cos^n \varepsilon}{1 - \cos \varepsilon} \cos \varepsilon \right) + 1 = \\ = \frac{1 + \cos \varepsilon}{1 - \cos \varepsilon} n + \frac{2 \cos^{n+2} \varepsilon - 2 \cos^2 \varepsilon}{(1 - \cos \varepsilon)^2} + 1.$$

[8]. К стр. 148. Раскладывая (9) в ряд по степеням малой величины δ , мы получим

$$J_n = (1 - n) + \frac{2n}{\delta} - \frac{2}{\delta^2} +$$

$$\cdot \left[\delta \left(-2 + (n+2) \right) + \delta^2 \left(1 - \frac{(n+1)(n+2)}{2} \right) + \right. \\ \left. + \frac{\delta^3 (n+2)(n+1)n}{6} + \dots \right] \approx n^2 - \frac{n^3 \delta}{3}.$$

$$\bar{\lambda} = n\lambda \sqrt{1 - \frac{n\delta}{3}} = n\lambda \left(1 - \frac{n\delta}{6} \right).$$

[9]. К стр. 149. Тесная связь, существующая между брауновским движением и диффузией, положена Эйнштейном в основу его первой работы¹ о брауновском движении; Смолуховский неоднократно пользовался ею в своих позднейших работах, большая часть которых помещена в настоящем сборнике. Дальнейшую литературу по этому вопросу можно найти в сводном обзоре Фюрта².

[10]. К стр. 151. Согласно максвелловскому закону распределения скоростей, вероятность того, что молекула газа (или брауновская частица) имеет скорость между γ и $\gamma + d\gamma$, определяется формулой

$$W(\gamma) d\gamma = \frac{32}{\pi^2 C^3} \gamma^2 e^{-\frac{4}{\pi} \frac{\gamma^2}{C^2}} d\gamma,$$

где C означает среднюю скорость частицы. Искомая вероятность того, что γ опустится ниже определенного значения Γ , равна очевидно

$$\int_0^{\Gamma} W(\gamma) d\gamma = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{\Gamma}{C} \int_0^{\frac{\Gamma}{C}} e^{-x^2} dx = \\ = \frac{4}{\pi} \frac{\Gamma}{C} \cdot e^{-\frac{4}{\pi} \left(\frac{\Gamma}{C} \right)^2},$$

или, так как $\left(\frac{\Gamma}{C} \right)^2$ малая величина, раскладывая в ряд по степеням этой величины, получим

$$\frac{32}{3\pi^2} \frac{\Gamma^3}{C^3}.$$

¹ См. здесь, стр. 24 и сл.

² R. Fürth, Jahrb. d. Rad. u. Elektr. 16, 319, 1920.

Но так как $\Gamma = \frac{mc}{M}$ и кроме того $mc^2 = MC^2$,

путем подстановки получаем грубо $\left(\frac{m}{M}\right)^{3/2}$. При $M = 10^4$ (граница наблюдаемости) это дает для искомой вероятности чрезвычайно малое значение 10^{-6} .

[11]. К стр. 152. См. примечание [30] к работе Эйнштейна, стр. 114.

[12]. К стр. 153. Формулу для числа ударов можно получить без всякого труда, если отложить на прямой отдельные отрезки пути, пройденные частицей M между последовательными ударами в течение одной секунды. Так как C должно быть гораздо больше чем c , M можно считать покоящейся, или, что то же самое, можно считать все молекулы покоящимися и точечными, а частицу M движущейся прямолинейно со скоростью c ; в таком случае она проходит в течение одной секунды цилиндр с объемом, равным $R^2\pi c$, в котором находится $NR^2\pi c$ молекул. Со всеми этими молекулами должны произойти столкновения, что и дает одновременно значение числа n .

[13]. К стр. 154, 206. Подробнее об этой формуле, имеющей столь широкое применение в теории брауновского движения, а также о границах ее применимости см. примечание [10] к статьям Эйнштейна, стр. 97.

[14]. К стр. 155. То, что различие обоих результатов получается в действительности благодаря применению упрощающих предположений, следует из того, что несколько более точное вычисление, произведенное Снедлаге¹ на основе максвелловского закона

распределения скоростей, изменяет численный множитель 27/64 в 2/3, т. е. дает уже очень хорошее приближение к формуле Эйнштейна. В более поздних своих работах Смолуховский сам постоянно пользуется формулой Эйнштейна.

[15]. К стр. 156. См., например, книгу Егера: J. Jäger, Gastheorie, стр. 39. Braunschweig, 1906.

[16]. К стр. 157. Согласно современному состоянию наших знаний число N следует заменить на $2,8 \times 10^{19}$, что дает для Λ значение $1,7 \cdot 10^{-3}$.

[17]. К стр. 158. Эренхафт¹ первый описал брауновское движение металлических частиц в газе ~~как~~ таковое и показал, что по порядку величины оно согласуется с результатами Смолуховского и Эйнштейна. Непосредственное подтверждение формулы возможно только в том случае, когда размеры употребляемых частиц достаточно хорошо известны из других наблюдений. В жидкостях эти размеры легко можно получить самыми разнообразными методами, например, путем отсчета и взвешивания достаточно большого числа частиц, при помощи микроскопического определения и прежде всего путем измерения скорости равномерного падения частиц в жидкости под действием силы тяжести, так как это падение происходит согласно формуле Стокса для сопротивления, справедливой для жидкостей при всевозможных обстоятельствах.

В газах же последний путь является единственным и то лишь наполовину осуществимым, так как здесь мы не знаем точного закона сопротивления.

Для достаточно малых $\frac{R}{\lambda}$ вместо стоксовского поя-

¹ A. S. nethlage, Versl. Kon. Akad. v. Wetensch., 24, 1539, 1919.

¹ F. Ehrenhaft, Wiener Ber. (IIa) 116, 1139, 1907.

входят другие законы (см. примечание [13]), пределом которых при очень малых $\frac{R}{\lambda}$ и является выраже-

ние, которым пользуется Смолуховский. До сих пор однако все эти формулы, основания которых более или менее гипотетичны, экспериментально окончательно еще не проверены — именно потому, что размеры частиц нельзя определить другим путем.

Этот неизвестный закон для сопротивления входит в формулы для брауновского движения; поэтому проверка теории на частицах, взвешенных в газе, чрезвычайно затруднительна, и ее можно будет безукоризненно осуществить только тогда, когда удастся точно установить зависимость сопротивления от радиуса для сферических частиц в газе.

[18]. К стр. 162. Максвелл, исходя из представлений кинетической теории, придумал следующую модель, дающую возможность получать работу за счет теплоты, вопреки второму началу термодинамики. В закрытом сосуде, наполненном газом, представим себе твердую перегородку, снабженную клапаном, который закрывает отверстие, по величине достаточное лишь для того, чтобы пропустить одну молекулу. У этого клапана находится „демон“, который открывает его каждый раз, когда он видит молекулу, летящую на него, например, слева направо, и тотчас же закрывает его, как только молекула прошла через отверстие, для того, чтобы не давать возможности проникать молекулам через перегородку в противоположном направлении.

Таким образом число молекул в левой половине сосуда постоянно убывает, а в правой возрастает, и поэтому между обеими половинами сосуда возникает все возрастающая разность давлений, которая

может быть использована, например, для движения поршня в рабочем цилиндре машины.

Этот эксперимент, конечно, нельзя произвести, но если вместо газа представить себе суспензию малых частиц в жидкости, то постройка такого клапана была бы очевидно уже в пределах возможности, и можно было бы думать, что в одной половине сосуда возможно увеличение концентрации за счет другой половины и, следовательно, возможно получение работы благодаря возникающему осмотическому давлению. Практически этот способ не имеет, конечно, абсолютно никакого значения; однако теоретический интерес его огромный, так как здесь впервые высказывается мысль о возможности опровержения второго начала термодинамики, — мысль, которую затем Смолуховский окончательно и победоносно завершил в своих позднейших работах.

[19]. К стр. 163. Согласно Эйнштейну¹ связь между средним квадратичным отклонением за единицу времени $\overline{x^2}/t$ и коэффициентом диффузии выражается формулой

$$\frac{\overline{x^2}}{t} = 2 D.$$

См. также примечание [9], а также дальнейшие работы Смолуховского в этом сборнике.

[20]. К стр. 165. И этот вопрос был точно разработан впервые Смолуховским в его последней большой работе² и тоже получил хорошее экспериментальное подтверждение. Подробнее об этом см. в сводной работе Р. Фурта³.

¹ См. здесь, стр. 13 и 70.

² M. v. Smoluchowski, ZS. f. phys. Chem. 92, 129, 1917.

³ R. Fürth, Jahrb. d. Rad. u. Elektr. 16, 349, 1920.

[21]. К стр. 205. Эйнштейн, работы, вошедшие в настоящий сборник; М. Смолуховский, здесь же; P. Langevin, Comptes Rendus, 146, 530, 1908; G. L. de Haas-Lorentz, „Die Brownsche Bewegung und verwandte Erscheinungen“, Braunschweig, 1913.

[22]. К стр. 206, 235. Эйнштейн, здесь, стр. 25.

[23]. К стр. 207. Относительно численных коэффициентов см. примечание [14]. Указания литературы — см. примечания [13] и [17] Фюрта к статьям Эйнштейна, стр. 100 и 105.

[24]. К стр. 207. В настоящее время причину этого явления усматривают в том, что при соприкосновении твердого тела с жидкостью на поверхности соприкосновения образуется двойной электрический слой, величина которого и знак зависят от природы соприкасающихся веществ; возможно что здесь играют роль, в смысле так называемого закона зарядки Кёна, диэлектрические постоянные веществ, а также род и количество ионов электролита, содержащихся в жидкости. Следовательно, если знак заряда частицы таков же, как и у стенки сосуда, то частица отталкивается от стенки; если же стенка или частица либо вовсе не заряжены, либо если они имеют противоположные заряды, то частицы прилипают к стенке. Вообще говоря, этот эффект получается при прибавлении кислоты к коллоиду.

Указанное обстоятельство играет роль также и при коагуляции, т. е. при склеивании частиц (см. также примечание [20]).

[25]. К стр. 208. Согласно определению, при введении переменных

$$\xi = \frac{x - x_0}{2\sqrt{Dt}}, \quad \xi' = \frac{x + x_0}{2\sqrt{Dt}},$$

получается

$$\begin{aligned} \overline{(x - x_0)} &= \int_0^\infty (x - x_0) W(x) dx = \\ &= \frac{1}{2\sqrt{\pi Dt}} \left\{ 2Dt \int_{-\frac{x_0}{2\sqrt{Dt}}}^\infty e^{-\xi^2} d(\xi^2) + \right. \\ &\quad \left. + 2Dt \int_{\frac{x_0}{2\sqrt{Dt}}}^\infty e^{-\xi^2} d(\xi^2) - 4x_0 \sqrt{Dt} \int_{-\frac{x_0}{2\sqrt{Dt}}}^\infty e^{-\xi^2} d\xi \right\} = \\ &= 2\sqrt{\frac{Dt}{\pi}} e^{-c^2} - \frac{2x_0}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty e^{-x^2} dx; \end{aligned}$$

точно так же

$$\begin{aligned} \overline{(x - x_0)^2} &= \int_0^\infty (x - x_0)^2 W(x) dx = \\ &= \frac{1}{2\sqrt{\pi Dt}} \left\{ 8(Dt)^{3/2} \int_{-\frac{x_0}{2\sqrt{Dt}}}^\infty \xi^2 e^{-\xi^2} d\xi + \right. \\ &\quad \left. + 8(Dt)^{3/2} \int_{\frac{x_0}{2\sqrt{Dt}}}^\infty \xi'^2 e^{-\xi'^2} d\xi' - 4x_0 2Dt \int_{-\frac{x_0}{2\sqrt{Dt}}}^\infty e^{-\xi^2} d(\xi^2) - \right. \\ &\quad \left. - 8x_0^2 \sqrt{Dt} \int_{-\frac{x_0}{2\sqrt{Dt}}}^\infty e^{-\xi^2} d\xi \right\} = 8\sqrt{\frac{Dt}{\pi}} x_0 e^{-c^2} + \\ &\quad + \frac{4}{\sqrt{\pi}} (Dt - x_0^2) \int_0^\infty e^{-x^2} dx; \end{aligned}$$

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \overline{(x - x_0)^2} = \\ = \lim \left[8 \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} x_0 + 2(Dt - x_0^2) \right] = 2Dt.$$

[26]. К стр. 209. Формулу (5) можно вывести очень просто, если представить себе, что частица сначала отражается от левой стенки (на расстоянии a), затем ее зеркальное изображение отражается от правой стенки (на расстоянии b), затем опять от левой и т. д.; точно так же поступим, начиная с правой стены. И наконец, сложим брауновское движение всех этих фиктивных точек изображения с движением первоначальной точки, подобно тому как это было сделано в случае одного зеркального изображения в § 2.

Для интегрирования введем во всех показательных функциях, вместо отрицательных показателей, новые переменные, а затем обозначим всех их одной и той же буквой x :

$$\int_{-a}^{+b} W(z) dz = \frac{1}{2\sqrt{\pi Dt}} \left\{ 2Dt \int_{\frac{a}{2\sqrt{Dt}}}^{\frac{b}{2\sqrt{Dt}}} e^{-x^2} dx + \right. \\ \left. + 2\sqrt{Dt} \sum_{n=1}^{\infty} \left[\int_{\frac{a+2n(a+b)}{2\sqrt{Dt}}}^{\frac{b+2n(a+b)}{2\sqrt{Dt}}} e^{-x^2} dx - \int_{\frac{a+2n(a+b)}{2\sqrt{Dt}}}^{\frac{b+2n(a+b)}{2\sqrt{Dt}}} e^{-x^2} dx + \right. \right. \\ \left. \left. - \frac{b+2n(a+b)}{2\sqrt{Dt}} \int_{\frac{a-2b+2n(a+b)}{2\sqrt{Dt}}}^{\frac{b-2n(a+b)}{2\sqrt{Dt}}} e^{-x^2} dx + \frac{2a-b+2n(a+b)}{2\sqrt{Dt}} \int_{\frac{a+2n(a+b)}{2\sqrt{Dt}}}^{\frac{b-2n(a+b)}{2\sqrt{Dt}}} e^{-x^2} dx \right] \right\}.$$

Оказывается, что при соответствующем расположении пределов эти интегралы как-раз заполняют два раза область от нуля до бесконечности и поэтому в результате дают следующее окончательное значение

$$\frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} e^{-x^2} dx = 1.$$

[27]. К стр. 209. При больших значениях n все члены в показателях становятся исчезающе малыми по сравнению с членами, содержащими n , а поэтому при замене сумм интегралами получаем

$$W(z) = \frac{1}{2\sqrt{\pi Dt}} 4 \int_0^{\infty} e^{\frac{n^2(a+b)^2}{Dt}} dn = \frac{1}{a+b}.$$

Среднее смещение равно

$$\bar{z} = \int_{-a}^{+b} z W(z) dz = \int_{-a}^{+b} \frac{z dz}{a+b} = \frac{b-a}{2};$$

далее

$$\bar{z}^2 = \int_{-a}^{+b} \frac{z^2 dz}{a+b} = \frac{1}{3} \frac{a^3 + b^3}{a+b}.$$

[28]. К стр. 210, 324. Это однако справедливо лишь в том случае, когда закон сопротивления выражается линейной функцией. Если бы это не имело места, то брауновское движение и падение вследствие силы тяжести не накладывались бы просто друг на друга и получилась бы зависимость значения D от средней скорости падения. Однако из опытов Фюрта¹

¹ R. Fürth, Ann. d. Phys. 60, 77, 1919.

следует, что подобной систематической зависимости не существует.

[²⁹]. К стр. 211. Если вместо переменной z ввести величину $z' = z + \gamma Pt$, то формула (7) переходит в формулу (1). Поэтому среднее квадратичное смещение $\overline{z'^2}$ для этого случая получает такое же значение, какое в предыдущем случае имело $\overline{z^2}$, т. е. $2 Dt$:

$$\overline{z'^2} = \overline{z^2} + \overline{z} \cdot 2 \gamma Pt + (\gamma Pt)^2 = 2 Dt.$$

Так как, далее,

$$\overline{z'} = \overline{z} + \gamma Pt = 0,$$

путем подстановки \overline{z} из нижнего уравнения получаем $\overline{z^2} = 2 Dt + (\gamma Pt)^2$. Проверка этой формулы была произведена Нордлундом¹ и Эттенрейхом². Первый с помощью кардиоидного ультрамикроскопа исследовал капельки ртути, взвешенные в воде, причем аппарат освещался через малые промежутки времени, очень непродолжительными ($1/50$ сек.) вспышками света. Регистрация наблюдений производилась на фотографической пластинке, которая перемещалась горизонтально при помощи часового механизма все время, пока частица падала вниз.

Второй из них тоже исследовал шарики ртути, однако наблюдения при этом производились таким образом: с помощью чертежного аппарата Аббе через равные промежутки времени, отмечаемые ударами метронома, прокалывали иглой координатную бумагу в местах, соответствующих положениям падающей частицы.

Оба наблюдателя констатировали хорошее согласие с формулой (9). Однако у Эттенрейха, метод которого давал возможность одновременно измерять горизонтальные и вертикальные смещения, обнаружилось заметное различие величины D в горизонтальном и вертикальном направлениях, причем всегда было $D_{гор} > D_{верт}$. По этому поводу Франк¹ заметил, что подобное влияние могло бы в действительности существовать, так как по закону равномерного распределения на каждую степень свободы должно приходиться одинаковое количество энергии; в данном случае это означает распределение энергии между зигзагообразным брауновским движением и падением под действием силы тяжести, так что на долю первого должно приходиться меньше энергии, т. е. другими словами, меньше D . Однако здесь, ввиду крайней медленности движения под действием силы тяжести, это обстоятельство ни в коем случае не может иметь значения.

В последнее время Фюрт² показал, что это влияние только кажущееся; причиной к этому послужили чисто расчетные условия, вызванные ограниченностью статистического материала, примененного для вычислений (см. также примечание [⁸¹]).

[³⁰]. К стр. 212, 228, 323. Нижний конец достаточно тонкой вертикально подвешенной упругой кварцевой нити также должен был бы совершать движение, подающееся наблюдению под микроскопом. Подобного рода наблюдения были произведены в последнее

¹ J. Nordlund, ZS. f. phys. Chem., **87**, 40, 1914.

² A. Ettenreich, Wiener Ber. (IIa), **121**.

¹ Ph. Frank, Ann. d. Phys., **52**, 323, 1917.

² R. Fürth, Ann. d. Phys., **59**, 469, 1919; Phys. ZS **22** 625, 1921.

время Зееманом (см. также примечание [15] к статьям Эйнштейна).

[31]. К стр. 213.

$$W(x, x_0) =$$

$$= \frac{1}{4\pi D\tau} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-[x^2(2-2\beta\tau+\beta^2\tau^2) - 2x(x+x_0)(1-\beta\tau) + x^2 + x_0^2(1-\beta\tau^2)]/4D\tau} dx =$$

$$= \frac{1}{4\pi D\tau} e^{-\left[x^2 + x_0^2(1-\beta\tau)^2 - \frac{(x+x_0)^2(1-\beta\tau)^2}{2-2\beta\tau+\beta^2\tau^2}\right]} \times \\ \times \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\left\{\frac{x^2}{2-2\beta\tau+\beta^2\tau^2} + \frac{(x+x_0)^2(1-\beta\tau)^2}{2-2\beta\tau+\beta^2\tau^2}\right\}/4D\tau} dx.$$

Если отрицательные показатели приять за новые переменные интегрирования, то мы получим:

$$W(x, x_0) =$$

$$\frac{1}{2\pi \sqrt{D\tau} \sqrt{1+(1-\beta\tau)^2}} e^{-1/4} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-x^2} dx = \\ = \frac{1}{2\sqrt{\pi D\tau} \sqrt{1+(1-\beta\tau)^2}} e^{-1/4},$$

откуда непосредственно получается выражение, приведенное в тексте.

[32]. К стр. 214. В силу соотношения

$$\lim_{\tau \rightarrow 0} (1 - \beta\tau)^n = e^{-\beta t},$$

коэффициент при степени e получает следующее значение:

$$\frac{1}{2\sqrt{\pi D\tau}} \cdot \frac{1}{\sqrt{\frac{(1-\beta\tau)^{2n}-1}{(1-\beta\tau)^2-1}}} = \\ = \sqrt{\frac{\beta}{2\pi D(1-e^{-2\beta t})}},$$

а показатель e приводится к виду

$$\frac{[x - x_0 e^{-\beta t}]^2}{4D\tau(1 - e^{-2\beta t})/2\beta\tau}.$$

[33]. К стр. 214. Если в показателе формулы (10) ввести переменную ξ , то для x получается

$$\bar{x} = \int_{-\infty}^{+\infty} x \cdot W(x, x_0) dx = \\ = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \xi e^{-\xi^2} d\xi \sqrt{\frac{2D(1 - e^{-2\beta t})}{\beta}} + \\ + \frac{1}{\sqrt{\pi}} x_0 e^{-\beta t} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\xi^2} d\xi.$$

Первый интеграл обращается в нуль, а второй равен $\sqrt{\pi}$, следовательно,

$$\bar{x} = x_0 \cdot e^{-\beta t};$$

аналогично получается:

$$\begin{aligned} \bar{x}^2 &= \frac{1}{\sqrt{\pi}} \frac{2D(1 - e^{-2\beta t})}{\beta} \int_{-\infty}^{+\infty} \xi^2 e^{-\xi^2} d\xi + \\ &+ \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{2D(1 - e^{-2\beta t})}{\beta}} x_0 e^{-\beta t} \int_{-\infty}^{+\infty} \xi e^{-\xi^2} d\xi + \\ &+ \frac{1}{\sqrt{\pi}} x_0^2 e^{-2\beta t} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\xi^2} d\xi = \\ &= \frac{D}{\beta} [1 - e^{-2\beta t}] + x_0^2 e^{-2\beta t}. \end{aligned}$$

[34]. К стр. 215. Формула (15) известна в статистической механике под названием теоремы $e^{-h\epsilon}$ Больцмана; она дает вероятность того, что один из параметров рассматриваемой системы, независимо от всех прочих, находится в определенных, бесконечно узких пределах, причем сама система находится в статистическом равновесии с другой, обладающей бесконечно большой энергией.

Подробности относительно этого можно найти в примечании [14] к статьям Эйнштейна в настоящем сборнике (стр. 102), а также в книжке R. Fürth, Schwakungerscheinungen in der Physik, 1920.

[35]. К стр. 217. Как отмечает сам Смолуховский, слабым местом этой аргументации является исчезновение члена $\sum \int x X dt$, что существенно также и у Лапжевена. В самом деле, нельзя считать абсолютно бесспорным, что x и X совершенно независимы друг от друга, так как вследствие инерции

(хотя бы и очень малой) сила молекулярных толчков не одинакова во всех направлениях, или, другими словами, состояния движения в последовательно взятые моменты времени не вполне независимы друг от друга.

Эта „связь“ видна явнее, если исходить из другого дифференциального уравнения, которое было применено для этого вывода де Гаас-Лоренц (см. примечание [21]).

Более подробно этот вопрос был рассмотрен Орнштейном¹, который действительно получил формулу, отличную от эйнштейновской, в которую она переходит при достаточно больших t (см. также примечание [59], а также примечание [8] к статьям Эйнштейна, стр. 96).

[36]. К стр. 218. При обычно встречающихся на практике размерах брауновских частиц γ лежит между 10^5 и 10^{11} .

[37]. К стр. 219. Утверждение, что распределение собрания одnorodных частиц по их положениям дается той же самой формулой, которая указывает изменение положения отдельной частицы во времени, представляет частный случай столь часто применяемой в статистической механике взаимной замены виртуальной и временной совокупности. О законности подобной замены см. примечание [10] к статьям Эйнштейна, стр. 97.

[38]. К стр. 220. Введем в качестве новой переменной величину

$$y = \frac{\sqrt{\beta} (x - x_0 e^{-\beta t})}{\sqrt{2D(1 - e^{-2\beta t})}}$$

и положим $y = z$ при $x = x_0$.

¹ L. S. Ornstein, Proc. Amst., 21, 96, 1918.

Тогда (21) преобразуется в

$$\frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^z e^{-y^2} dy = \frac{5}{\sqrt{\pi}} \int_z^{\infty} e^{-y^2} dy$$

или

$$\frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-y^2} dy = \frac{2}{3}$$

и

$$z = \frac{x_0}{\xi} \frac{1 - e^{-\beta \Delta t}}{\sqrt{2(1 - e^{-2\beta \Delta t})}}$$

Определив отсюда Δt , получаем приведенное для него в тексте выражение.

[39]. К стр. 222. Согласно формуле (14), вероятность или относительное время пребывания в пределах $x_0 \dots x_0 + \Delta x$ при стационарном состоянии определяется выражением

$$\sqrt{\frac{\beta}{2\pi D}} e^{-\frac{\beta x_0^2}{2D}} \Delta x.$$

Это же выражение должно быть равно отношению промежутка времени Δt , в течение которого система находится в этом состоянии, ко всему времени T , или же, что имеет место с достаточным приближением, к тому времени, которое протекает между двумя следующими друг за другом состояниями x , т. е. ко времени возврата. Таким образом это отношение равно $\frac{\Delta t}{T}$.

По согласно (11),

$$\Delta x = x_0 \beta \Delta t;$$

из этих двух уравнений следует, что

$$T = \sqrt{\frac{2\pi D}{\beta}} \frac{e^{\frac{3x_0^2}{2D}}}{\beta x_0} = \frac{\sqrt{2\pi}}{\beta} \frac{x_0}{x_0} e^{\frac{1}{2} \frac{x_0^2}{\xi^2}}.$$

В более поздней своей работе (см. стр. 243) Смолуховский развил понятие о времени возврата и создал из него точный критерий для обратимости или необратимости молекулярных систем.

[40]. К стр. 224. Согласно изложенному выше, (24) можно представить также в виде

$$W(x) W(x_0, x) dx dx_0.$$

Интегрируя это выражение по x_0 от $-\infty$ до $+\infty$, получим

$$\begin{aligned} W(x) dx \int_{-\infty}^{+\infty} W(x_0, x) dx_0 = \\ = W(x) dx \int_{-\infty}^{+\infty} W(x, x_0) dx. \end{aligned}$$

Но в силу определения вероятности, последний интеграл в этой формуле равен единице, и в результате действительно получается, как это и требуется, стационарное распределение $W(x) dx$.

[41]. К стр. 225. Эта задача была также разрешена позднее Смолуховским (см. здесь стр. 324). Экспериментальная проверка была произведена Фюртом¹.

[42]. К стр. 227. Эта задача решается очень просто при помощи теоремы $e^{-h\nu}$ (см. примечание [34]).

Относительно литературы по вопросу о флуктуациях плотности в идеальных газах см. примечание в тек-

¹ R. Fürth, Ann. d. Phys., 58, 177, 1917.

сте на стр. 227, а также следующее примечание. О распределении частиц эмульсии в поле силы тяжести см. Эйнштейн, здесь, стр. 34, и Смолуховский, здесь же, стр. 324.

[43]. К стр. 228. Полное рассмотрение этой задачи, а также подробные литературные указания читатель найдет у Фюрта¹, а также в Jahrb. d. Rad. u. Elektr. 16, 319, 1920.

[44]. К стр. 229. Безупречный и краткий вывод формул (1)–(4) можно найти у Р. Фюрта², который сверх того иллюстрирует эти формулы простыми статистическими примерами.

[45]. К стр. 230. Явление критической опалесценции заключается в помутнении газа вблизи критического состояния и связанном с этим боковым рассеянии коротковолнового света. Теория опалесценции газов при критическом состоянии и в смесях жидкостей вблизи критических точек смещения была разработана Смолуховским, Эйнштейном и Зернике и блестяще подтвердилась в опытах, произведенных Кеесомом, Камерлинг Оннесом, Фюртом и Зернике. Литературу и подробное описание см. у Фюрта³.

[46]. К стр. 232, 253. Как позднее было указано Вестгреном, использованные здесь измерения Сведберга обладают одним принципиальным недостатком, вызванным тем обстоятельством, что целевой ультрамикроскоп оптически недостаточно остро выделял наблюдаемый элемент объема. Этим объясняется указанное в тексте отклонение у сильно концентрированных коллоидов, которого, следовательно, в дей-

ствительности не было. Но, с другой стороны, отклонения действительно имеют место в опытах Перрена и Костантэпа, где сильно концентрированные эмульсии гуммигута дают реальные отступления от закона Бойля-Шарля; причиной последних являются силы отталкивания (по всей вероятности электрического происхождения) (примечание [24]). Такой же недостаток присущ вероятно и опытам Лоренца и Эйтеля¹ с частицами дыма в газах. В последних опытах Вестгрена было устроено механическое отграничение элемента объема в очень тонкой микроскопической камере с помощью узкой прямолинейной или круглой диафрагмы в окуляре кардиондного ультрамикроскопа; эти опыты дают уже полное соответствие наблюдений с теорией, вплоть до наибольших концентраций, возможных у гидрозолей золота. Нижеследующая таблица, занятванная из работы Вестгрена², дает возможность сделать необходимое сопоставление.

n	Наблюд.	Вычисл.	$\bar{\delta}_2$	$\frac{1}{v}$	$ \bar{\delta} $	$\frac{2v^k e^{-v}}{k!}$
0	383	380	0,713	0,700	0,696	0,689
1	568	542				
2	357	384				
3	355	184				
4	67	66				
5	28	19				
6	5	5				
7	2	2				

¹ R. Fürth, Schwingungserscheinungen in der Physik, 1920.

² R. Fürth, Schwingungserscheinungen in der Physik стр. 11–12, 1920.

³ L. c., стр. 58–64.

¹ Lorenz und Eitel, ZS. f. anorg. Chem., 37, 357, 1914.

² A. Westgren, ZS. f. anorg. Chem., 93, 231, 1915; 95, 39, 1916.

[47]. К стр. 235. Вероятность того, что в момент $t=0$ частица находится между x и $x+dx$, а по истечении времени t она уйдет влево из интервала $0 \dots h$, равна произведению вероятностей

$$\frac{dx}{h} \quad \text{и} \quad \int_x^h W(\xi) d\xi,$$

т. е.

$$\frac{1}{2h\sqrt{\pi Dt}} dx \int_x^h e^{-\xi^2/4Dt} d\xi.$$

В таком случае соответствующая вероятность для любых начальных положений равна сумме всех таких выражений для каждого отдельного положения x между 0 и h ; эту сумму нужно еще удвоить, так как вероятность отклонения в обе стороны, очевидно, вдвое больше вероятности отклонения в одну только левую сторону.

[48]. К стр. 236. В дальнейшем вслед за Смолуховским очень часто пользовались этим приемом, а именно — привлечением макроскопической теории диффузии к решению задач о броуновском движении (см. помещенные здесь работы Смолуховского и относящиеся к ним примечания, а также примечание [9]).

Вопрос о законности этого приема стоит в связи с вопросом о законности взаимной замены временной и виртуальной совокупности и далее виртуальной и действительной совокупности в пространстве, для большого числа одинаковых частиц. По поводу первой замены см. примечание [37]. Последняя же законна во всех тех случаях, когда частицы движутся совершенно независимо друг от друга, т. е., следовательно, лишь при очень слабой концентрации частиц; по-

следняя предпосылка и положена в основу обычной теории диффузии.

Приведенное здесь решение основано на нахождении так называемого интеграла по источникам для дифференциального уравнения диффузии¹.

[49]. К стр. 237, 255. Для случая, когда боковое ограничение имеет форму кругового цилиндра радиуса ρ , Смолуховский нашел следующее выражение для мпожителя диффузии P :

$$P = e^{-2\gamma} \{ I_0(2\gamma) + I_1(2\gamma) \},$$

где $I_n(t)$ означают цилиндрические функции чисто мнимого аргумента:

$$I_n(t) = i^{-n} J_n(it)$$

и где положено

$$\alpha = \frac{\rho^2}{4Dt}.$$

[50]. К стр. 239. Если в выражениях (18) вместо m ввести в качестве переменной суммирования $m-k = m'$ и, соответственно, $m+k = m'$ и затем вместо k , переменные $n-k-m' = i$ и $n+k-m' = i$, и если затем соединить члены, соответствующие равным значениям переменных, то можно убедиться, что вторая сумма является как раз продолжением первой, в результате чего получается выражение (19). Следующее за этим суммирование является просто применением биномиального закона. Выражение (20) получается в результате выполнения в левой части операции, указанной справа. Формула (21) следует

¹ См., например, Riemann-Weber, Die partiellen Differentialgleichungen der theor. Phys., II, § 91 f; далее, А. Эйнштейн, здесь, стр. 25 и примечание [9], стр. 97.

из бесконечного ряда для функции e^x и, наконец, Δ_n^2 мы получаем, выполняя суммирование:

$$\begin{aligned}\overline{\Delta_n^2} &= e^{-P} \left\{ n(n-1) P^2 \sum_{m=1}^{\infty} \frac{(P)^m}{m!} - 2nP \sum_{m=1}^{\infty} \frac{(P)^m}{(m-1)!} + \right. \\ &\quad \left. + nP \sum_{m=1}^{\infty} \frac{(P)^m}{m!} + \sum_{m=1}^{\infty} \frac{m(P)^m}{(m-1)!} \right\} = \\ &= P^2 \{ n(n-1) - 2n + P \} + P(n+P).\end{aligned}$$

У Орнштейна¹ можно найти значительно более простой вывод этих формул.

[51]. К стр. 241. Формулу (23) проще всего получить, приняв во внимание, что Δ^2 представляет среднее значение Δ_n^2 , составленное для всевозможных значений n , т. е. равно, согласно (22),

$$\Delta^2 = P^2 [(\overline{n-v})^2 - \overline{n}] + (\overline{n+v})P;$$

но, в силу (3), $(\overline{n-v})^2 = v$ и $\overline{n} = v$, поэтому первый член отпадает и остается

$$\Delta^2 = 2vP.$$

[52]. К стр. 242. Это обобщение было сделано позднее Орнштейном², исходящим из допущения, что частицы проявляют силы взаимодействия. Оказывается, что в формуле (23) появляется при этом еще добавочный член, представляющий собою интеграл по некоторым „функциям зависимости“.

¹ L. S. Ornstein, Versl. Kon. Akad. van Wet., 25, 1324, 1917.

² L. S. Ornstein, Versl. Kon. Akad. van Wet., 25, 1326, 1917.

[53]. К стр. 242. Поступая так же, как при выводе (19) (примечание [50]), получаем для Δ_n точно такое же выражение, как и там, только с отрицательным знаком, и вместо $(n-m-i)^2$ здесь фигурирует $(n-m-i)$.

Суммирование по i производится по следующей формуле, аналогичной (20):

$$\begin{aligned}\sum \binom{n}{n-i} (n-m-i) P^{n-i} (1-P)^i &= \\ = \left\{ \frac{d}{dx} \left[\frac{(xP + (1-P))^n}{x^m} \right] \right\}_{x=0} &= nP - m,\end{aligned}$$

после чего суммирование по m тотчас приводит к выражению (27), если принять во внимание (21).

[54]. К стр. 245. Потому что для предельного случая $P=0$ все члены выражения (18) отпадают, за исключением члена $m=0$ и, соответственно, $m=k$.

[55]. К стр. 246. Если при непрерывной переменной k заменить факториалы интерполирующей функцией Γ , то из (33) получается:

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \frac{v^k (n-k)!}{n!} = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{v^k \Gamma(n-k)}{\Gamma(n)} = 1.$$

[56]. К стр. 246. См. здесь, стр. 273 и след.

[57]. К стр. 247. Понятие „вероятностного последования“, впервые введенное Смолуховским в настоящей работе и в дальнейшем им часто применяемое, представляет собою элемент, чуждый прежней статистике, так как это понятие существенно связано с причинностью события, которой статистика принципиально не рассматривает. Поэтому многие

смотрят на оперирование вероятностным последствием лишь как на подсобное средство и не признают за ним равноправной роли наряду с другими понятиями исчисления вероятностей и статистики. Однако Фюрт¹ при рассмотрении кажущихся противоречий между статистико-индетерминистической точкой зрения и каузально-детерминистической показал, что статистику можно обосновать строго каузально и что при такой точке зрения вероятностное последствие занимает столь же обоснованное положение, как и сама „вероятность“ и подобные ей понятия.

[58]. К стр. 253. Еще лучше, чем на измерениях Сведберга, теоретические результаты, выведенные в предыдущей главе, могут быть проверены при помощи упомянутых уже ранее рядов чисел, полученных на опыте Вестреном (примечание [46]).

В следующей таблице (стр. 447, сверху) первый столбец дает ширину щели h , второй — значение коэффициента диффузии, вычисленное по формуле (8), третий — значение промежутка времени между двумя наблюдениями, причем сначала используются все наблюдения, затем каждое второе, каждое третье и т. д. Четвертый столбец содержит среднее значение $\bar{\Delta}^2$ числа частиц и пятый — наблюдаемые значения $P_{\text{набл.}}$, а $P_{\text{выч.}}$ определяется, согласно (10), из значений D , h , t . Как видно из данных последнего столбца, совпадение не оставляет желать ничего лучшего.

Вместо помещенных в тексте на стр. 251 таблиц I и II мы получаем по материалам Вестрена следующую таблицу (стр. 447, снизу), построенную совершенно так же, как таблица II. Согласие здесь получается полное.

$h \cdot 10^4$	$D \cdot 10^8$	t	$\sqrt{\quad}$	$\bar{\Delta}^2$	$P_{\text{набл.}}$	$P_{\text{выч.}}$	$\frac{P_{\text{набл.}}}{P_{\text{выч.}}}$
6,56	3,95	1,39	1,428	1,068	0,374	0,394	0,95
		2,78		1,452	0,513	0,517	0,99
		4,17		1,699	0,600	0,587	1,02
		5,56		1,859	0,656	0,634	1,03
		9,73		2,125	0,744	0,713	1,04
		13,90		2,265	0,793	0,760	1,04

	0	1	2	3	4	5	6	7
0 {	210 221	126 119	35 32	7 6	0 1	1 —	— —	— —
1 {	134 119	281 262	117 122	29 31	1 5	1 1	— —	— —
2 {	27 32	138 122	108 149	63 63	16 15	3 3	— —	— —
3 {	10 6	20 31	76 63	38 56	24 22	6 5	0 1	— —
4 {	2 1	2 5	14 15	22 22	13 15	11 6	3 2	— —
5 {	— —	0 1	2 3	10 5	10 6	1 3	3 1	2 —

Смолуховский пользуется в своих работах исключительно „вероятностью выхода“ P . Бухвальд¹ вычислил кроме последней еще ряд других величин,

¹ R. Fürth, Phys. ZS., 21, 582, 1920.

¹ E. Buchwald, Ann. d. Phys., 66, 1, 1921; Phys. ZS., 22, 497, 1921.

связанных с брауновским движением в коллоидных растворах, и получил хорошее согласие со значениями, полученными при соответствующих наблюдениях.

Фюрт¹ показал, что выведенные Смолуховским формулы имеют гораздо более общее значение, чем то, какое им было приписано в настоящей работе, и с полным успехом применил эту теорию к статистическим примерам, взятым из общественной жизни.

[⁵⁹]. К стр. 257. Ср. также значительно более простое и точное рассмотрение этой задачи в случае диффузии у Франка².

[⁶⁰]. К стр. 142, 145, 258, 320. Приведенное здесь рассуждение наглядно иллюстрируется при помощи очень простой физической модели, а именно так называемого решета Гальтона. Последнее представляет собою доску, наклоненную к горизонту, в которую вбиты гвозди рядами в шахматном порядке, по прилагаемой схеме.

Если поместить теперь в верхнем ряду между двумя гвоздями гладкий шарик такого радиуса, чтобы он мог как-раз пройти между ними, то он будет описывать между гвоздями путь, полностью соответствующий механизму брауновского движения в одном измерении, причем предполагается, что это движение складывается последовательно из одинаковых отрезков; при переходе от одного из них к другому вероятность дальнейшего следования в первоначальном направлении или в противоположном совершенно одинакова.

На основе этой модели можно также очень просто вывести формулы для обычного брауновского движения (см. примечание [⁶⁸]); по ее можно также ис-

пользовать, как показал Фюрт¹, для решения общей задачи брауновского движения с постоянством направления движения, о чем неоднократно упоминал Смолуховский. Для этого нужно представить себе, что при каждом последовательном переходе вероятность дальнейшего продвижения в однажды избранном направлении больше, чем в противоположном. Таким путем получается обобщение эйнштейновской формулы для брауновского движения, которая в предельном случае очень малых участков пути совпадает с формулой, найденной Орнштейном из его „теории связи“ (см. примечание [³⁵]). Эта обобщенная формула была между прочим применена Фюртом для того, чтобы показать, что движение живых микроорганизмов (*Paramecium*) носит характер беспорядочного движения с устойчивостью направления.

Пользуясь этой моделью, легко также обосновать понятие о вероятностном последствии (см. примечание [⁶⁷]).

[⁶¹]. К стр. 260. При $n=1$ для нечетного m получается из (1):

$$a_{im} = \frac{1}{m \cdot 2^m} \frac{m!}{\left(\frac{m-1}{2}\right)! \left(\frac{m+1}{2}\right)!} =$$

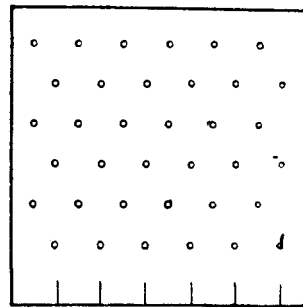


Рис. 11. Доска Гальтона.

¹ R. Fürth, Phys. ZS., 19, 421, 1918; 20, 21, 1919.

² Ph. Frank, Phys. ZS., 19, 516, 1918.

¹ R. Fürth, ZS. f. Phys., 2, 244, 1920.

$$\begin{aligned}
 &= \frac{(1 \cdot 3 \cdot 5 \dots (m-2)) 2^{\frac{m-1}{2}} \left((1 \cdot 2 \cdot 3 \dots \frac{m-1}{2}) \right)}{2^m \left(\frac{m-1}{2} \right)! \left(\frac{m+1}{2} \right)!} = \\
 &= \frac{1 \cdot 3 \dots (m-2)}{\left(1 \cdot 2 \cdot 3 \dots \frac{(m+1)}{2} \right) 2^{\frac{m+1}{2}}} = \frac{1 \cdot 3 \dots (m-2)}{2 \cdot 4 \dots (m+1)},
 \end{aligned}$$

и аналогично для четного m .

[62]. К стр. 260. Если вместо n ввести переменную $k = \frac{m-n}{2}$ и приваить во внимание, что согласно

биномиальному закону $2^m = \sum_{k=0}^m \binom{m}{k}$, то

$$\begin{aligned}
 \sum_{n=1}^m n \cdot a_{nm} &= \frac{1}{m \cdot 2^m} \sum_{k=0}^{\frac{m-1}{2}} \binom{m}{k} (m-2k)^2 = \\
 &= \frac{1}{m \cdot 2^m} \left\{ m^2 \cdot 2^{m-1} - 4m^2 \sum \binom{m-1}{k-1} + \right. \\
 &\quad \left. + 4m \sum \binom{m-1}{k-1} + 4m(m-1) \sum \binom{m-2}{k-2} \right\} = \\
 &= \frac{1}{m \cdot 2^m} \left\{ m^2 \cdot 2^{m-1} - \left(4m^2 \cdot 2^{m-2} - 2m^2 \left(\frac{m-1}{2} \right) \right) + \right. \\
 &\quad \left. + \left(4m \cdot 2^{m-2} - 2m \left(\frac{m-1}{2} \right) \right) + \right.
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 &+ \left(4m^2 \cdot 2^{m-3} - 4m^2 \left(\frac{m-3}{2} \right) \right) - \\
 &- \left(4m \cdot 2^{m-3} - 4m \left(\frac{m-3}{2} \right) \right) \Big\} = \\
 &= \frac{1}{m \cdot 2^m} \left\{ m \cdot 2^{m-1} + 2m(m-1) \left(\frac{(m-1)!}{\left(\frac{m-1}{2} \right)!} \right) - \right. \\
 &\quad \left. - \frac{2(m-2)!}{\left(\frac{m-3}{2} \right)! \left(\frac{m-1}{2} \right)!} \right\} = \frac{1}{2}.
 \end{aligned}$$

[63]. К стр. 260. Для нечетного m при тех же обозначениях, что в примечании [62], получаем

$$\begin{aligned}
 \sum_{n=1}^m a_{nm} &= \frac{1}{m \cdot 2^m} \sum_{k=0}^{\frac{m-1}{2}} \binom{m}{k} (m-2k) = \\
 &= \frac{1}{m \cdot 2^m} \left\{ m \cdot 2^{m-1} - 2m \sum \binom{m-1}{k-1} \right\} = \\
 &= \frac{1}{m \cdot 2^m} \left\{ m \cdot 2^{m-1} - 2m \left(2^{m-2} - \frac{1}{2} \left(\frac{m-1}{2} \right) \right) \right\} = \\
 &= \frac{1}{2} \frac{(m-1)!}{\left(\frac{m-1}{2} \right)! 2^{m-1}} = \frac{1 \cdot 3 \dots (m-2)}{2 \cdot 2 \cdot 4 \dots (m-1)},
 \end{aligned}$$

совершенно аналогично, как и для четного m .

[64]. К стр. 261. Вероятность того, что при последующих $(m-k)$ бросках излишек n не будет превышен, равна очевидно единице, уменьшенной на вероятность того, что при $(m-k)$ бросках окажется какой-нибудь излишек. Но если вообще какой-нибудь излишек должен обнаружиться, то в каком-нибудь из $(m-k)$ бросков обязательно должен впервые появиться излишек на единицу. Следовательно, искомая вероятность равна единице, уменьшенной на сумму всех вероятностей того, что среди $(m-k)$ бросков излишек на единицу впервые выпадет при v -ом бросании, причем v пробегает значения от 1 до $(m-k)$.

[65]. К стр. 263. Согласно обычной формуле Ньютона для сложной вероятности.

[66]. К стр. 264, 267. Легко можно сообразить на основании приведенной здесь модели броуновского движения, что излишек должен распределяться на некоторое число n последовательных ходов, согласно гауссовскому закону ошибок (см. примечание [59]). Но если какая-нибудь величина распределяется по этому закону, т. е.

$$W(x) dx = A e^{-bx^2} dx,$$

то

$$\overline{(x)} = \frac{\int_0^{\infty} W(x) x dx}{\int_0^{\infty} W(x) dx} = \sqrt{\frac{\pi}{b}};$$

$$\sqrt{\overline{x^2}} = \sqrt{\frac{\int_0^{\infty} W(x) x^2 dx}{\int_0^{\infty} W(x) dx}} = \frac{1}{\sqrt{2b}},$$

т. е.

$$\overline{(x)} = \sqrt{\overline{x^2}} \cdot \sqrt{\frac{2}{\pi}}.$$

[67]. К стр. 265. См. также следующую работу Смолюховского, стр. 286.

[68]. К стр. 268. Если за время t будет произведено N ходов, из них, например, n направо, а $N-n$ налево, то избыток одних над другими равен $2n-N$, а средний квадрат его

$$\epsilon^2 = \overline{(2n-N)^2}.$$

Так как хода вправо и влево должны обладать одинаковой вероятностью, среднее значение отношения $\frac{n}{v}$ равно $\frac{N}{2}$, и, следовательно,

$$\epsilon^2 = 4 \overline{(n-v)^2}.$$

Но, согласно известному результату теории ошибок¹,

$$\overline{(n-v)^2} = Npq,$$

где p и q — вероятности благоприятного и неблагоприятного события, в данном случае обе они равны $\frac{1}{2}$.

Таким образом

$$\epsilon^2 = N.$$

Но так как при каждом ходе должно появляться смещение δ , то

$$\Delta = \delta \epsilon, \quad \overline{\Delta^2} = \delta^2 N = \frac{\delta^2 t}{\tau},$$

а поэтому

¹ R. Fürth, Schwingungserscheinungen in der Physik, стр. 12.

$$\frac{\bar{\Delta}^2}{t} = \frac{\delta^2}{\tau} = 2D,$$

или

$$D = \frac{\delta^2}{2\tau}.$$

Относительно обобщения на случай, когда $p, q \geq \frac{1}{2}$, см. примечание [59], а также цитированную там работу Фюрта.

[69]. К стр. 269. По формуле Стирлинга, как известно,

$$x! = x^x e^{-x} \sqrt{2\pi x},$$

поэтому

$$\begin{aligned} \lim_{m \rightarrow \infty} \frac{1}{2} \frac{m!}{2^m \left[\left(\frac{m}{2} \right)! \right]^2} &= \\ = \lim_{m \rightarrow \infty} \frac{1}{2} \frac{m^m e^{-m} \sqrt{2\pi m}}{2^m \left(\frac{m}{2} \right)^m e^{-m} \cdot \pi m} &= \frac{1}{\sqrt{2\pi m}}. \end{aligned}$$

[70]. К стр. 270, 293, 313. О применении теории диффузии см. примечания [9] и [48]. Поставленная здесь задача аналогична задаче теплопроводности в одном измерении, когда вначале температура была постоянной в некоторой конечной области, и при $x = 0$ все время поддерживается температура $t = 0$.

[71]. К стр. 271. Бюргер поставил рассмотренную здесь задачу несколько шире, исходя из предположения, что только определенная часть частиц, ударяющихся о стенку, прилипает к ней, при этом он на-

шел, что если принять эту часть равной примерно $1,5 \cdot 10^{-7}$, то можно достигнуть совпадения теории с опытами Бриллюэна. Соответствует ли упомянутое число действительности, можно установить лишь на основании особых опытов, которые, однако, до сих пор еще никем не были поставлены.

[72]. К стр. 273. Возражение Ломмидта относительно возврата заключается в том, что каждый чисто механический процесс обязательно строго обратим. Следовательно, если мы имеем молекулярную систему и в некоторый заданный момент времени изменим скорость всех молекул на прямо противоположную, то процесс в системе должен идти точно в обратном направлении, т. е. если например энтропия раньше возрастала, то теперь она должна убывать.

Теорема Пуанкаре о периодичности гласит, что молекулярная система по истечении конечного и достаточного определению промежутка времени обязательно должна снова вернуться в заранее заданную область вблизи первоначального состояния, причем это „время возврата“ тем больше, чем меньше избранная область, однако при конечных размерах области оно также всегда остается конечным.

[73]. К стр. 276. Здесь, стр. 229, формула (1).

[74]. К стр. 276.

$$W(n) P_n(+k) =$$

$$= \frac{e^{-\nu} \nu^n}{n!} e^{-\nu P} \sum_{m=0}^{n-P} \binom{n}{m} (1-P)^{n-m} P^m \frac{(\nu P)^{k+m}}{(k+m)!},$$

далее

$$W(n+k) P_{n+k}(-k) =$$

¹ См. Riemann-Weber, II, стр. 94 (уравнение 3).

$$= \frac{e^{-\nu} \nu^{n+k}}{(n+k)!} e^{-\nu P} \sum_{m=k}^{m=n+k} \binom{n+k}{m} (1-P)^{n+k-m} P^m \frac{(\nu P)^{m-k}}{(m-k)!};$$

если вместо m ввести здесь переменную $m - k = m'$, то отсюда следует:

$$\frac{e^{-\nu} \nu^n}{n!} e^{-\nu P} \sum_{m'=0}^{m'=n} \frac{n!}{m'!(n-m')!} (1-P)^{n-m'} P^{m'} \frac{(\nu P)^{m'+k}}{(m'+k)!};$$

это выражение очевидно равно первому.

[75]. К стр. 277. Zermelo, Wied. Ann. 57, 485, 1896.

[76]. К стр. 277. Больцман вычислил, сколько времени потребовалось бы для того, чтобы все молекулы, заключающиеся в 1 см³ воздуха при нормальном давлении, вернулись к первоначальным своим положениям с точностью до 10⁻⁷ см в каждом измерении. Он получил при этом число, состоящее из многих триллионов знаков.

[77]. К стр. 277. См. R. Fürth, Schwankungerscheinungen in der Physik.

[78]. К стр. 278, См. примечание [89].

[79]. К стр. 283. Согласно формуле (5).

[80]. К стр. 284, 285, 299, 304. В данном случае также лучше привлечь для проверки теории материал, полученный Вестгреном (примечание [46]); на его основе Фюрт¹ получил следующие значения T_1 и Θ_1 , как вычисленные, так и наблюдаемые.

¹ R. Fürth, Schwankungerscheinungen in der Physik, стр. 46.

n	$T_{1набл.}$	$T_{2набл.}$	$T_{1выч.}$	$\Theta_{1набл.}$	$\Theta_{2набл.}$	$\Theta_{1выч.}$
0	2,20	2,76	2,41	6,98	9,00	7,63
1	1,98	2,08	1,93	3,53	4,31	3,71
2	1,43	1,47	1,63	4,95	8,40	5,90
3	1,29	1,35	1,43	9,62	—	10,88
4	1,22	1,23	1,30	24,6	—	29,9
5	1,08	1,04	1,21	52,0	—	99,6

Как видим, и здесь получается хорошее согласие теории с опытом.

Кроме того таблица показывает еще, что значения T_1 и T_2 , а также Θ_1 и Θ_2 здесь совпадают друг с другом¹. Легко понять, что подобное совпадение будет иметь место во всех тех случаях, когда отсутствует вероятностное последствие; однако оно должно иметь место также и в тех случаях, когда такое последствие имеется, но когда наблюдение производится не индивидуально над отдельными частицами, а лишь периодически подсчитывается общее число частиц (как в опытах Вестгрена), при условии однако, что движения частиц совершенно независимы друг от друга, а в достаточно разбавленных коллоидах это условие выполняется в полной мере. Это однако не имеет ничего общего с „последствием“, оно представляет собою так называемое „явление образования скоплений“, которое всегда бывает связано с нарушением закона Бойля-Гей-Люссака, как это имело место при опытах Костантена (см. примечание [46]).

¹ При больших значениях Θ это явление, вследствие ограниченности ряда наблюдений, систематически нарушается в сторону слишком больших значений Θ_2 .

Эти формулы также были проверены Фюртом¹ на общем статистическом материале (примечание [58]).

[81]. К стр. 284. О появлении систематических ошибок при ограниченном ряде наблюдений см. исследование Фюрта¹ по этому вопросу, а также примечание в работе Бухвальда².

[82]. К стр. 287. Теоретические исследования по вопросу о том, в каких случаях можно в совершенно общем виде применять к статистическому ряду формулы Смолуховского, а также некоторые соображения относительно выражений $W(nn)$, $W(nnn)$ и т. п., обязаны своим происхождением Орнштейну и Бюргеру³.

[83]. К стр. 288. Так как для этого предельного случая $P \ll 1$, в формуле (1) отпадают все члены вплоть до члена $m = 0$, следовательно,

$$\begin{aligned} \lim P_n(0) &= \lim e^{-\nu P} (1 - P^n) = \\ &= \lim (1 - \nu P \dots) (1 - nP \dots) = \\ &= \lim \{1 - (n + \nu)P + \dots\}. \end{aligned}$$

Далее, так как $t \ll 1$, $\beta \gg 1$, и, согласно формуле (2),

$$P \propto \frac{1}{\beta \sqrt{\pi}} = \frac{2}{h} \sqrt{\frac{Dt}{\pi}},$$

$$\lim (1 - P_n(0)) = \frac{2(n + \nu)}{h} \sqrt{\frac{D\tau}{\pi}},$$

или отсюда, в силу (17),

$$\lim_{\tau \rightarrow 0} T = 0.$$

¹ R. Fürth, Phys. ZS., 22, 625, 1921.

² E. Buchwald, Ann. d. Phys., 66, 8 f, 1921.

³ L. S. Ornstein u. H. C. Burger, Versl. Kon. Akad. v. Wetensch. Amst., 27, 1146, 1919.

[84]. К стр. 289. О границах применимости формулы Δ^2 см. работу Эйнштейна, здесь, стр. 40, и относящееся туда примечание [22], стр. 110.

[85]. К стр. 291. Согласно максвелловскому закону распределения скоростей, вероятность того, что молекула имеет в неподвижной системе координат скорость c и полярные углы φ и ψ , заключенные в бесконечно узких пределах, равна

$$\frac{1}{\pi^{3/2} \alpha^3} e^{-\frac{c^2}{\alpha^2}} c^2 dc \sin \varphi d\varphi d\psi.$$

Из этих молекул, очевидно, достигнут единицы площади стенки, если полярную ось направить перпендикулярно к стенке, — только те, которые содержатся в косом цилиндре, построенном над этой площадью, с c в качестве оси. Но объем этого цилиндра равен $c \cdot \cos \varphi$, а так как в единице объема газа находится N молекул, искомое число ударов в 1 секунду составляет

$$\frac{N}{\pi^{3/2} \alpha^3} \int_0^\infty \int_0^{\frac{\pi}{2}} \int_0^{2\pi} e^{-\frac{c^2}{\alpha^2}} c^3 \sin \varphi \cos \varphi dc d\varphi d\psi,$$

что в результате простого интегрирования дает $\frac{N\alpha}{2\sqrt{\pi}}$. А так как α связано с $C = \sqrt{\frac{3}{2}} \cdot \alpha$ соотноше-

нием

$$C = \sqrt{\frac{3}{2}} \cdot \alpha,$$

то отсюда получается окончательное выражение для числа ударов

$$\frac{NC}{\sqrt{6\pi}}.$$

[86]. К стр. 291, 301. Пусть наблюдаемый объем представляет собою призму с площадью основания f и высотой h ; тогда объем равен hf , а первоначально содержащееся в нем число частиц составляет hfN . Так как, ввиду малости h , следует принимать в расчет лишь прохождение частиц через площади обоих оснований, для числа частиц, выходящих за 1 сек. (оно равно числу ударов в оба основания цилиндра), получается следующее выражение

$$\frac{NC}{\sqrt{6\pi}} \cdot 2f.$$

За время t проходит частиц в t раз больше; по отношению к первоначальному числу частиц это составляет следующую часть

$$\frac{2Ct}{h\sqrt{6\pi}}.$$

Это выражение справедливо, конечно, лишь в том случае, когда время t настолько мало, что в течение его доходят до стенки лишь те частицы, которые в момент $t=0$ находились в данном объеме. Но здесь как-раз и идет речь о предельном случае $\lim t=0$.

[87]. К стр. 291. Формулы для продолжительности и времени возврата при непрерывном наблюдении до сих пор еще никем не были подвергнуты экспериментальной проверке, так как непрерывное наблюдение при такого рода флюктуационных явлениях было бы несомненно связано с большими трудностями.

Но, с другой стороны, можно указать аналогичные случаи, где непрерывное наблюдение продолжительности и времени возврата осуществимо и действительно было произведено. Так, например, можно

указать на индивидуальное наблюдение брауновской частицы путем наблюдения продолжительности ее пребывания или „времени ожидания выхода“ и т. п. из соответственно ограниченной области коллоида, как это сделал Бухвальд¹, причем он мог констатировать хорошее согласие с теорией.

Подобные же результаты достигаются при исследовании высоты отдельной частицы над отражающим дном как функции времени и получающихся отсюда времен возврата для определенных высот; к этому случаю формально применима теория флюктуаций Смолуховского, и здесь она поддается проверке, по крайней мере, качественной².

[88]. К стр. 292, 298. Полученные Фюртом³ формулы для вероятности определенной продолжительности и времени возврата (см. примечание [82]) очень легко можно перенести также и на случай непрерывного наблюдения, причем они принимают вид

$$\varphi_n(t) dt = \frac{1}{T(n)} e^{-t/T} dt, \quad \psi_n(t) dt = \frac{1}{\Theta(n)} e^{-t/\Theta} dt,$$

где T и Θ означают опять продолжительность и время возврата. Область применения этих формул отнюдь не ограничивается случаем, приведенным Смолуховским, стр. 298!

В таком виде эти уравнения можно непосредственно применить к теории радиоактивных флюктуаций, где мы как-раз имеем метод непрерывного наблюдения и где он себя прекрасно оправдал. Подробнее об этом и литературные указания см.

¹ E. Buchwald, Ann. d. Phys., 66, 1, 1921.

² R. Fürth, Ann. d. Phys., 53, 177, 1917.

³ R. Fürth, Schwankungserscheinungen in der Physik, стр. 33.

R. Fürth, Schwankungerscheinungen in der Physik, стр. 87.

Фюрт указал также общий статистический пример (там же, стр. 36), где речь идет о непрерывном наблюдении и где можно непосредственно проверить формулу для Θ . Тем же автором теория флуктуаций была обоснована рядом значений для времени возврата.

[⁸⁹]. К стр. 294. См. Riemann-Weber, II, стр. 112. О более широком применении этих формул к теории брауновского движения см. у Фюрта ¹ двусторонние времена прохождения.

[⁹⁰]. К стр. 294. Об этом приеме и его применении к теории брауновского движения см. здесь, стр. 207 и примечание [²⁶].

[⁹¹]. К стр. 295. Прием, аналогичным изложенному на стр. 269, можно по (31) определить количество выделившегося вещества, если составить выражение

$$\int_0^t D \left\{ \frac{\partial u}{\partial x} \bigg|_{x=0} - \frac{\partial u}{\partial x} \bigg|_{x=l} \right\} dt.$$

При выполнении этого вычисления тотчас выясняется, что благодаря малости $\frac{4Dt}{h^2}$ все члены, вплоть до первого, исчезают.

[⁹²]. К стр. 296. Путем подстановки из (24) получается:

$$\bar{\Delta}^2 = \frac{4\nu}{h} \sqrt{\frac{Dt}{\pi}};$$

так как здесь определяется как раз то значение t ,

¹ R. Fürth, Ann. d. Phys., 53, 177, 1917.

при котором среднее изменение числа частиц равно $+1$ или -1 , т. е. $\Delta^2 = 1$,

$$z = \frac{\pi h^2}{16\nu^2 D}.$$

[⁹³]. К стр. 300. Бухвальд ¹ вычислил значение T_1 для случая, легко проверяемого на опыте, и получил хорошее соответствие с экспериментальными данными.

[⁹⁴]. К стр. 301. В связи с решением этой диффузионной задачи следует указать на работу Бухвальда ¹; он дал точное решение этой задачи не только для шара, но и для случая щелевой и цилиндрической области и результаты сравнил с данными опыта, полученными путем наблюдения через ультрамикроскоп промежутков времени T_2 у отдельных коллоидных частиц.

[⁹⁵]. К стр. 302. См. стр. 130.

[⁹⁶]. К стр. 306. При выводе формулы (44) сначала следует вычислить P для случая шара, поступая аналогично предыдущему случаю (см. примечание [⁸⁶]):

$$P = \frac{NC}{V6\pi} \frac{4\pi a^2 t}{\frac{4}{3}\pi a^3 N} = \sqrt{\frac{3}{2\pi}} \cdot \frac{Ct}{a},$$

а отсюда, согласно (17) и (24), получается выражение для T_1 :

$$T_1 = \sqrt{\frac{2\pi}{3}} \cdot \frac{a}{n + \nu} \cdot \frac{1}{C}.$$

¹ E. Buchwald, Ann. d. Phys., 66, 1, 1921; Phys. ZS., 22, 497, 1921.

При сделанных нами предположениях можно привести формулу (3) к следующему виду ¹:

$$W(n) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\nu}} e^{-\frac{\nu}{2}\delta^2},$$

где

$$\delta = \frac{n-\nu}{\nu}.$$

Так как это значение $W(n) \ll 1$, согласно формуле (18), следует далее

$$\Theta_1 = T_1 \frac{1 - W(n)}{W(n)};$$

если положить приближенно $n + \nu = 2\nu$, то

$$\Theta_1 = \frac{a\pi}{CV3\nu} e^{\frac{\nu}{2\delta^2}}.$$

[97]. К стр. 307, 331. Это толкование второго начала, данное Смолуховским, окончательно опровергает теорию Клаузиуса о тепловой смерти, согласно которой в результате непрерывного роста энтропии во вселенной в конце концов должно наступить абсолютное равновесие.

Согласно Смолуховскому, здесь может идти речь самое большее о статистическом равновесии, о равновесии, непрерывно сопровождающемся однако флуктуациями и притом произвольно большими; только время возврата последних настолько огромно, что мы не в состоянии даже составить себе о нем какое-либо представление.

Тот факт, что второе начало термодинамики находит столь широкое применение в пределах нашего опыта, следует приписать лишь тому обстоятельству,

¹ R. Fürth, Schwankungserscheinungen in der Physik, стр. 20 — 22.

что случайно мы находимся как-раз в очень „аномальной“ фазе, благодаря чему, согласно Смолуховскому, у нас создается впечатление полной необратимости. Однако последнее свойственно как-раз только нам, людям, в соответствии с нашими „случайно“ большими размерами по сравнению с миром молекул. Если бы мы имели размеры порядка бактерий, мы никогда не пришли бы ко второму началу (конечно, на это можно с полным основанием возразить, что столь малые существа, составленные из молекул, едва ли могли бы обладать умственными способностями, необходимыми для формулировки подобного закона).

Если возразить против этого указанием на крайнюю невероятность того, что мы должны находиться как-раз в столь аномальном состоянии, то это возражение было бы совершенно несостоятельным, так как само существование экспериментатора является частью этого невероятного события, и поэтому он имеет возможность констатировать факт этой невероятности только в том случае, когда он сам существует.

[98]. К стр. 308. Вскоре после выхода в свет этой работы, к ней появилось следующее добавление Смолуховского ¹:

„Дополнительно я обратил внимание на работу Шрёдингера ² „К теории падения и подъема частиц, обладающих брауновским движением“, в которой автором получены результаты, в существенном совпадающие с моими. Если бы я знал на несколько недель раньше о вычислениях Шрёдингера, я не написал бы моей заметки; но все же различие

¹ M. v. Smoluchowski, Phys. ZS., 16, 318, 1915.

² E. Schrödinger, Phys. ZS., 16, 289, 1915.

в исходных пунктах и в способе изложения может представить некоторый интерес. Может быть, такие замечательные совпадения можно рассматривать как указание на неизбежный ход научного развития⁴.

В своей работе по этому вопросу, появившейся незадолго до заметки Смолюховского, Шрёдингер, так же как и Смолюховский, исходит из решения дифференциального уравнения. Важное значение имеет указание на меру точности, отсутствующее у Смолюховского.

Что касается применения формул к ограниченному опытному материалу, то ход доказательства у Шрёдингера в этом пункте не вполне удовлетворителен, как это он сам замечает по другому поводу¹. Точное решение для ограниченного материала дал Фюрт² (см. примечание [81]).

[⁹⁹]. К стр. 308. В этих опытах речь идет об определении величины заряда на небольших материальных частицах, взвешенных в газе, представляют ли эти заряды целые кратные какого-нибудь основного заряда и какого именно, и в частности возможно ли, чтобы все электрические заряды являлись целыми кратными известного заряда электрона $e = 4,77 \times 10^{-10}$ эл.-стат. ед.

Краткий обзор всей литературы по этому вопросу имеется у Эренхафта³; возможное решение возникающего конфликта указывает Фюрт⁴.

[¹⁰⁰]. К стр. 269, 312. Полагая

$$n = \frac{b}{\delta} = \frac{b}{\sqrt{2D\tau}}$$

¹ E. Schrödinger, Wiener Ber., 128, 177, 1919.

² R. Fürth, Phys. ZS., 22, 625, 1921.

³ F. Ehrenhaft, Ann. d. Phys. 56, 1, 1918.

⁴ R. Fürth, Verh. d. deutsch. Phys. Ges., 517, 1919.

и $m = \frac{t}{\tau}$ и пользуясь формулой Стирлинга, получаем:

$$m! = \left(\frac{t}{\tau}\right)^{\frac{t}{\tau}} e^{-\frac{t}{\tau}} \sqrt{2\pi \frac{t}{\tau}};$$

$$\left(\frac{m+n}{2}\right)! = \left(\frac{1}{2}\right)^{\frac{t}{\tau}} \left(\frac{t}{\tau} + \frac{b}{\sqrt{2D\tau}}\right)^{\frac{t}{2\tau}} e^{-\frac{t}{2\tau}} \sqrt{\pi \frac{t}{\tau}};$$

следовательно,

$$\begin{aligned} \lim_{\tau \rightarrow 0} a_{nm} &= \lim \frac{n}{m \cdot 2^m} \binom{m}{m-n} = \\ &= \frac{b\tau}{\sqrt{\pi D\tau^3}} \frac{1}{\left(1 - \frac{b^2\tau}{2Dt^2}\right)^{t/2\tau}} = \\ &= \frac{b\tau}{\sqrt{\pi D\tau^3}} \cdot e^{-\frac{b^2}{4Dt}}, \end{aligned}$$

откуда окончательно

$$\begin{aligned} M &= N \int_0^\infty M(t) db = \frac{N}{2\sqrt{\pi D\tau^3}} \int_0^\infty b e^{-\frac{b^2}{4Dt}} db = \\ &= \frac{N\sqrt{D}}{\sqrt{\pi\tau}}. \end{aligned}$$

[¹⁰¹]. К стр. 313. Относительно решения обобщенного уравнения диффузии см. здесь следующую статью, стр. 319.

[¹⁰²]. К стр. 315. Из (8) можно составить сначала следующий интеграл

$$J_1 = \int_0^{t_g} M(t) dt = \frac{b}{2\sqrt{\pi D}} \int_0^{t_g} e^{-\frac{(b-ct)^2}{4Dt}} t^{-3/2} dt;$$

введя затем новую переменную $z = \frac{b-ct}{2\sqrt{Dt}}$ и интегрируя, получаем:

$$t^{-3/2} dt = -2d\left(\frac{1}{\sqrt{t}}\right) = -\frac{2\sqrt{D}}{b} \left(1 \mp \frac{z}{\sqrt{z^2 + \frac{cb}{D}}}\right) dz,$$

где верхний знак имеет место при $0 < t < t_g$, а нижний при $t > t_g$. Отсюда

$$J_1 = \frac{1}{2}(1 - J).$$

Введя те же переменные, точно так же получим

$$J_2 = \int_0^{t_g} t \cdot M(t) dt,$$

если принять во внимание, что

$$t^{-1/2} dt = 2d(\sqrt{t}) = -\frac{2\sqrt{D}}{c} \left(1 \mp \frac{z}{\sqrt{z^2 + \frac{cb}{D}}}\right) dz;$$

в этом случае нужно взять нижний знак для указанного интеграла, т. е.

$$J_2 = \frac{b}{2c}(1 + J) = \frac{t_g}{2}(1 + J).$$

Если в качестве пределов интегрирования вместо $(0, t_g)$ выбрать (t_g, ∞) , то при этом в формулах просто изменится знак J . Поэтому выполняется само собою разумеющееся условие

$$\int_0^{\infty} M(t) dt = 1$$

и далее

$$\bar{t} = \int_0^{\infty} t \cdot M(t) dt = \frac{t_g}{2}(1 + J) + \frac{t_g}{2} + (1 - J) = t_g.$$

Но так как

$$t_+ = \frac{J_2}{J_1}, \quad t_- = \frac{t_g - J_2}{1 - J_1},$$

то

$$\tau = \frac{J_2 - J_1 t_g}{J_1(1 - J_1)} = \frac{t_g}{4} \frac{(1 + J) - (1 - J)}{\frac{1}{4}(1 - J)(1 + J)} = 2t_g \frac{J}{1 - J^2}.$$

Для вычисления J следует ввести в качестве новой переменной величину $\sqrt{z^2 + \frac{cb}{D}}$.

[103]. К стр. 315. Относительно приближенной формулы для $\int_0^{\infty} e^{-y^2} dy$ ср. Jahnke u. Emde, Funktionentafeln mit Formeln und Kurven, стр. 31, Leipzig, 1919.

В этом случае

$$J = \frac{1}{z\sqrt{\pi}} \left(1 - \frac{1}{2z^2} + \dots \right),$$

следовательно,

$$1 - J^2 = 1 - \frac{1}{z^2\pi} \left(1 - \frac{1}{z^2} + \dots \right) = 1 - \frac{1}{z^2\pi},$$

$$\frac{J}{1 - J^2} = \frac{1}{z\sqrt{\pi}} \left(1 - \frac{1}{z^2} \frac{\pi - 2}{2\pi} + \dots \right)$$

и окончательно

$$\tau = \frac{2}{\sqrt{\pi}} t_g \frac{1}{z} \left[1 - \frac{\pi - 2}{2\pi} \frac{1}{z^2} + \dots \right].$$

[104]. К стр. 316. Из примечания [102] мы заключаем, что

$$\frac{t_+ + t_-}{2} = t_g \frac{1 + J^2}{1 - J^2},$$

или, пользуясь уравнением (примечание [103]),

$$t_g \frac{1 + \frac{1}{\pi z^2}}{1 - \frac{1}{\pi z^2}} = t_g \left(1 + \frac{2}{\pi z^2} \right).$$

[105]. К стр. 316. Подобная проверка формулы Флетчера была предпринята за последнее время Шмидтом¹, попутно с исследованием брауновского движения в газах; эта проверка подтвердила полную применимость формулы. Им была также развита изложенная здесь теория, вплоть до второго приближения.

¹ E. Schmidt, Phys. ZS., 22, 438, 1921.

[106]. К стр. 317. Заключительный прием Вейсса, при помощи которого он приходит к формуле (13), заключается в следующем:

Формула для среднего квадрата смещения в случае брауновского движения при постоянном t гласит:

$$\frac{\overline{\Lambda^2}}{t} = 2D.$$

Допустим теперь, что при переменном t она изменится так:

$$\left(\frac{\overline{\Lambda^2}}{t} \right) = 2D,$$

где Λ — длина пути, проходимого за время t только благодаря брауновскому движению, так что в нашем случае он равен

$$\Lambda = b - \frac{b}{t} \cdot t;$$

поэтому

$$2D = \frac{b^2}{t^2} \left[\frac{(\overline{t-t})^2}{t} \right] = b^2 \left[\left(\frac{1}{t} \right) - \frac{2}{t} + \frac{1}{t} \right].$$

Из изложенной здесь теории формула получается проще всего, если выполнить следующее преобразование, интегрируя по частям:

$$\begin{aligned} \int_0^\infty M(t) dt &= -\frac{b}{\sqrt{\pi D}} \int_0^\infty e^{-\frac{(b-ct)^2}{4Dt}} d\left(t - \frac{1}{2}\right) = \\ &= \frac{b^2}{2D} \int_0^\infty M(t) t^{-1} dt = \frac{c^2}{2D} \int_0^\infty M(t) t dt, \end{aligned}$$

или

$$1 - \frac{b^2}{2D} \left(\frac{1}{t} \right) - \frac{c^2}{2D} t,$$

или, в силу $\frac{b}{c} = 1$,

$$2D = b^2 \left[\left(\frac{1}{l} \right) - \frac{1}{l'} \right];$$

[107]. К стр. 318. Согласно Шрёдингеру, средняя ошибка определяемого из (14) D приближенно равна

$$\sqrt{\frac{2}{n}}.$$

Шмидт определил степень точности также и для формулы (5) и нашел, что средняя ошибка в $\sqrt{\pi}$ раз больше, чем приведенная выше. В своей дальнейшей работе¹ он показал, что эта оценка ошибки соответствует действительности.

[108]. К стр. 318. К сожалению, предполагаемое здесь Смолуховским исследование никогда не было им выполнено; поставленная задача еще ждет своего разрешения.

[109]. К стр. 318. Относительно литературы, касающейся определения размеров заряженной частицы в газе по брауновскому движению с целью определения ее заряда, см. сводный обзор Фюрта².

[110]. К стр. 319. См. Эйнштейн и Смолуховский, работы, помещенные в том сборнике; P. Langevin, C.R. 146, 530, 1908; краткое изложение его метода см. здесь на стр. 216.

[111]. К стр. 322. Уравнение (4) можно получить следующим путем, одинаково применимым и для трехмерного случая.

Вектор скорости полного потока частиц складывается из потока под действием диффузии, который

дает, согласно известному закону диффузии,
— $D \text{ grad } W$

и из потока под действием силы K
 $\beta WK,$

т. е.

$$(-D \text{ grad } W + \beta WK).$$

Дивергенция же этого вектора в каждой точке равна очевидно уменьшению во времени плотности частиц — $\frac{\partial W}{\partial t}$, т. е.

$$\frac{\partial W}{\partial t} = D \Delta W - \beta \text{div} (WK),$$

что для случая одной лишь координаты переходит в (4).

[112]. К стр. 325, 327. См. также R. Fürth, Jahrb. d. Rad. u. Elektr. 16, 319, 1920, а также Эйнштейн, здесь, стр. 34, примечание [17].

В противоположность авторам, приведенным в тексте, Фюрт¹ проверял закон вероятности (9) не на собрании однородных частиц в их „пространственной совокупности“, а на временной совокупности для отдельной частицы, движущейся в жидкости „по-брауновски“ над стенкой. Он нашел при этом хорошее соответствие с теорией и получил отсюда для числа Ломшмидта в полном согласии с другими измерениями значение $6,4 \cdot 10^{23}$.

[113]. К стр. 328. Аналогичные решения уравнения диффузии при других граничных условиях даны также Фюртом, Франком, Бухвальдом² и др.

¹ R. Fürth, Ann. d. Phys., 53, 177, 1917.

² R. Fürth, Ann. d. Phys., 53, 177, 1917; Ph. Frank, Phys. ZS., 19, 516, 1918; E. Buchwald, Ann. d. Phys., 66, 1, 1921.

¹ E. Schmidt, Phys. ZS., 22, 438, 1921.

² R. Fürth, Jahrb. d. Rad. u. Electr., 16, 319, 1920.

[114]. К стр. 328. (15) получается из общего уравнения диффузии в силу $\frac{\partial W}{\partial t} = 0$ путем двукратного интегрирования по x следующим образом:

$$D \frac{dW}{dx} = \beta W \cdot f(x),$$

благодаря условию, что при исчезающих силах скорость потока также должна обращаться в нуль, и далее

$$\ln W = \frac{\beta}{D} \int f(x) dx + \text{const.}; \quad W = A e^{\frac{\beta}{D} \int f(x) dx} = A e^{\frac{N}{H\theta} \int f(x) dx},$$

что при введении потенциальной энергии

$$U = -N \int f(x) dx$$

переходит в (15).

В таком виде этот закон представляет опять частный случай Больцмановской теоремы $e^{-h\chi}$ в толковании Эйнштейна (см. примечание [34]).

[115]. К стр. 329. Имеем

$$x \frac{\partial W}{\partial t} = D x \frac{\partial^2 W}{\partial x^2} - \beta x \frac{\partial}{\partial x} [W f(x)]$$

или, интегрируя по области x в пределах от x_1 до x_2 ,

$$[\beta x W f(x)]_{x_1}^{x_2} - \beta \int_{x_1}^{x_2} W f(x) dx - \left[D x \frac{\partial W}{\partial x} \right]_{x_1}^{x_2} +$$

$$+ D \int_{x_1}^{x_2} \frac{\partial W}{\partial x} dx + \frac{\partial}{\partial t} \int_{x_1}^{x_2} W \cdot x dx = 0.$$

Если принять, что на границах области как W , так и $\frac{\partial W}{\partial x}$ обращаются в нуль, то отсюда получается

$$-\beta \bar{f} + \frac{\partial \langle x \rangle}{\partial t} = 0.$$

Аналогично при умножении на x^2 :

$$[\beta x^2 W \cdot f(x)]_{x_1}^{x_2} - 2\beta \int_{x_1}^{x_2} W f(x) \cdot x dx - \left[D x^2 \frac{\partial W}{\partial x} \right]_{x_1}^{x_2} + 2D \int_{x_1}^{x_2} \frac{\partial W}{\partial x} x dx + \frac{\partial}{\partial t} \int_{x_1}^{x_2} W \cdot x^2 dx = 0$$

и поэтому

$$-2\beta \overline{[x - x_0] f} - 2D + \frac{\partial}{\partial t} \overline{(x - x_0)^2} = 0.$$

[116]. К стр. 329. Ph. Frank, Ann. d. Phys., 52, 323, 1917. Ср. также примечание [29].

[117]. К стр. 330. Если мы желаем знать, какое движение является наиболее вероятным в случае (6), нам необходимо лишь знать максимум W при заданном x_0 , для чего достаточно продифференцировать, например, W по x и приравнять полученное выражение нулю. Соответствующее соотношение между x и t имеет вид

$$x = x_0 e^{-\gamma t}$$

или, так как $\gamma = a\beta$,

$$\frac{dx}{dt} = -a\beta x = \beta f(x),$$

т. е. равно (18), как это и утверждается.

С другой стороны, в случае (9) ясно, что хотя при очень больших значениях x_0 максимум вероятности соответствует движению

$$x - x_0 = ct,$$

однако при малых значениях x_0 его место занимает иное, более сложное движение.

[118]. К стр. 330. *H*-теорема Больцмана устанавливает, что для молекулярной системы существует определенная функция *H*, образуемая из параметров состояния этой системы, которая при любом изменении системы уменьшается, но никогда не возрастает. В основном эту функцию следует отождествить с термодинамической энтропией (взятой с обратным знаком).

В такой строгой формулировке *H*-теореме ни в коем случае нельзя признать правильной; можно лишь сказать, что при большом значении *H* уменьшение ее в ближайший момент времени становится очень вероятным, поэтому так называемая „кривая *H*“ представляет собою кривую, обладающую тем замечательным свойством, что она „в любой точке имеет максимум“. О действительном смысле этого закона, также не имеющем, конечно, абсолютного значения, и об иллюстрации его на упомянутом Смолуховским примере отдельной брауновской частицы, находящейся над отражающим дном, см. экспериментальное исследование Фюрта¹ (см. также примечание [112]).

¹ R. Fürth, Ann. d. Phys., 53, 177, 1917.

ПРИМЕЧАНИЯ Б. И. ДАВЫДОВА.

(1) К стр. 117. Понятие длины свободного пути было введено Клаузиусом и Максвеллом при первоначальной формулировке кинетической теории газов, в которой молекулы рассматривались как упругие твердые шарики.

Если рассматривать молекулу, движущуюся со скоростью *v* среди неподвижных молекул, то средняя длина ее свободного пути будет

$$\lambda = \frac{1}{4vq},$$

где *v* — число молекул в единице объема, *q* — площадь поперечного сечения молекулы. Если считать, что все молекулы движутся со скоростью *v*, то это выражение нужно еще помножить на отношение $\frac{v}{v_r}$ — скорости молекул к средней относительной скорости двух молекул. Клаузиус получил, как известно,

$\frac{v}{v_r} = \frac{3}{4}$. Наконец Максвелл, приняв, что скорости молекул имеют нормальное распределение, получил для отношения средней их скорости к средней относительной скорости $\frac{v}{v_r} = \frac{1}{\sqrt{2}}$, и, следовательно,

$$\lambda = \frac{1}{4\sqrt{2}vq}.$$

Дело существенно усложняется, если вместо столкновений твердых шариков рассматривать силы взаимодействия, непрерывно меняющиеся с расстоянием. Как бы далеко ни находились друг от друга две молекулы, силы их взаимодействия в нуль не

обращаются и понятие свободного пути в прежнем его смысле прямолинейного пути теряется: λ оказывается равным нулю.

В действительности роль средней длины свободного пути играет несколько иная величина. Рассмотрим среднюю скорость \bar{v} большого числа молекул, движущихся в газе независимо друг от друга и первоначально имевших одинаковую скорость v . Если все молекулы рассматривать как твердые шарики, то в результате столкновений за время dt \bar{v} изменится на величину

$$d\bar{v} = -v \frac{dt}{\tau},$$

где $\tau = \frac{\lambda}{v}$. Если теперь рассматривать реальные молекулы, с их непрерывно меняющимися силами взаимодействия, то закон уменьшения средней скорости некоторого количества молекул будет иметь тот же вид, и теперь можно уже обратно, через τ выразить среднюю длину свободного пути, т. е. определить λ как:

$$\lambda = v\tau = \frac{v^2}{dv/dt}.$$

Именно такой смысл λ имеет в современной кинетической теории. Она будет, вообще, зависеть от скорости молекулы v .

(2) К стр. 120 Формула Стирлинга:

$$n! \approx \sqrt{2\pi n} \left(\frac{n}{e}\right)^n.$$

(3) К стр. 121. При этом Смолуховский считает, что все молекулы движутся с одинаковой скоростью v .

(4) К стр. 123. Приведенный в тексте ряд сравнивается с разложением:

$$e^{-y} = 1 - y + \frac{1}{2!} y^2.$$

Если в обоих рядах ограничиться первыми двумя членами, то $\frac{\sin z}{z}$ можно заменить на $e^{-\frac{z^2}{2!}}$, а это и дает формулу (12).

(5) К стр. 123. Имеем:

$$\begin{aligned} \bar{r}_n &= \int \int \int_{-\infty}^{+\infty} p_n(x) p_n(y) p_n(z) \cdot r \, dx \, dy \, dz = \\ &= 4\pi \left(\frac{3}{2\pi c t \lambda} \right)^{3/2} \int_0^{\infty} e^{-\frac{3r^2}{2\pi c t \lambda}} r^3 \, dr = \sqrt{\frac{8c t \lambda}{3\pi}}. \end{aligned}$$

(6) К стр. 130. Вывод Смолуховского имеет существенный недостаток, который именно с его наглядностью и связан. Он относится ко вполне определенному механизму столкновений, тогда как формулы теории диффузии имеют гораздо более общее значение. Нельзя, поэтому, отказаться от более абстрактного их доказательства, связанного с нивелирующим действием закона больших чисел, благодаря которому механизм взаимодействия на окончательном результате совершенно не сказывается.

(7) К стр. 168. Имеем

$$W(n) = \frac{N!}{n!(N-n)!} \left(\frac{v}{N}\right)^n \left(1 - \frac{v}{N}\right)^{N-n}.$$

Пусть n мало отличается от нормального числа частиц v :

$$n = v(1 + \delta), \quad \delta \ll 1.$$

При этом, однако, предполагается, что v так велико, что $v\delta \gg 1$; тогда δ мы можем считать непрерывной переменной. Получаем:

$$W(n) = W(v) \frac{(N-v)(N-v-1)\dots(N-n+1)}{(v+1)(v+2)\dots n} \times \\ \times \left(\frac{v}{N}\right)^{n-v} \left(1 - \frac{v}{N}\right)^{N-n},$$

где

$$W(v) = \frac{N!}{v!(N-v)!} \left(\frac{v}{N}\right)^v \left(1 - \frac{v}{N}\right)^{N-v}.$$

(Мы считаем, что $n > v$; в случае отрицательного δ доказательство проводится совершенно аналогично).

По формуле Стирлинга:

$$W(v) = \frac{N^N e^{-N} \sqrt{2\pi N}}{v^v e^{-v} \sqrt{2\pi v} \cdot (N-v)^{N-v} e^{-(N-v)} \sqrt{2\pi(N-v)}} \times \\ \times \left(\frac{v}{N}\right)^v \left(1 - \frac{v}{N}\right)^{N-v} = \frac{1}{\sqrt{2\pi v}}.$$

Далее

$$\ln \frac{(N-v)(N-v-1)\dots(N-n+1)}{(v+1)(v+2)\dots n} \times \\ \times \left(\frac{v}{N}\right)^{n-v} \left(1 - \frac{v}{N}\right)^{N-n} = \\ = \ln \frac{1 \cdot \left(1 - \frac{1}{N-v}\right) \dots \left(1 - \frac{v\delta-1}{N-v}\right)}{\left(1 + \frac{1}{v}\right) \left(1 + \frac{2}{v}\right) \dots \left(1 + \delta\right)} = \\ = \sum_{k=1}^{v\delta-1} k \left(\frac{1}{v} + \frac{1}{N-v}\right) - \delta = -\frac{1}{2} v\delta^2.$$

Следовательно,

$$W(n) = \frac{1}{\sqrt{2\pi v}} e^{-\frac{v\delta^2}{2}}$$

и

$$W(\delta) d\delta = W(n) \cdot v d\delta = \sqrt{\frac{v}{2\pi}} e^{-\frac{v\delta^2}{2}} d\delta.$$

(8) К стр. 169. Газовую постоянную и абсолютную температуру, которые Эйнштейн обозначал, как это обычно принято, через R и T , Смолуховский обозначает через H и Θ . N означает, как обычно, число Авогадро.

(9) К стр. 175. Здесь m означает массу частицы, σ ее плотность, σ' плотность окружающей среды; g ускорение силы тяжести, y расстояние от дна сосуда. Все цифры Смолуховский приводит для $\Theta = 300^\circ$ абс.

(10) К стр. 177. Имеем здесь:

$$\chi = \frac{v}{2\beta} \left(1 - \frac{v}{v_0}\right)^2 = \frac{1}{2} \frac{v\delta^2}{\beta}.$$

Следовательно:

$$W(\delta) d\delta = \sqrt{\frac{N}{H\Theta} \cdot \frac{v}{2\pi\beta}} e^{-\frac{N}{H\Theta} \cdot \frac{v\delta^2}{2\beta}} d\delta.$$

Это дает

$$\bar{\delta^2} = \int_{-\infty}^{+\infty} \delta^2 W(\delta) d\delta = \frac{H\Theta}{N} \cdot \frac{\beta}{v}.$$

(11) К стр. 177. По общей формуле:

$$W(n) = \frac{N}{n!(N-n)!} \left(\frac{v}{N}\right)^n \left(1 - \frac{v}{N}\right)^{N-n}.$$

Применяем формулу Стирлинга и затем переходим в пределу $N \rightarrow \infty$. Имеем:

$$\frac{N!}{N^n(N-n)!} = \sqrt{\frac{N}{N-n}} e^{-n} \left(\frac{N}{N-n}\right)^{N-n} =$$

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

Точно так же

$$\left(1 - \frac{\nu}{N}\right)^{N-n} = \left(1 + \frac{\nu}{N}\right)^{\frac{N}{\nu} \cdot (-\nu)} = e^{-\nu}.$$

В результате получается:

$$W(n) = \frac{\nu^n}{n!} e^{-\nu}.$$

(12) К стр. 185. Здесь

$$\chi(\delta) = \left(\frac{H\Theta}{N} + \frac{e^2}{aK}\right) \frac{\nu \delta^2}{2},$$

$$dW = \sqrt{\frac{2\pi}{\nu} \left(1 + \frac{e^2}{aK} \frac{N}{H\Theta}\right)} e^{-(1 + \frac{e^2}{aK} \frac{N}{H\Theta}) \frac{\nu \delta^2}{2}} d\delta$$

и это дает средний квадрат флуктуации заряда в объеме, содержащем нормально $\frac{\nu}{2}$ ионов каждого знака:

$$\overline{E^2} = e^2 \int_{-\infty}^{+\infty} \delta^2 W(\delta) d\delta = \frac{e^2 \nu}{1 + \frac{e^2}{aK} \frac{N}{H\Theta}}.$$

(18) К стр. 189. Потенциальная энергия закрученной нити будет:

$$A = \frac{IT}{l} \cdot \frac{\varphi^2}{2}, \text{ где } I = \frac{a^4 \pi}{2}.$$

Здесь T модуль сдвига, I момент инерции поперечного сечения, a радиус нити, l ее длина. По формуле § 8, средняя энергия: $\bar{A} = \frac{1}{2} \frac{H\Theta}{N}$, откуда

$$\varphi^2 = \frac{H\Theta}{N} \cdot \frac{2l}{Ta^4 \pi}.$$

Форму брауновских колебаний подвешенного зеркала теоретически изучали Уленбек и Гаудсмит (G. E. Uhlenbeck a. L. S. Goudsmit, Phys. Rev., 34, 145, 1929). Экспериментально Капплер (E. Kappeler, Ann. d. Phys., 11, 233, 1931) воспользовался ими для нового определения числа Авогадро.

(14) К стр. 189. Обозначения: a — радиус струны, ρ — ее плотность, g — ускорение силы тяжести. Теоретически брауновское движение струны исследовали ван Лир и Уленбек (G. A. van Lear a. G. E. Uhlenbeck, Phys. Rev., 38, 1583, 1931). Экспериментально Прижбрам наблюдал колебания цепочек бактерий, Гаудейк и Зеeman — колебания тонких проволок (A. Houdijk a. P. Zeeman, Amst. Proc., 28, 1925, № 1).

(15) К стр. 199. Во избежание повторений, в этот сборник доклад полностью не включен. Переведено лишь составленное самим Смолуховским резюме доклада, напечатанное предварительно в „Physikalische Zeitschrift“. Полностью доклад напечатан в сборнике „Vorträge über die kinetische Theorie der Materie und Elektrizität“, 1914, 87—121.

(16) К стр. 201. См. предшествующий доклад, § 8 (стр. 176).

(17) К стр. 335. Подлинным обоснованием фор-

Следовательно,

$$W(n) = \sqrt{\frac{2}{\pi m}} e^{-\frac{n^2}{2m}}.$$

Благодаря тому, что при n нечетном $W = 0$, такая вероятность приходится на интервал 2δ . Поэтому

$$W(x) dx = W(n) \frac{dx}{2\delta} = \frac{1}{2\sqrt{\pi Dt}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}} dx.$$

(19) К стр. 339. Как показали точные опыты, доска Гальтона действительно дает распределение, соответствующее формуле (1), но со значением D , значительно большим, чем $\frac{\delta^2}{2\tau}$. Это объясняется тем, что после того как шар отклонился в какую-либо сторону, он на следующем гвозде чаще отклоняется в ту же сторону, так что здесь имеется положительное вероятностное последствие по терминологии Смолуховского. См.: Зейц и Гамахер-Оденгаузен (W. Seitz u. K. Hamacher-Odenhausen, Phys. Zeitschr., **35**, 531, 1934); Гюнтер-Шульце (Günther-Schulze, Zeitschr. f. Phys., **92**, 747, 1934).

(20) К стр. 345. Имеем:

$$\begin{aligned} |\bar{\delta}| &= \sum_{n=0}^{\infty} |n - \nu| \cdot \frac{e^{-\nu} \nu^n}{n!} = e^{-\nu} \left[\sum_{n=0}^k \left(\frac{\nu^n}{n!} - \frac{\nu^{n-1}}{(n-1)!} \right) + \sum_{n=k+1}^{\infty} \left(\frac{\nu^{n-1}}{(n-1)!} - \frac{\nu^n}{n!} \right) \right] = \\ &= e^{-\nu} \cdot \frac{2\nu^k}{k!}. \end{aligned}$$

мулы (1) является так называемый закон нормального распределения теории вероятностей, который доказывается при очень общих условиях. См., например, С. Н. Бернштейн, Теория вероятностей, гл. IV, М. — Л. 1934.

(18) К стр. 338. Доказательство проводится совершенно аналогично примечанию (7); здесь мы имеем:

$$W(n) = \frac{1}{2^m} \frac{m!}{\frac{m-n}{2}! \frac{m+n}{2}!}.$$

При четном m отличается от 0 только W для четного n , при нечетном — только для нечетного. Предположим для определенности, что m четное. Тогда, применяя формулу Стирлинга, находим:

$$W(0) = \frac{1}{2^m} \frac{m!}{\left(\frac{m}{2}\right)!^2} = \sqrt{\frac{2}{\pi m}}.$$

Теперь

$$W(n) = W(0) \frac{\frac{m}{2} \left(\frac{m}{2} - 1\right) \dots \left(\frac{m}{2} - \frac{n-2}{2}\right)}{\left(\frac{m}{2} + 1\right) \left(\frac{m}{2} + 2\right) \dots \left(\frac{m}{2} + \frac{n}{2}\right)}.$$

Логарифмируем:

$$\begin{aligned} \ln W(n) &= \ln W(0) + \\ &+ \ln \frac{\left(1 - \frac{2}{m}\right) \left(1 - 2 \cdot \frac{2}{m}\right) \dots \left(1 - \frac{n-2}{2} \cdot \frac{2}{m}\right)}{\left(1 + \frac{2}{m}\right) \left(1 + 2 \cdot \frac{2}{m}\right) \dots \left(1 + \frac{n}{2} \cdot \frac{2}{m}\right)} = \\ &= \ln W(0) - \frac{4}{m} \sum_{k=1}^{\frac{n}{2}-1} k - \frac{n}{m} = \ln W(0) - \frac{n^2}{2m}. \end{aligned}$$

(21) К стр. 345. Подобно предыдущему:

$$\bar{\delta^2} = \frac{1}{v^2} \sum_{n=0}^{\infty} \left(v^2 - 2vn + n^2 \right) \frac{e^{-v} v^n}{n!} =$$

$$= e^{-v} \left[\sum_{n=0}^{\infty} \frac{v^n}{n!} + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{v^n}{n!} \left(-2 + \frac{n+1}{v} \right) \right] = \frac{1}{v},$$

так как $\sum_{n=0}^{\infty} \frac{v^n}{n!} = e^v$.

(22) К стр. 349. Подробнее см. у Смолуховского в статье „Молекулярная статистика эмульсий и ее связь с брауновским движением“, здесь, стр. 226.

(23) К стр. 349. Ср. здесь, стр. 235.

(24) К стр. 353. Абсолютную температуру, которую Смолуховский раньше обозначал буквой Θ , в этой статье он обозначает T .

(25) К стр. 355. См. статью: „Несколько примеров брауновского молекулярного движения под действием внешних сил“, здесь, стр. 205.

(26) К стр. 359. Подробнее см. здесь, стр. 287.

(27) К стр. 362. Согласно примечанию (1),

$$W(n) = \frac{1}{\sqrt{2\pi v}} e^{-\frac{v\delta^2}{2}}, \quad \text{где } n = v(1 + \delta).$$

При достаточно большом v , $W(n) \ll 1$, и формула (30) дает:

$$\Theta = \frac{1}{W(n)} = \sqrt{\frac{3\pi}{2}} \frac{v}{\sqrt{FC}} \sqrt{2\pi v} e^{\frac{v\delta^2}{2}} =$$

$$= \frac{v\pi}{FC} \sqrt{\frac{3}{v}} e^{\frac{v\delta^2}{2}}.$$

(28) К стр. 379. Удвоенное — так как здесь диффузия происходит только в одну сторону.

(29) К стр. 393. Обратное действие, т. е. увеличение сжимаемости, вызывают силы притяжения между частицами, как например, притяжение зарядов обратного знака.

(30) К стр. 393. Собственный объем растворенных частиц приводит здесь к „вырождению“ — в известном смысле аналогичному вырождению газа Ферми.

(31) К стр. 396. Знак \neq Смолуховский употребляет здесь в смысле приближенного равенства.

(32) К стр. 402. Обозначим координату частицы a через x , частицы b — через $x + \xi$, так что ξ будет координатой относительного движения. Вероятность $W(\xi)$ должна составляться как произведение вероятностей двух независимых друг от друга событий — диффузии частиц a и b :

$$W(\xi) d\xi = \int_{-\infty}^{+\infty} W(x) dx \cdot W(\xi + x) d\xi =$$

$$= \frac{d\xi}{2\pi i \sqrt{D_a D_b}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{x^2}{4D_a t}} e^{-\frac{(\xi + x)^2}{4D_b t}} dx =$$

$$= \frac{e^{-\frac{\xi^2}{4(D_a + D_b)t}}}{2\sqrt{\pi(D_a + D_b)}}.$$

Это выражение опять имеет вид формулы (1), но с коэффициентом диффузии $D_{ab} = D_a + D_b$.

(33) К стр. 403. D_i означает коэффициент диффузии слившихся i частиц, $D_{ik} = D_i + D_k$.

(34) К стр. 410. Со времен Смолуховского для выяснения кинетики химических реакций сделано

очень много. Основным моментом здесь является то, что взаимодействие между атомами или молекулами на небольших расстояниях не может быть описано при помощи классической механики: это область безраздельного господства законов квантовой механики. „Квантовая химия“ получила за последние годы широкое развитие, в частности законы валентности нашли свое полное объяснение. См., например, А. Эйкен, Курс химической физики, Москва, 1935; М. Борн, Химическая связь и квантовая механика, Харьков, 1932; В. Гейтлер, Квантовая теория и гомеоплярная химическая связь, Харьков, 1934.

(³⁵) К стр. 414. Подробнее:

$$2v \frac{\partial u}{\partial z} \int \int z \, dy \, dz = 4v \frac{\partial u}{\partial z} \int_0^R z \sqrt{R^2 - z^2} \, dz =$$

$$= 4R^3 \frac{\partial u}{\partial z} \int_0^{\pi/2} \cos^2 \varphi \sin^2 \varphi \, d\varphi = \frac{4}{3} R^3 v \frac{\partial u}{\partial z}.$$

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Ю. А. КРУТКОВ

ИССЛЕДОВАНИЯ ПО ТЕОРИИ БРАУНОВСКОГО ДВИЖЕНИЯ

Со времени классических работ Эйнштейна и Смолуховского теория брауновского движения получила развитие как со стороны математиков, так и физиков. Для математиков на первом плане стоит интегральное уравнение, обычно носящее имя Смолуховского, связанное с ним дифференциальное уравнение в частных производных — уравнение Эйнштейна-Фоккера-Планка — и связь задач, которые ставит теория брауновского движения, с исчислением вероятностей, в частности с „цепями Маркова“ и зависимыми случайными величинами вообще¹. Физики преследуют более скромную цель, для них наиболее интересно решение ряда специальных и более общих задач. В прилагаемых моих статьях дан общий метод решения „линейных задач“ теории

¹ Акад. С. Н. Бернштейн, Современное состояние теории вероятностей, ГТТИ 1933 и статьи в „Докладах Академии наук СССР“; А. Н. Колмогоров, Math. Annalen 104, 415, 1931; 108, 149, 1933 и ряд статей в заграничных и русских математических журналах; B. Hostinsky, Annales de l'Institut H. Poincaré, 3, fasc. 1.

брауновского движения и рассмотрен один пример „нелинейной задачи“.

О ДВУХ ОСНОВНЫХ ФОРМУЛАХ ТЕОРИИ БРАУНОВСКОГО ДВИЖЕНИЯ.

Поставим себе целью вывести две основные формулы теории брауновского движения элементарно, но более тщательно, чем это обычно делается¹. Вот эти две формулы:

$$\overline{X^2} = 2kT\tau, \quad (1)$$

$$\overline{\Delta^2} = \frac{2kTt}{s}. \quad (2)$$

Здесь k — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура, s — коэффициент в силе сопротивления среды, равной sv , где v — скорость, $\overline{X^2}$ обозначает средний квадрат импульса, сообщенного частице беспорядочными ударами молекул окружающей среды за время τ ; $\overline{\Delta^2}$ есть средний квадрат смещения частицы за время t ; под импульсом и смещением подразумеваются таковые, взятые для некоторого направления. Как известно, формулы эти

¹ См. P. Langevin, C. R. Paris, 146, 1908, 530. — G. L. de Haas-Lorentz. Die Brownsche, Bewegung, Braunschweig 1913. — H. A. Lorentz, Les théories statistiques en thermodynamique, Leipzig, 1916, p. 97 (русский перевод ОНТИ 1935, 101). Относительно нашей формулы (17): L. S. Ornstein, Proc. Amsterdam 21, 1917, 96; ZS. f. Phys., 41, 1927, p. 848.

справедливы и в более общем смысле — для любой обобщенной координаты q и соответствующего ей обобщенного импульса, если q удовлетворяет уравнению типа § 1 (4).

§ 1. Обозначим s , деленное на массу частицы, через λ и силу, происходящую от ударов окружающих молекул и остающуюся за выделением силы сопротивления — sv , деленную на массу частицы, через F :

$$\lambda = \frac{s}{m}, \quad F = \frac{\text{сила}}{m}. \quad (3)$$

Уравнение движения частицы для некоторого направления гласит

$$\dot{v} = -\lambda v + F. \quad (4)$$

Для v имеем

$$v = v_0 e^{-\lambda t} + e^{-\lambda t} \int_0^t e^{\lambda \theta} F(\theta) d\theta; \quad (5)$$

здесь v_0 значение скорости v в начальный момент $t = 0$.

Разбиваем промежуток $(0, t)$ на n промежутков длины τ . Пользуясь теоремой о среднем значении, можем переписать интеграл так:

$$\int_0^t = \sum_{r=0}^{n-1} F(\xi_r) \int_{r\tau}^{(r+1)\tau} e^{\lambda \theta} d\theta. \quad (6)$$

Здесь

$$r\tau \leq \xi_r \leq (r+1)\tau. \quad (7)$$

Обозначим $F(\xi_r)$ через F_r ; выполняя интегрирование, получаем

$$v = v_0 e^{-\lambda t} + e^{-\lambda t} \sum_{r=0}^{n-1} F_r \frac{e^{(r+1)\lambda\tau} - e^{r\lambda\tau}}{\lambda} \quad (8)$$

или

$$v = v_0 e^{-\lambda t} + e^{-\lambda t} (e^{\lambda\tau} - 1) \sum_{r=0}^{n-1} F_r \frac{e^{r\lambda\tau}}{\lambda}. \quad (8')$$

Образую теперь v^2 и берем среднее от него для большого числа частиц. Обозначая среднее чертой над буквами, имеем

$$\overline{v_0 F_r} = 0, \quad \overline{F_r F_s} = 0, \quad (9)$$

$$\overline{v^2} = \overline{v_0^2}, \quad (10)$$

$$\overline{F_r^2} = \overline{F^2}. \quad (11)$$

(9) следует из независимости величин v_0 , F_r , F_s друг от друга, (10) следует из стационарности для большого числа частиц, (11) — наиболее естественное предположение. Таким образом получаем

$$\overline{v^2} = \overline{v^2} e^{-2\lambda t} + \frac{1}{\lambda^2} e^{-2\lambda t} (e^{\lambda\tau} - 1)^2 \overline{F^2} \sum_{r=0}^{n-1} e^{2r\lambda\tau}. \quad (12)$$

Пологая $n\tau = t$, окончательно имеем точную формулу для $\overline{F^2}$:

$$\overline{F^2} = \overline{v^2} \lambda^2 \frac{e^{2\lambda\tau} - 1}{(e^{\lambda\tau} - 1)^2} = \overline{v^2} \lambda^2 \frac{e^{\lambda\tau} + 1}{e^{\lambda\tau} - 1}. \quad (I)$$

Если мы через X обозначим импульс за время τ , то очевидно можем положить (см. 3):

$$\overline{X^2} = \tau^2 \overline{F^2} m^2 \quad (13)$$

и соответственно

$$\overline{X^2} = m^2 \overline{v^2} \lambda^2 \tau^2 \frac{e^{2\lambda\tau} - 1}{(e^{\lambda\tau} - 1)^2} = m^2 \overline{v^2} \lambda^2 \tau^2 \frac{e^{\lambda\tau} + 1}{e^{\lambda\tau} - 1}. \quad (I')$$

Чтобы получить обычную формулу Эйнштейна, полагаем

$$\lambda\tau \ll 1 \quad (14)$$

(легко видеть, что $\lambda\tau$ имеет размерность нуля). Тогда получаем:

$$\overline{X^2} = 2m^2 \overline{v^2} \lambda\tau = 2m\overline{v^2} s\tau. \quad (I'')$$

Подставляя $m\overline{v^2} = kT$, получаем (1).

Таким образом формула Эйнштейна получается из точной формулы (I') в предположении (14).

§ 2. Переходим к выводу выражения (2) для квадрата смещения.

Из (5) имеем

$$x - x_0 = \frac{v_0}{\lambda} (1 - e^{-\lambda t}) + \int_0^t d\eta e^{-\lambda\eta} \int_0^\eta d\theta e^{\lambda\theta} F(\theta). \quad (15)$$

Изменим справа порядок интегрирования. Тогда получим

$$x - x_0 = \frac{v_0}{\lambda} (1 - e^{-\lambda t}) + \int_0^t d\theta e^{\lambda\theta} F(\theta) \int_\theta^t d\eta e^{-\lambda\eta} \quad (15')$$

и, выполнив интегрирование по η :

$$x - x_0 = \frac{v_0}{\lambda} (1 - e^{-\lambda t}) + \frac{1}{\lambda} \int_0^t d\theta e^{\lambda \theta} F(\theta) (e^{-\lambda \theta} - e^{-\lambda t}) \quad (15'')$$

или

$$x - x_0 = \frac{v_0}{\lambda} (1 - e^{-\lambda t}) + \frac{1}{\lambda} \int_0^t F(\theta) d\theta - \frac{e^{-\lambda t}}{\lambda} \int_0^t e^{\lambda \theta} F(\theta) d\theta. \quad (15''')$$

И наконец

$$x - x_0 = \frac{v_0}{\lambda} (1 - e^{-\lambda t}) + \frac{\tau}{\lambda} \sum_{r=0}^{n-1} F_r - \frac{e^{-\lambda t}}{\lambda^2} (e^{\lambda \tau} - 1) \sum_{r=0}^{n-1} F_r e^{r\lambda \tau}. \quad (15''')$$

Образуем $(x - x_0)^2$ и берем среднее по большому числу частиц. Пользуясь (9), (10), (11) и (I), получаем:

$$\overline{(x - x_0)^2} = \frac{\bar{v}^2}{\lambda^2} (1 - e^{-\lambda t})^2 + \bar{v}^2 \lambda^2 \frac{e^{2\lambda \tau} - 1}{(e^{\lambda \tau} - 1)^2} \left[\frac{\tau t}{\lambda^2} + \frac{e^{-2\lambda t}}{\lambda^4} \frac{(e^{\lambda \tau} - 1)^2}{e^{2\lambda \tau} - 1} (e^{2\lambda t} - 1) - \right. \\ \left. - 2 \frac{\tau}{\lambda^3} e^{-\lambda \tau} (e^{\lambda \tau} - 1) \frac{e^{\lambda t}}{e^{\lambda \tau} - 1} \right] \quad (16)$$

или после простых преобразований окончательно:

$$\overline{\Delta^2} = \overline{(x - x_0)^2} = \frac{e^{2\lambda \tau} - 1}{(e^{\lambda \tau} - 1)^2} \bar{v}^2 \tau t + \frac{2\bar{v}^2}{\lambda} (1 - e^{-\lambda t}) \left(\frac{1}{\lambda} - \tau \frac{e^{2\lambda \tau} - 1}{(e^{\lambda \tau} - 1)^2} \right). \quad (II)$$

(16) есть точная формула для среднего квадрата смещения.

Введем теперь снова предположение, что $\lambda \tau \ll 1$. Тогда после простых преобразований получаем

$$\overline{\Delta^2} = \overline{(x - x_0)^2} = \frac{2\bar{v}^2}{\lambda} \left[t - \frac{1 - e^{-\lambda t}}{\lambda} \right] + \frac{2\bar{v}^2}{\lambda} [\lambda \tau t + 2\tau (1 - e^{-\lambda t})].$$

Последним членом можно пренебречь. Действительно, обычно мы имеем λ большое, а по предположению $\lambda \tau \ll 1$, следовательно, τ весьма мало. Отбрасывая последний член, получаем

$$\overline{\Delta^2} = \overline{(x - x_0)^2} = \frac{2\bar{v}^2}{\lambda} \left[t - \frac{1 - e^{-\lambda t}}{\lambda} \right]. \quad (17)$$

Рассмотрим теперь два крайних случая. Положим сперва, что $\lambda t \gg 1$.

Тогда имеем

$$\overline{\Delta^2} = \frac{2\bar{v}^2}{\lambda} \left(t - \frac{1}{\lambda} \right).$$

и для λ достаточно большого получаем формулу Эйнштейна

$$\overline{\Delta^2} = \overline{(x - x_0)^2} = \frac{2\bar{v}^2}{\lambda} t = \frac{2m\bar{v}^2}{s} t = \frac{2kTt}{s}. \quad (18)$$

Положим, с другой стороны, что λt мало. Тогда получим

$$\bar{\Delta}^2 = \frac{2v^2}{\lambda} \left[t - \frac{\lambda t - \frac{1}{2} \lambda^2 t^2}{\lambda} \right] = \bar{v}^2 t^2. \quad (19)$$

Это есть вполне разумный результат, так как смещение за малый промежуток времени определяется начальным значением скорости v_0 :

$$\Delta = v_0 t, \quad \Delta^2 = v_0^2 t^2, \quad \bar{\Delta}^2 = \bar{v}_0^2 t^2 = \bar{v}^2 t^2.$$

Еще раз подчеркнем, что выражения (I) и (II) в предположениях (9), (10), (11) выражения точные.

БРАУНОВСКОЕ ДВИЖЕНИЕ ВИБРАТОРА.

Цель этой статьи — рассмотрение брауновского движения системы с одной степенью свободы, повинующейся дифференциальному уравнению:

$$a\ddot{q} + b\dot{q} + cq = Q(t) + P(t), \quad (I)$$

где a , b , c — положительные постоянные, $Q(t)$ — задачная обобщенная сила — функция времени (мы будем далее называть ее „систематической“ силой) и $P(t)$ — „случайная“ обобщенная сила, производящая брауновское движение. Для наглядности, мы в дальнейшем будем говорить о q как о линейной координате x и о \dot{q} как о линейной скорости v . Ясно, однако, что все дальнейшее будет относиться к общему уравнению (I). „Систематическую“ силу $Q(t)$ мы сперва возьмем в виде гармонической

функции времени, что представляет наибольший интерес, но далее избавимся от этого ограничения. Таким образом нашему рассмотрению подлежит уравнение, которое мы напомним в следующем виде:

$$\ddot{x} + 2h\dot{x} + n^2x = De^{ikt} + F(t). \quad (I^*)$$

Наше рассмотрение будет охватывать одновременно как случай колебательного, так и аperiodического движения.

Область применения наших результатов довольно широка. В качестве примеров укажем на такие различные вопросы, как вопрос об естественной границе наблюдения силы тока ¹ и вопрос о боковой качке корабля на волнении. ²

Не представляет труда перейти от рассматриваемой нами одномерной задачи к многомерной, однако уже в нашем случае выкладки достаточно громоздки, почему мы и ограничиваемся рассмотрением этой простейшей одномерной „линейной задачи теории брауновского движения“ ³. Для §§ 5

¹ См. F. Zernike, *ZS. f. Phys.*, 40, 628, 1927; L. S. Ornstein, *ZS. f. Phys.*, 41, 848, 1927.

² Ю. А. Крутков. Доклады Академии наук СССР, II, 158, 1934.

³ См. Ю. А. Крутков, Доклады Академии наук СССР I, 479, 1934; III, 215, 1934. Перечислю здесь еще другие свои статьи и заметки о брауновском движении: Известия Академии наук СССР, стр. 1419, 1933; *Phys. ZS. d. Sowjetunion*, 5, 287, 1934; Доклады Академии наук СССР, I, 393, 1934; III, 87, 153, 1934. Многие из результатов этой статьи даны там без подробных доказательств.

и 6 я пользовался помощью С. Умарова, аспиранта Академии наук СССР, а также И. И. Гребенщикова, аспиранта Ленинградского университета. Считаю приятным долгом выразить им здесь свою благодарность.

Некоторые из наших результатов были в последнее время получены Орнштейном и ван-Вейком¹, но совершенно другим методом, почему мы и считаем не излишним их вторичное опубликование.

§ 1. ОСНОВНОЕ ИНТЕГРАЛЬНОЕ УРАВНЕНИЕ

Заменим (I*) системой уравнений

$$\left. \begin{aligned} \dot{v} + 2hv + n^2x &= De^{ikt} + F(t), \\ x &= v. \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

Рассмотрим изменения v и x за малый промежуток времени τ . Очевидно, имеем, согласно (1):

$$\left. \begin{aligned} \Delta v &= -2h\tau v - n^2x\tau + De^{ikt}\tau + F(t)\tau, \\ \Delta x &= v\tau. \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

Отбросим пока „случайную силу“ $F(t)$, тогда получим:

$$\left. \begin{aligned} \Delta_1 v &= -2h\tau v - n^2x\tau + De^{ikt}\tau, \\ \Delta_1 x &= v\tau. \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

¹ L. S. Ornstein and W. R. van Wijk, Physica I, 235, 1934.

М. А. Леонтович (Москва) также владеет, как он любезно сообщил нам, многими из наших результатов.

Пусть $f(v, x, t) dv dx$ — вероятность системе во время t иметь скорость v и координату x в соответствующих промежутках $(v, v + dv)$ и $(x, x + dx)$. Выразим $f(v, x, t + \tau)$ через значения f во время t .

Отбрасывая сперва $F(t)$, вычислим изменение f от „систематических сил“. Дабы скорость v' и координата x' , относящиеся к моменту t , в момент $t + \tau$ попали в промежутки $(v, v + dv)$ и $(x, x + dx)$, должны быть выполнены неравенства

$$\left. \begin{aligned} v &\leq v' + \Delta_1 v' \leq v + dv, \\ x &\leq x' + \Delta_1 x' \leq x + dx, \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

или, согласно (3), неравенства:

$$\left. \begin{aligned} v &\leq v' - 2hv'\tau - n^2x'\tau + De^{ikt}\tau \leq v + dv, \\ x &\leq x' + v'\tau \leq x + dx. \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

Отсюда получаем, сохраняя только линейные в τ члены:

$$\left. \begin{aligned} v(1 + 2h\tau) + n^2x\tau - De^{ikt}\tau &\leq v' \leq v(1 + 2h\tau) + \\ &+ n^2x\tau - De^{ikt}\tau + dv, \\ x - v\tau &\leq x' \leq x - v\tau + dx. \end{aligned} \right\} \quad (5')$$

Итак:

$$f(v', x', t) dv' dx' = f[v(1 + 2h\tau) + n^2x\tau - De^{ikt}\tau, x - v\tau, t] (1 + 2h\tau) dv dx. \quad (6)$$

Это выражение давало бы значение

$$f(v, x, t + \tau) dv dx,$$

если бы не было „случайных сил“ $F(t)$.

С другой стороны, все частицы промежутка $(v, v + dv; x, x + dx)$ за время τ уйдут из него. Составим разность:

$$f(v', x', t) dv' dx' - f(v, x, t) dv dx. \quad (7)$$

Остается еще учесть действие „случайных сил“. Пусть $\psi(\eta, \tau) d\eta$ — вероятность, что скорость системы под действием „сил“ $F(t)$ за время τ изменится на величину, лежащую в промежутке $(\eta, \eta + d\eta)$. Тогда, очевидно, все системы, для которых во время t скорость v' лежит в промежутке

$$v \leq v' + \eta \leq v + dv, \quad (8)$$

попадут в промежуток $(v, v + dv)$. Чтобы их x' попало в $(x, x + dx)$ должно быть

$$x \leq x' + \frac{1}{2} \frac{\eta}{\tau} \tau^2 \leq x + dx; \quad (8')$$

действительно, среднее ускорение равно η/τ , скорость равна v' , следовательно смещение равно $v\tau + \frac{1}{2} \frac{\eta}{\tau} \tau^2$; но часть смещения $v'\tau$ уже принята

во внимание в (7); остается смещение $\frac{1}{2} \frac{\eta}{\tau} \tau^2$.

При заданном η искомая величина равна

$$f\left(v - \eta, x - \frac{1}{2} \eta \tau, t\right) \psi(\eta, \tau) dv' dx' d\eta \quad (9)$$

или, вводя $\eta = v - v'$, равна

$$f\left[v', x - \frac{1}{2} (v - v') \tau, t\right] \psi(v - v', \tau) dv' dx dv.$$

Интегрируя по v' от $-\infty$ до $+\infty$, получим все, что нужно добавить к (7). Таким образом, сокращая на $dv dx$, получим окончательно:

$$\begin{aligned} f(v, x, t + \tau) = & \\ = f[v(1 + 2h\tau) + n^2 x \tau - De^{ht} \tau, x - v\tau, t] (1 + 2h\tau) - & \\ - f(v, x, t) + \int_{-\infty}^{+\infty} f\left[v', x - \frac{1}{2} (v - v') \tau, t\right] \psi(v - & \\ - v', \tau) dv'. & \end{aligned} \quad (10)$$

(10) и есть основное уравнение для определения $f(v, x, t)$.

§ 2. РЕШЕНИЕ УРАВНЕНИЯ (10).

Пусть λ и μ — чисто мнимые величины. Вводим величины

$$\Phi(\lambda, \mu, t) = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\lambda v - \mu x} f(v, x, t) dv dx, \quad (11)$$

$$\varphi(\lambda, \tau) = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\lambda \eta} \psi(\eta, \tau) d\eta. \quad (12)$$

Если мы (10) умножим на $e^{-\lambda v - \mu x} dv dx$ и проинтегрируем от $-\infty$ до $+\infty$, то слева получим $\Phi(\lambda, \mu, t + \tau)$; второй член справа даст $\Phi(\lambda, \mu, t)$, остается рассмотреть первый и последний члены справа. В первом члене возвращаемся к перемене

ным v', x' , тогда, согласно (5), получим, замечая еще, что $dv' = dv(1 + 2h\tau)$:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\lambda[v'(1-2h\tau) - n^2 x'^2 + De^{ikt}\tau] - \mu[x' + v'\tau]} f(v', x', t) dv' dx',$$

что, как легко видеть, равно

$$\Phi[\lambda(1 - 2h\tau) + \mu\tau, \mu - \lambda n^2\tau, t] e^{-\lambda De^{ikt}\tau}.$$

В последнем члене справа полагаем

$$v - v' = \eta, \quad x - \frac{v - v'}{2}\tau = y, \quad v = v'$$

и получаем, так как $v = v' + \eta$, $x = y + \frac{v - v'}{2}\tau$:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\lambda(v' + \eta) - \mu(y + \frac{\eta}{2}\tau)} f(v', y, t) \psi(\eta, \tau) dv' dy d\eta,$$

что, очевидно, равно $\Phi(\lambda, \mu, t) \varphi\left(\lambda + \frac{\mu\tau}{2}, \tau\right)$.

Окончательно имеем:

$$\begin{aligned} \Phi(\lambda, \mu, t + \tau) &= \\ &= \Phi[\lambda(1 - 2h\tau) + \mu\tau, \mu - \lambda n^2\tau, t] e^{-\lambda De^{ikt}\tau} - \\ &- \Phi(\lambda, \mu, t) + \Phi(\lambda, \mu, t) \varphi\left(\lambda + \frac{\mu\tau}{2}, \tau\right). \end{aligned} \quad (13)$$

Разлагая в ряд по степеням τ и ограничиваясь линейными членами, получаем:

$$\begin{aligned} \Phi + \frac{\partial \Phi}{\partial t} \tau &= \Phi + \frac{\partial \Phi}{\partial \lambda} [-2h\lambda + \mu] \tau - \frac{\partial \Phi}{\partial \mu} \lambda n^2 \tau - \\ &- \Phi \lambda D e^{ikt} \tau - \Phi + \Phi \varphi(\lambda, 0) + \\ &+ \Phi \frac{\partial \varphi(\lambda, 0)}{\partial \lambda} \frac{\mu\tau}{2} + \Phi \left(\frac{\partial \varphi(\lambda, \tau)}{\partial \tau} \right)_{\tau=0} \tau \end{aligned} \quad (13')$$

или, после сокращений

$$\frac{\partial \Phi}{\partial t} + (2h\lambda - \mu) \frac{\partial \Phi}{\partial \lambda} + n^2 \lambda \frac{\partial \Phi}{\partial \mu} = -\lambda D e^{ikt} \Phi + \Gamma,$$

где

$$\Gamma = \frac{\Phi \varphi(\lambda, 0) - \Phi}{\tau} + \Phi \left[\frac{\partial \varphi(\lambda, 0)}{\partial \lambda} \frac{\mu}{2} + \left(\frac{\partial \varphi(\lambda, \tau)}{\partial \tau} \right)_{\tau=0} \right];$$

но

$$\varphi(\lambda, \tau) = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\lambda \eta} \psi(\eta, \tau) d\eta;$$

для $\tau = 0$, ψ имеет существенно особый характер, обращаясь в нуль всюду кроме точки $\eta = 0$, в которой ψ обращается в бесконечность, но так, что соблюдается условие

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \psi d\eta = 1; \quad (14)$$

иначе говоря

$$\psi(\eta, 0) = \delta(\eta), \quad (15)$$

где $\delta(\eta)$ — известная несобственная функция. Таким образом

$$\varphi(\lambda, 0) = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\lambda \eta} \delta(\eta) d\eta = (e^{-\lambda \eta})_{\eta=0} = 1, \quad (16)$$

и первые два члена в Γ сокращаются. Далее

$$\frac{\partial \varphi}{\partial \lambda} = - \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\lambda \eta} \eta \psi(\eta, \tau) d\eta, \quad (17)$$

что для $\tau = 0$ дает, $(e^{-\lambda \eta})_{\eta=0} = 0$. Наконец, обозначаем $(\partial\varphi/\partial\tau)_{\tau=0}$ через $\chi(\lambda)$:

$$\left(\frac{\partial\varphi(\lambda, \tau)}{\partial\tau}\right)_{\tau=0} = \chi(\lambda). \quad (18)$$

Итак, имеем

$$\frac{\partial\Phi}{\partial t} + (2h\lambda - \mu) \frac{\partial\Phi}{\partial\lambda} + n^2\lambda \frac{\partial\Phi}{\partial\mu} = [\chi(\lambda) - \lambda De^{ikt}] \Phi. \quad (19)$$

Таким образом (10) сведено к линейному дифференциальному уравнению в частных производных первого порядка, интегрирование которого не представляет труда.

Эквивалентная система для него напишется так:

$$dt = \frac{d\lambda}{2h\lambda - \mu} = \frac{d\mu}{n^2\lambda} = \frac{dz}{\chi(\lambda) - \lambda De^{ikt}}, \quad (20)$$

где $z = \ln \Phi$.

§ 3. РЕШЕНИЕ УРАВНЕНИЯ (10). (ПРОДОЛЖЕНИЕ).¹

Перепишем (20) так:

$$\left. \begin{aligned} \frac{d\lambda}{dt} &= 2h\lambda - \mu, \\ \frac{d\mu}{dt} &= n^2\lambda, \end{aligned} \right\} \quad (20')$$

$$\frac{dz}{dt} = \chi(\lambda) - \lambda De^{ikt}. \quad (20'')$$

¹ См. Дополнение I в конце статьи.

Определив λ и μ как функции t из (20'), мы затем найдем z простой квадратурой.

Полагая

$$\lambda = \Lambda e^{\alpha t}, \quad \mu = M e^{\alpha t},$$

находим после простых выкладок:

$$\left. \begin{aligned} \lambda &= e^{ht} [A e^{\alpha t} + B e^{-\alpha t}], \\ \mu &= e^{ht} [A(h - \alpha) e^{\alpha t} + B(h + \alpha) e^{-\alpha t}], \end{aligned} \right\} \quad (21)$$

где A и B — постоянные произвольные и

$$\alpha = \sqrt{h^2 - n^2}, \quad (22)$$

т. е. для колебательного движения величина чисто мнимая. Разрешая (21) относительно A и B , получаем:

$$\left. \begin{aligned} A &= \frac{\lambda(h + \alpha) - \mu}{2\alpha} e^{-(h+\alpha)t}, \\ B &= -\frac{\lambda(h - \alpha) - \mu}{2\alpha} e^{-(h-\alpha)t}. \end{aligned} \right\} \quad (23)$$

Подставляя λ из (21) в (20''), найдем:

$$z = \int [\chi(\lambda(t)) - \lambda De^{ikt}(t)] dt + \text{const.} \quad (24)$$

Чтобы выполнить эту квадратуру, нам нужно знать функцию $\chi(\lambda)$. Положим:

$$\chi(\lambda) = \frac{h}{a} \lambda^2, \quad (25)$$

где a — новая постоянная. Основания для этого выбора будут даны ниже (§ 4).

Итак имеем:

$$z = - \int \left[\frac{h}{a} \lambda^2 - D e^{ikt} \lambda \right] dt + \text{const},$$

где вместо λ нужно подставить его значение (21). Нам выгодно взять значение интеграла, обращающееся в нуль для $t=0$, пределы интеграла будут 0 и t . Мы получаем

$$\begin{aligned} z - \text{const} = & \frac{h}{a} \left\{ A^2 \frac{e^{2(h+\alpha)t} - 1}{2(h+\alpha)} + B^2 \frac{e^{2(h-\alpha)t} - 1}{2(h-\alpha)} + \right. \\ & \left. + 2AB \frac{e^{2ht} - 1}{2h} \right\} - \\ & - DA \frac{e^{(h+\alpha+ik)t} - 1}{h+\alpha+ik} - DB \frac{e^{(h-\alpha+ik)t} - 1}{h-\alpha+ik}. \end{aligned}$$

Подставляя сюда значения A и B из (23), получаем окончательно:

$$\begin{aligned} z - \text{const} = & \frac{h}{a} \left\{ \frac{[\lambda(h+\alpha) - \mu]^2}{4\alpha^2 \cdot 2(h+\alpha)} (1 - e^{-2(h+\alpha)t}) + \right. \\ & + \frac{[\lambda(h-\alpha) - \mu]^2}{4\alpha^2 \cdot 2(h-\alpha)} (1 - e^{-2(h-\alpha)t}) - \\ & - 2 \frac{[\lambda(h+\alpha) - \mu][\lambda(h-\alpha) - \mu]}{4\alpha^2 \cdot 2h} (1 - e^{-2ht}) \left. \right\} - \\ & - D \frac{\lambda(h+\alpha) - \mu}{2\alpha(h+\alpha+ik)} (e^{ikt} - e^{-(h+\alpha)t}) + \\ & + D \frac{\lambda(h-\alpha) - \mu}{2\alpha(h-\alpha+ik)} (e^{ikt} - e^{-(h-\alpha)t}). \quad (26) \end{aligned}$$

Теперь можем написать решение уравнения (19):

$$\begin{aligned} z = \Omega + F \left[\frac{\lambda(h+\alpha) - \mu}{2\alpha} e^{-(h+\alpha)t} - \right. \\ \left. - \frac{\lambda(h-\alpha) - \mu}{2\alpha} e^{-(h-\alpha)t} \right], \quad (27) \end{aligned}$$

где Ω обозначает правую часть (26) и F — знак произвольной функции. Таким образом $\Phi(\lambda, \mu, t)$ найдено:

$$\Phi = e^z. \quad (27')$$

Чтобы найти $f(v, x, t)$, замечаем, что

$$\Phi(\lambda, \mu, t) = \int_{-\infty}^{+\infty} \int e^{-\lambda v - \mu x} f(v, x, t) dv dx,$$

а потому на основании теоремы об обращении интеграла Фурье имеем:

$$f(v, x, t) = \frac{1}{(2\pi i)^2} \int \int e^{\lambda v + \mu x} \Phi(\lambda, \mu, t) d\lambda d\mu, \quad (28)$$

причем пределы интегрирования по λ и μ суть $-i\infty$ и $+i\infty$. Таким образом имеем:

$$f(v, x, t) = \frac{1}{(2\pi i)^2} \int \int e^{z + \lambda v + \mu x} d\lambda d\mu, \quad (28')$$

где вместо z нужно подставить его выражение (27).

§ 4. ПРЕДЕЛЬНЫЙ СЛУЧАЙ $t \rightarrow \infty$.

Введем в рассмотрение две новых функции:

$$\left. \begin{aligned} f_1(v, t) &= \int_{-\infty}^{+\infty} f(v, x, t) dx, \\ f_2(x, t) &= \int_{-\infty}^{+\infty} f(v, x, t) dv; \end{aligned} \right\} \quad (29)$$

первая из них, очевидно, плотность вероятности для скоростей, причем координатами мы не интересуемся, вторая соответственно плотность вероятности для координат.

f_1 и f_2 легко получить из выражения (28) для f . Действительно, как v , так и x входят в (28) только как множители при λ и μ в показателе. Поэтому интегрирование по v (или по x) даст

$$\frac{1}{2\pi i} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{\lambda v} dv \quad \text{или} \quad \frac{1}{2\pi i} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{\mu x} dx,$$

что равно $\frac{1}{i} \delta\left(\frac{\lambda}{i}\right)$ или $\frac{1}{i} \delta\left(\frac{\mu}{i}\right)$. Таким образом мы перейдем от f к f_1 или f_2 , если прибавим в (28') под интегралом множители $\frac{1}{i} \delta\left(\frac{\mu}{i}\right)$ или $\frac{1}{i} \delta\left(\frac{\lambda}{i}\right)$; иначе говоря, в первом случае нужно положить в (28') $\mu = 0$ и оставить только интегрирование по λ , во втором случае положить $\lambda = 0$ и интегрировать только по μ .

Рассмотрим сперва предельное распределение скоростей ($\mu = 0$), т. е. то распределение, которое получится, если счесть свободные колебания системы затухшими, отбрасывая все члены, содержащие множитель e^{-ht} . В этом случае легко получаем:

$$\Omega_1 = \frac{h\lambda^2}{a} \left\{ \frac{h + a + h - a}{8a^2} - \frac{h^2 - a^2}{4a^2 h} \right\} - \frac{Dike^{ikt}}{n^2 - k^2 + 2ikh} \lambda$$

или

$$\Omega_1 = \frac{\lambda^2}{4a} - \frac{De^{ikt}ikh}{n^2 - k^2 + 2ikh}. \quad (30)$$

Таким образом

$$z = \Omega_1 + F(0, 0),$$

но

$$F(0, 0) = 0. \quad (31)$$

Действительно,

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f_1(v, t) dv = 1,$$

интегрирование по v равносильно $\lambda = 0$:

$$1 = e^{F(0, 0)}.$$

Итак

$$f_1(v, \infty) =$$

$$= \frac{1}{2\pi i} \int \exp \left[\frac{\lambda^2}{4a} + \lambda \left(v - \frac{Dike^{ikt}}{n^2 - k^2 + 2ikh} \right) \right] d\lambda,$$

где $\exp x$, как обычно, обозначает e^x .

Замечая, что $\lambda = i\mu$ — величина чисто мнимая, получаем:

$$f_1(v, \infty) = \sqrt{\frac{a}{\pi}} \exp \left\{ -a \left(v - \frac{Dike^{ikt}}{n^2 - k^2 + 2ikh} \right)^2 \right\}. \quad (32)$$

Мы получили разумный результат: максвеллово распределение для скорости $v - v_1$, где

$$v_1 = \frac{Dike^{ikt}}{n^2 - k^2 + 2ikh};$$

но v_1 , как легко видеть, скорость вынужденных силой De^{ikt} колебаний. Следовательно, $v - v_1$ избыток скорости над этой „систематической“ скоростью, и для него имеем равновесное максвеллово распределение. Одновременно мы обосновали наш выбор функции $\chi(\lambda)$.

Рассмотрим теперь предельный вид $f_2(x, t)$. Здесь мы имеем:

$$\begin{aligned} \Omega_2 &= \frac{\mu^2}{4a(h^2 - \alpha^2)} - \frac{De^{ikt} \mu}{n^2 - k^2 + 2ikh} = \\ &= \frac{\mu^2}{4an^2} - \frac{De^{ikt} \mu}{n^2 - k^2 + 2ikh}; \end{aligned}$$

отсюда, поступая совершенно так же, как раньше, получаем:

$$f_2(x, \infty) = n \sqrt{\frac{a}{\pi}} \exp \left\{ -an^2 \left(x - \frac{De^{ikt}}{n^2 - k^2 + 2ikh} \right)^2 \right\}. \quad (33)$$

Но

$$x_1 = \frac{De^{4kt}}{n^2 - k^2 + 2ikh}$$

смещение при вынужденном колебании. Следовательно, для избытка координаты $x - x_1$ имеем больцманново распределение

$$f_2(x, \infty) = n \sqrt{\frac{a}{\pi}} e^{-an^2(x-x_1)^2}. \quad (33')$$

Для брауновского движения постоянная a связана с температурой:

$$a = \frac{Nm}{2RT}, \quad (34)$$

где m — масса частицы, R — абсолютная газовая постоянная, N — число Авогадро, T — абсолютная температура.

§ 5. ВЫРАЖЕНИЕ $f(v, x, t)$ ЧЕРЕЗ НАЧАЛЬНОЕ $f(v, x, 0)$.

Пусть для $t = 0$

$$f(v, x, 0) = G(v, x). \quad (35)$$

Для $t = 0$ $\Omega = 0$ и следовательно

$$z_0 = F \left[\frac{\lambda(h+\alpha) - \mu}{2\alpha}, -\frac{\lambda(h-\alpha) - \mu}{2\alpha} \right]$$

и

$$\Phi(\lambda, \mu, 0) = e^{z_0} \exp F \left[\frac{\lambda(h+\alpha) - \mu}{2\alpha}, -\frac{\lambda(h-\alpha) - \mu}{2\alpha} \right].$$

С другой стороны,

$$\Phi(\lambda, \mu, 0) = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\lambda v - \mu x} G(v, x) dv dx.$$

Пусть

$$\frac{\lambda(h+\alpha) - \mu}{2\alpha} = p, \quad -\frac{\lambda(h-\alpha) - \mu}{2\alpha} = q, \quad (36)$$

тогда

$$\lambda = p + q, \quad \mu = (h - \alpha)p + (h + \alpha)q, \quad (36')$$

и мы можем написать

$$\exp F(p, q) = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp[-p\{v + (h - \alpha)x\} - q\{v + (h + \alpha)x\}] G(v, x) dv dx,$$

следовательно,

$$\begin{aligned} & \exp F[pe^{-(h+\alpha)t}, qe^{-(h-\alpha)t}] = \\ & = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp[-pe^{-(h+\alpha)t}\{v + (h - \alpha)x\} - \\ & - qe^{-(h-\alpha)t}\{v + (h + \alpha)x\}] G(v, x) dv dx, \end{aligned} \quad (37)$$

и мы имеем, вводя вместо p и q величины λ и μ :

$$\begin{aligned} & \exp F[pe^{-(h+\alpha)t}, qe^{-(h-\alpha)t}] = \\ & = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left[-\frac{\lambda(h+\alpha) - \mu}{2\alpha} e^{-(h+\alpha)t}\{v + \right. \\ & \left. + (h - \alpha)x\} + \frac{\lambda(h-\alpha) - \mu}{2\alpha} e^{-(h-\alpha)t}\{v + \right. \\ & \left. + (h + \alpha)x\}\right] G(v, x) dv dx. \end{aligned} \quad (37')$$

Подставляя это выражение в (28'), приняв во внимание (27), получаем:

$$\begin{aligned} f(v, x, t) = & \frac{1}{(2\pi i)^2} \int \int \int \int \exp\left[\Omega + \lambda v + \mu x - \right. \\ & - \frac{\lambda(h+\alpha) - \mu}{2\alpha} e^{-(h+\alpha)t}\{w + (h - \alpha)y\} + \\ & + \frac{\lambda(h-\alpha) - \mu}{2\alpha} e^{-(h-\alpha)t}\{w + \\ & \left. + (h + \alpha)y\}\right] G(w, y) d\lambda d\mu dw dy, \end{aligned} \quad (38)$$

где по λ и μ интегрируется от $-i\infty$ до $+i\infty$, а по w и y от $-\infty$ до $+\infty$.

Интегрирование по λ и μ можно выполнить, так как показатель квадратичная функция этих переменных; вводя для этого показателя знак $[]$, имеем:

$$[] = \mathfrak{A}\lambda^2 + \mathfrak{B}\mu^2 + \mathfrak{C}\lambda\mu + \mathfrak{D}\lambda + \mathfrak{E}\mu,$$

где \mathfrak{A} , \mathfrak{B} , \mathfrak{C} , \mathfrak{D} , \mathfrak{E} имеют следующие значения (см. 26):

$$\left. \begin{aligned} \mathfrak{A} = & \frac{h}{8\alpha a^2} \left[(h + \alpha)(1 - e^{-2(h+\alpha)t}) + \right. \\ & \left. + (h - \alpha)(1 - e^{-2(h-\alpha)t}) - \right. \\ & \left. - \frac{2(h^2 - \alpha^2)}{h} (1 - e^{-2ht}) \right]; \end{aligned} \right\} \quad (39)$$

$$\left. \begin{aligned} \mathfrak{B} &= \frac{h}{8a\alpha^2} \left[\frac{1 - e^{-2(h+\alpha)t}}{h+\alpha} + \frac{1 - e^{-2(h-\alpha)t}}{h-\alpha} - \frac{2(1 - e^{-2ht})}{h} \right]; \\ \mathfrak{C} &= \frac{h}{4a\alpha^2} \left[- (1 - e^{-2(h+\alpha)t}) - \right. \\ &\quad \left. - (\Gamma - e^{-2(h-\alpha)t}) + 2(1 - e^{-2ht}) \right]; \end{aligned} \right\} (39)$$

$$\left. \begin{aligned} \mathfrak{D} &= v - \frac{h+\alpha}{2\alpha} e^{-(h+\alpha)t} \{ w + (h-\alpha)y \} + \\ &\quad + \frac{h-\alpha}{2\alpha} e^{-(h-\alpha)t} \{ w + (h+\alpha)y \} + \\ &\quad + \frac{D}{2\alpha} \left[- \frac{h+\alpha}{h+\alpha+ik} (e^{ikt} - e^{-(h+\alpha)t}) + \right. \\ &\quad \left. + \frac{h-\alpha}{h-\alpha+ik} (e^{ikt} - e^{-(h-\alpha)t}) \right]; \\ \mathfrak{E} &= x + \frac{e^{-(h+\alpha)t}}{2\alpha} \{ w + (h-\alpha)y \} - \\ &\quad - \frac{e^{-(h-\alpha)t}}{2\alpha} \{ w + (h+\alpha)y \} + \\ &\quad + \frac{D}{2\alpha} \left[\frac{e^{ikt} - e^{-(h+\alpha)t}}{h+\alpha+ik} - \frac{e^{ikt} - e^{-(h-\alpha)t}}{h-\alpha+ik} \right]. \end{aligned} \right\} (40)$$

Легко видеть, что для $t \rightarrow \infty$ получаем:

$$\mathfrak{A} = \frac{1}{4a}, \quad \mathfrak{B} = \frac{1}{4a(h^2 - \alpha^2)} = \frac{1}{4an^2}, \quad \mathfrak{C} = 0, \quad (41)$$

$$\left. \begin{aligned} \mathfrak{D} &= v - \frac{De^{ikt}ik}{h^2 - \alpha^2 - k^2 + 2ikh} \\ \mathfrak{E} &= x - \frac{De^{ikt}}{h^2 - \alpha^2 + k^2 + 2ikh} \end{aligned} \right\} (42)$$

или (см. 32 и 33):

$$\mathfrak{D} = v - v_1, \quad \mathfrak{E} = x - x_1, \quad (42')$$

а отсюда легко получаем (ввиду $\mathfrak{C} = 0$)

$$f(v, x, \infty) = f_1(v, \infty) f_2(x, \infty). \quad (43)$$

Заметим еще, что выражения (41, 42) приближенно верны для тех времен, когда свободные колебания вибратора можно считать затухшими. Для общего случая элементарная выкладка приводит к результату:

$$f(v, x, t) = \frac{1}{2\pi \sqrt{4\mathfrak{A}\mathfrak{B} - \mathfrak{C}^2}} \times \\ \times \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp \left[- \frac{\mathfrak{B}\mathfrak{D}^2 + \mathfrak{A}\mathfrak{E}^2 - \mathfrak{C}\mathfrak{D}\mathfrak{E}}{4\mathfrak{A}\mathfrak{B} - \mathfrak{C}^2} \right] G(w, y) dw dy, \quad (44)$$

т. е. в показателе появляется квадратичная форма союзная форме $\mathfrak{A}\lambda^2 + \mathfrak{B}\mu^2 + \mathfrak{C}\lambda\mu$ ¹. Если в момент $t=0$ все вибраторы имеют ту же элонгацию x_0 и ту же скорость v_0 , то

$$G(w, y) = \delta(w - v_0) \delta(x - x_0)$$

¹ См. Дополнение II в конце статьи.

и мы получаем

$$f(v, x, t; v_0, x_0) = \frac{1}{2\pi\sqrt{4\mathfrak{M}\mathfrak{B} - \mathfrak{C}^2}} \exp\left[-\frac{\mathfrak{B}\mathfrak{D}^2 + \mathfrak{M}\mathfrak{C}^2 - \mathfrak{C}\mathfrak{D}\mathfrak{C}}{4\mathfrak{M}\mathfrak{B} - \mathfrak{C}^2}\right], \quad (45)$$

где в \mathfrak{D} и \mathfrak{C} нужно вместо w и y подставить v_0 и x_0 .

§ 6. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ СКОРОСТЕЙ И КООРДИНАТ.

Согласно (29) мы получим распределение скоростей и координат, интегрируя (44) по x , гср. по v , от $-\infty$ до $+\infty$. Замечая, что x и v входят только в \mathfrak{C} и \mathfrak{D} соответственно, без труда получаем:

$$f_1(v, t) = \frac{1}{2\sqrt{\pi\mathfrak{M}}} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left[-\frac{\mathfrak{D}^2}{4\mathfrak{M}}\right] G(w, y) dw dy \quad (46)$$

$$f_2(x, t) = \frac{1}{2\sqrt{\pi\mathfrak{B}}} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left[-\frac{\mathfrak{C}^2}{4\mathfrak{B}}\right] G(w, y) dw dy. \quad (47)$$

Если для $t=0$ имеем

$$G(w, y) = \delta(w - v_0) \delta(y - x_0),$$

то для плотностей вероятностей получим:

$$f_1(v, t; v_0, x_0) = \frac{1}{2\sqrt{\pi\mathfrak{M}}} e^{-\frac{\mathfrak{D}^2}{4\mathfrak{M}}}, \quad (48)$$

$$f_2(x, t; v_0, x_0) = \frac{1}{2\sqrt{\pi\mathfrak{B}}} e^{-\frac{\mathfrak{C}^2}{4\mathfrak{B}}}, \quad (49)$$

где в \mathfrak{D} и \mathfrak{C} нужно подставить вместо w, y начальные значения v_0, x_0 .

Формулы (44) — (49) полностью решают нашу задачу: (44), (46), (47) дают распределение фаз (состояний движения), скоростей и координат для произвольного начального распределения $f(v, x, 0) = G(v, x)$; (45), (48), (49) дают особенно важный частный случай, а именно вероятность фазы, скорости и элонгации, если известна начальная фаза v_0, x_0 .

Переходим к рассмотрению задач — частных случаев нашей.

§ 7. СЛУЧАЙ СМОЛУХОВСКОГО.

Под случаем Смолуховского понимаем случай, им рассмотренный¹, когда в основном нашем „механическом“ уравнении можно пренебречь силой инерции по отношению к прочим силам. В этом случае уравнения (1) можно заменить одним уравнением

$$\dot{x} + \beta x = \frac{mD}{2h} e^{ikt} + \frac{mF(t)}{2h}, \quad (50)$$

где $\beta = n^2/2h$. Так как решение уравнения $\dot{x} + \beta x = 0$ есть $x = x_0 e^{-\beta t}$, а уравнения $\ddot{x} + 2h\dot{x} + n^2x = 0$ есть $x = Ae^{-(h+\omega)t} + Be^{-(h-\omega)t}$, то,

¹ См. здесь, стр. 211.

очевидно, мы перейдем к случаю Смолуховского, совершая следующий переход к пределу:

$$\alpha \rightarrow \infty, h \rightarrow \infty, h - \alpha \rightarrow \beta. \quad (51)$$

Тогда получаем, полагая $D = 0$,

$$\mathfrak{B} \rightarrow \frac{1}{4an^2} (1 - e^{-2\beta t}),$$

$$\mathfrak{C} \rightarrow x - ye^{-\beta t}$$

и (49) дает нам формулу Смолуховского

$$f(x, t; x_0) = \frac{n\sqrt{a}}{\sqrt{\pi(1 - e^{-2\beta t})}} \exp \left[-\frac{an^2(x - x_0 e^{-\beta t})^2}{1 - e^{-2\beta t}} \right]. \quad (52)$$

Заметим еще, что эта формула проще получается из формулы распределения скоростей для „свободной“ частицы (см. § 8, 56).

§ 8. СВОБОДНАЯ ЧАСТИЦА.

Пусть квази-упругая сила равна нулю, т. е.

$$n^2 = 0. \quad (53)$$

Полагаем, кроме того, для простоты $D = 0$. Теперь имеем:

$$\left. \begin{aligned} \alpha &= h, \\ h + \alpha &= 2h, \quad h - \alpha = 0. \end{aligned} \right\} \quad (54)$$

520

Формулы (39) и (40) приобретают вид:

$$\left. \begin{aligned} \mathfrak{A} &= \frac{1}{4a} (1 - e^{-4ht}), \\ \mathfrak{B} &= \frac{1}{8ah} \left(\frac{1 - e^{-4ht}}{2h} + 2t - \frac{2(1 - e^{-2ht})}{h} \right), \\ \mathfrak{C} &= \frac{1}{4ah} (-(1 - e^{-4ht}) + 2(1 - e^{-2ht})), \\ \mathfrak{D} &= v - we^{-2ht}, \quad \mathfrak{E} = x - y - \frac{w}{2h} (1 - e^{-2ht}). \end{aligned} \right\} \quad (55)$$

Эти значения нужно подставить в (44), (45); тогда получим для „свободной“ частицы функцию распределения фаз. Интереснее распределение скоростей и смещений: из (48, 49) получаем

$$f_1(v, t; v_0) = \sqrt{\frac{a}{\pi\Theta}} \exp \left[-\frac{a(v - v_0 e^{-2ht})^2}{\Theta} \right], \quad (56).$$

где

$$\Theta = 1 - e^{-4ht},$$

и

$$f_2(x, t; v_0, x_0) = 2h \sqrt{\frac{a}{\pi\Theta}} \exp \left[-\frac{4h^2 a \left\{ x - x_0 - \frac{v_0}{2h} (1 - e^{-2ht}) \right\}^2}{\Theta} \right], \quad (57)$$

где $\Theta = 4ht - 3 + 4e^{-2ht} - e^{-4ht}$. Формулы, аналогичные (46, 47), по их очевидности, не выписываем.

Заметим еще, что формулы (56, 57) решают вопрос о распределении угловых скоростей и углов поворота для „свободного“ брауновского вращения частицы вокруг постоянной оси.

Действительно, в этом случае „механическое уравнение“ имеет вид:

$$K\ddot{\varphi} + \chi\dot{\varphi} = M(t), \quad (58)$$

т. е., вплоть до обозначений, совпадает с соответствующим уравнением для поступательного перемещения „свободной частицы“. Заменяя, следовательно, в (56, 57) v на $\dot{\varphi}$, x на φ , $2h$ на χ/K и придавая a теперь значение $KN/2RT$ (K — момент инерции), получаем решение нашей задачи.

§ 9. Постоянная сила.

Полагая в „систематической силе“ $De^{ikt}k$ равным нулю, получим случай постоянной силы. Легко видеть, какой вид приобретут теперь \mathfrak{D} и \mathfrak{E} (см. формулы 40).

Рассмотрим здесь только случай „свободной“ частицы. В этом случае добавочные \mathfrak{E} и \mathfrak{E} члены будут:

$$\left. \begin{aligned} \mathfrak{D}_1 &= -\frac{D}{2h}(1 - e^{-2ht}), \\ \mathfrak{E}_1 &= \frac{D}{2h}\left(\frac{1 - e^{-2ht}}{2h} - t\right), \end{aligned} \right\} \quad (59)$$

что, как легко проверить, правильно учитывает действие постоянной силы на „свободную частицу“.

Для этой проверки следует только выписать решение уравнения $\ddot{x} + 2hx = D$, введя в него начальные данные x_0 и v_0 .

§ 10. СИСТЕМАТИЧЕСКАЯ СИЛА — ПРОИЗВОЛЬНАЯ ФУНКЦИЯ ВРЕМЕНИ.

Пусть вместо „силы“ De^{ikt} имеем „силу“ — произвольную функцию времени $Q(t)$. Тогда уравнение (20'') § 3 примет вид

$$\frac{dz}{dt} = \chi\lambda - Q(t)\lambda$$

или, согласно (25),

$$\frac{dz}{dt} = \frac{h}{a}\lambda^2 - \lambda Q(t).$$

Подставив вместо λ его выражение (21) и затем вместо постоянных A и B их выражения через λ и μ по формулам (23), получим:

$$\begin{aligned} z - \text{const} &= \frac{h}{a} \int_0^t \lambda^2 dt - \\ &- \frac{\lambda(h + a) - \mu}{2a} \int_0^t e^{-(h+a)(t-\theta)} Q(\theta) d\theta + \\ &+ \frac{\lambda(h - a) - \mu}{2a} \int_0^t e^{-(h-a)(t-\theta)} Q(\theta) d\theta. \end{aligned} \quad (60)$$

Таким образом в Ω (см. 26, 27) на место двух последних членов (тех, что содержат D) встанут два последних интеграла формулы (60). Вводя в них новую переменную $t - \theta = \eta$, получим:

$$-\frac{\lambda(h+\alpha)-\mu}{2\alpha} \int_0^t e^{-(h+\alpha)\eta} Q(t-\eta) d\eta + \\ + \frac{\lambda(h-\alpha)-\mu}{2\alpha} \int_0^t e^{-(h-\alpha)\eta} Q(t-\eta) d\eta, \quad (61)$$

Для распределения скоростей важен коэффициент при λ , т. е.

$$-\frac{h+\alpha}{2\alpha} \int_0^t e^{-(h+\alpha)\eta} Q(t-\eta) d\eta + \\ + \frac{h-\alpha}{2\alpha} \int_0^t e^{-(h-\alpha)\eta} Q(t-\eta) d\eta, \quad (62)$$

для распределения координат — коэффициент при μ , т. е.

$$\frac{1}{2\alpha} \int_0^t (e^{-(h+\alpha)\eta} - e^{-(h-\alpha)\eta}) Q(t-\eta) d\eta. \quad (63)$$

В \mathfrak{D} и \mathfrak{E} (см. 40) на место соответствующих членов, содержащих D , встанут (62), resp. (63). Таким образом задача с произвольной „силой“ $Q(t)$ решена.

Обозначая среднее (математическое ожидание) чертой наверху, получаем в силу

$$\sqrt{\frac{c}{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-c\xi^2} \xi d\xi = 0,$$

$$\sqrt{\frac{c}{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-c\xi^2} \xi^2 d\xi = \frac{1}{2c},$$

из § 6 (48, 49):

$$\overline{\mathfrak{D}} = 0, \quad \overline{\mathfrak{E}} = 0, \quad \overline{\mathfrak{D}^2} = 2\mathfrak{A}, \quad \overline{\mathfrak{E}^2} = 2\mathfrak{B}. \quad (64)$$

Для „свободной частицы“ [см. § 8 (55)] это дает:

$$\overline{v} = v_0 e^{-2ht}, \quad \overline{x} = x_0 + \frac{v_0}{2h} (1 - e^{-2ht}), \quad (65)$$

$$\overline{v^2} = v_0^2 e^{-4ht} + \frac{1}{2a} (1 - e^{-4ht}) \quad (66)$$

и после простой выкладки

$$\overline{(x-x_0)^2} = \frac{v_0^2}{4h^2} (1 - e^{-2ht})^2 + \frac{t}{2ah} + \\ + \frac{1}{4ah^2} \left[\frac{1 - e^{-4ht}}{2} - 2(1 - e^{-2ht}) \right] \quad (67)$$

или (см. 57)

$$\overline{(x-x_0)^2} = \frac{v_0^2}{4h^2} (1 - e^{-2ht})^2 + \frac{\theta}{8ah^2}, \quad (67')$$

где ϑ , как и раньше, равно $4ht - 3 + 4e^{-2ht} - e^{-4ht}$. Из последней формулы для малых ht получаем приближенно (до величины порядка $h^3 t^3$)

$$(\overline{x - x_0})^2 = v_0^2 t^2, \quad (67'')$$

а для больших ht

$$(\overline{x - x_0})^2 = \frac{v_0^2}{4h^2} + \frac{t}{2ah} - \frac{3}{8ah^2}. \quad (67''')$$

Пренебрегая крайними членами по сравнению со средним, получаем формулу Эйнштейна

$$(\overline{x - x_0})^2 = \frac{t}{2ah} = \frac{2\overline{v_\infty^2} t}{2h}, \quad (67^*)$$

где $\overline{v_\infty^2}$ — средний квадрат скорости, когда последние распределены по Максвеллу, равный $1/2 a$.

Для общего случая произвольного начального распределения $G(v, x)$ в формулах (65–67) нужно только заменить v_0 и x_0 на

$$\begin{aligned} \overline{v_0} &= \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} w G(w, y) dw dy, \\ \overline{x_0} &= \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} y G(w, y) dw dy \end{aligned} \quad (68)$$

и квадраты v_0 и x_0 на соответствующие средние в момент $t = 0$.

Переходя к случаю вибратора, имеем согласно (64) и положив, ради простоты, внешнюю „систематическую силу“ равной нулю:

$$\left. \begin{aligned} \overline{v} &= \frac{h + \alpha}{2\alpha} e^{-(h + \alpha)t} \{v_0 + (h - \alpha)x_0\} - \\ &\quad - \frac{h - \alpha}{2\alpha} e^{-(h - \alpha)t} \{x_0 + (h + \alpha)x_0\}, \\ \overline{x} &= -\frac{e^{-(h + \alpha)t}}{2\alpha} \{v_0 + (h - \alpha)x_0\} + \\ &\quad + \frac{e^{-(h - \alpha)t}}{2\alpha} \{v_0 + (h + \alpha)x_0\}; \end{aligned} \right\} \quad (69)$$

далее, вводя обозначения

$$v_0 + (h - \alpha)x_0 = \xi, \quad v_0 + (h + \alpha)x_0 = \eta$$

и пользуясь (69), получаем:

$$\begin{aligned} \overline{v^2} &= \frac{(h + \alpha)^2}{4\alpha^2} e^{-2(h + \alpha)t} \xi^2 - \frac{(h - \alpha)^2}{4\alpha^2} e^{-2(h - \alpha)t} \eta^2 + \\ &\quad + \frac{h^2 - \alpha^2}{2\alpha^2} e^{-2ht} \xi \eta = \frac{h}{4\alpha^2} \left[(h + \alpha) (1 - e^{-2(h + \alpha)t}) + \right. \\ &\quad \left. + (h - \alpha) (1 - e^{-2(h - \alpha)t}) - \right. \\ &\quad \left. - \frac{2(h^2 - \alpha^2)}{h} (1 - e^{-2ht}) \right], \end{aligned} \quad (70)$$

$$\begin{aligned} \overline{x^2} &= \frac{1}{4\alpha^2} e^{-2(h + \alpha)t} \xi^2 - \frac{1}{4\alpha^2} e^{-2(h - \alpha)t} \eta^2 + \\ &\quad + \frac{1}{2\alpha^2} e^{-2ht} \xi \eta = \frac{h}{4\alpha^2} \left[\frac{1 - e^{-2(h + \alpha)t}}{h + \alpha} + \right. \\ &\quad \left. + \frac{1 - e^{-2(h - \alpha)t}}{h - \alpha} - \frac{2(1 - e^{-2ht})}{h} \right]. \end{aligned} \quad (71)$$

В общем случае следует снова заменить v_0, x_0 , v_0^2, x_0^2 на их средние. Как и должно быть для рассматриваемого случая, не только $\overline{v^2}$, но и $\overline{x^2}$ стремится с возрастанием t к постоянному значению, а именно:

$$\frac{1}{2a(h^2 - \alpha^2)} = \frac{1}{2an^2} = \frac{\overline{v_\infty^2}}{n^2},$$

что верно согласно закону равномерного распределения энергии.

Не представляет труда включить в круг рассмотрения и „систематические силы“: (64) и тут позволяет сразу написать соответствующие формулы, почему мы их и не выписываем.

§ 12. О НЕКОТОРЫХ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫХ УРАВНЕНИЯХ ДЛЯ f_1 И f_2 В СЛУЧАЕ $G(w, y) = \delta(w - v_0) \delta(y - x_0)$.

Сравнивая выражения (48), (49), справедливые для нашего случая, с хорошо известным „главным решением“ уравнения теплопроводности (или диффузии), убеждаемся, что f_1 и f_2 удовлетворяют дифференциальным уравнениям:

$$\frac{\partial f_1}{\partial \mathfrak{A}} = \frac{\partial^2 f_1}{\partial \mathfrak{D}^2}, \quad (72)$$

$$\frac{\partial f_2}{\partial \mathfrak{B}} = \frac{\partial^2 f_2}{\partial \mathfrak{E}^2}. \quad (73)$$

С другой стороны, в силу (40) (где вместо u и y нужно подставить v_0 и x_0) имеем:

$$\frac{\partial^2 f_1}{\partial \mathfrak{D}^2} = \frac{\partial^2 f_1}{\partial v^2}, \quad \frac{\partial^2 f_2}{\partial \mathfrak{E}^2} = \frac{\partial^2 f_2}{\partial x^2} \quad (74)$$

и далее:

$$\frac{\partial f_1}{\partial t} = \frac{\partial f_1}{\partial \mathfrak{A}} \frac{d\mathfrak{A}}{dt} + \frac{\partial f_1}{\partial \mathfrak{D}} \frac{\partial \mathfrak{D}}{\partial t}, \quad \frac{\partial f_2}{\partial t} = \frac{\partial f_2}{\partial \mathfrak{B}} \frac{d\mathfrak{B}}{dt} + \frac{\partial f_2}{\partial \mathfrak{E}} \frac{\partial \mathfrak{E}}{\partial t},$$

что [см. (39) и (40)] дает:

$$\begin{aligned} \frac{\partial f_1}{\partial t} = & \frac{\partial f_1}{\partial \mathfrak{A}} \frac{h}{4a\alpha^2} [(h + \alpha) e^{-(h + \alpha)t} - (h - \alpha) e^{-(h - \alpha)t}]^2 + \\ & + \frac{\partial f_1}{\partial \mathfrak{D}} \left[\frac{(h + \alpha)^2}{2\alpha} e^{-(h + \alpha)t} \xi - \frac{(h - \alpha)^2}{2\alpha} e^{-(h - \alpha)t} \eta \right] \end{aligned}$$

и

$$\begin{aligned} \frac{\partial f_2}{\partial t} = & \frac{\partial f_2}{\partial \mathfrak{B}} \frac{h}{4a\alpha^2} (e^{-(h + \alpha)t} - e^{-(h - \alpha)t})^2 + \\ & + \frac{\partial f_2}{\partial \mathfrak{E}} \left[-\frac{(h + \alpha) e^{-(h + \alpha)t}}{2\alpha} \xi + \frac{(h - \alpha) e^{-(h - \alpha)t}}{2\alpha} \eta \right], \end{aligned}$$

где для простоты в выражениях (40) положено $D = 0$ и, кроме того, как и раньше, $\xi = v_0 + (h - \alpha)x_c$, $\eta = v_0 + (h + \alpha)x_0$. Принимая во внимание (72), (73), (74), можем окончательно написать:

$$\begin{aligned} \frac{\partial f_1}{\partial t} = & \frac{h}{4a\alpha^2} [(h + \alpha) e^{-(h + \alpha)t} - (h - \alpha) e^{-(h - \alpha)t}]^2 \frac{\partial^2}{\partial v^2} + \\ & + \left[\frac{(h + \alpha)^2}{2\alpha} e^{-(h + \alpha)t} \xi - \frac{(h - \alpha)^2}{2\alpha} e^{-(h - \alpha)t} \eta \right] \frac{\partial f_1}{\partial v}, \quad (75) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial f_2}{\partial t} = & \frac{h}{4a\alpha^2} [e^{-(h + \alpha)t} - e^{-(h - \alpha)t}]^2 \frac{\partial^2 f_2}{\partial x^2} + \\ & + \left[-\frac{h + \alpha}{2\alpha} e^{-(h + \alpha)t} \xi + \frac{h - \alpha}{2\alpha} e^{-(h - \alpha)t} \eta \right] \frac{\partial f_2}{\partial x} \quad (76) \end{aligned}$$

Из (75), (76) заключаем, что для времен, для коих можно считать свободное движение затухшим, f_1 и f_2 становятся стационарными, приняв практически предельные ($t \rightarrow \infty$) свои значения.

Не то будет для „свободной частицы“. Здесь (75), (76) принимают вид:

$$\frac{\partial f_1}{\partial t} = \frac{h}{a} e^{-\lambda t} \frac{\partial^2 f_1}{\partial v^2} + 2h e^{-2\lambda t} v_0 \frac{\partial f_1}{\partial v}, \quad (75')$$

$$\frac{\partial f_2}{\partial t} = \frac{1}{4ah} (1 - e^{-2\lambda t})^2 \frac{\partial^2 f_2}{\partial x^2} - v_0 e^{-2\lambda t} \frac{\partial f_2}{\partial x}, \quad (76')$$

что легко получается, если воспользоваться (54). Здесь для времен, когда свободное движение практически погасло, $\frac{\partial f_1}{\partial t} = 0$ и одновременно f_2 повинуетя уравнению диффузии:

$$\frac{\partial f_2}{\partial t} = \frac{1}{4ah} \frac{\partial^2 f_2}{\partial x^2}. \quad (77)$$

Таким образом для рассматриваемых времен скорости распределены по Максвеллу, а функция распределения координат начинает практически удовлетворять дифференциальному уравнению диффузии, — результат, как нами показано в другом месте, общий, не связанный с нашим предположением о начальном распределении¹.

¹ Доклады Академии наук СССР, I, 393, 1934.

Решение нашей задачи было сведено нами к интегрированию системы уравнений (20'):

$$\frac{d\lambda}{dt} = 2h\lambda - \mu, \quad \frac{d\mu}{dt} = n^2\lambda. \quad (78)$$

Исключая μ , получаем:

$$\frac{d^2\lambda}{dt^2} - 2h \frac{d\lambda}{dt} + n^2\lambda = 0, \quad (79)$$

а это, если изменить знак времени на обратный, совпадает с „механическим“ нашим уравнением

$$\ddot{x} + 2h\dot{x} + n^2x = 0. \quad (80)$$

Таким образом сразу можем написать первую из формул (21); вторую получаем квадратурой из второго уравнения (78), если еще вспомним, что $n^2 = h^2 - a^2$.

Система (78) есть система, присоединенная (адьюнгированная) к „механической“ системе (см. 1):

$$\dot{v} + 2hv + n^2x = 0, \quad \dot{x} - v = 0. \quad (81)$$

Действительно, система, присоединенная к системе

$$\xi_r = \sum_s p_{rs} \xi_s, \quad (82)$$

есть

$$\eta_r = - \sum_s p_{sr} \eta_s, \quad (83)$$

и легко проверить для (78), (80), что они находятся в этом соотношении. Из (82), (83), как известно, следует

$$\sum \xi_r y_r = \text{const}, \quad (84)$$

откуда легко получить наши формулы (23).

Причина того, что у нас появляется именно присоединенная система (к системе 81), нами выяснена в другом месте¹.

ДОПОЛНЕНИЕ II.

Нетрудно уяснить себе, почему в общей формуле (44) для плотности вероятности фаз в показателе появляется квадратичная форма, союзная форме $\mathcal{M}\lambda^2 + \mathcal{B}\mu^2 + \mathcal{C}\lambda\mu$.

Написав вместо λ , μ , величин чисто мнимых, $i p$, $i q$, имеем для показателя в формуле (38), обозначенного там прямыми скобками:

$$[] = -(\mathcal{M}p^2 + \mathcal{B}q^2 + \mathcal{C}pq - i\mathcal{D}p - i\mathcal{E}q). \quad (85)$$

Освобождаясь от линейных членов, получаем:

$$[] = -[\mathcal{M}p'^2 + \mathcal{B}q'^2 + \mathcal{C}p'q' - (\mathcal{M}p_0^2 + \mathcal{B}q_0^2 + \mathcal{C}p_0q_0)], \quad (86)$$

где

$$p_0 = \frac{i}{\Delta} (2\mathcal{B}\mathcal{D} - \mathcal{C}\mathcal{E}), \quad q_0 = \frac{i}{\Delta} (-\mathcal{C}\mathcal{D} + 2\mathcal{M}\mathcal{E}) \quad (87)$$

и

$$\Delta = 4\mathcal{M}\mathcal{B} - \mathcal{C}^2. \quad (88)$$

¹ Доклады Академии наук СССР, III, 215, 1934.

Отсюда

$$[] = -\{\mathcal{M}p'^2 + \mathcal{B}q'^2 + \mathcal{C}p'q'\} - \frac{1}{\Delta} (\mathcal{B}\mathcal{D}^2 + \mathcal{M}\mathcal{E}^2 - \mathcal{C}\mathcal{D}\mathcal{E}), \quad (89)$$

что и объясняет появление союзной формы. Приводя квадратичную форму { } к сумме квадратов

$$\{ \} = \mathcal{M}p''^2 + \frac{4\mathcal{M}\mathcal{B} - \mathcal{C}^2}{4\mathcal{M}} q'^2, \quad (90)$$

выполняя интегрирование по p'' и q' , получаем:

$$\sqrt{\frac{\pi}{\mathcal{M}} \frac{4\pi\mathcal{M}}{4\mathcal{M}\mathcal{B} - \mathcal{C}^2}} \exp \left[-\frac{\mathcal{B}\mathcal{D}^2 + \mathcal{M}\mathcal{E}^2 - \mathcal{C}\mathcal{D}\mathcal{E}}{4\mathcal{M}\mathcal{B} - \mathcal{C}^2} \right], \quad (91)$$

что при делении на $4\pi^2$ и дает нам формулу (44), resp. (45).

ЗАМЕЧАНИЕ О БОКОВОЙ КАЧКЕ КОРАБЛЯ НА ВОЛНЕНИИ.

§ 1. Как известно, дифференциальное уравнение движения корабля для чисто боковой качки, если не считаться с орбитальным движением его центра тяжести, будет

$$\begin{aligned} A\ddot{\theta} + P(r_0 - a)\dot{\theta} &= \\ &= P(r_0 - a)\Theta_0 \sin \frac{2\pi}{T}(t_s + \gamma) - M_w, \end{aligned} \quad (1)$$

где Θ_0 действующий волновой склон, T период волны и M_w момент сопротивления воды. Если по-

ложить сопротивление воды пропорциональным скорости, то имеем:

$$M_w = N\dot{\vartheta}, \quad (2)$$

и (1) можно переписать так:

$$\ddot{\vartheta} + 2h\dot{\vartheta} + n^2\vartheta = \Theta_0 n^2 \sin \frac{2\pi}{T} (t + \gamma). \quad (3)$$

Интегрируя (3) и принимая во внимание начальное состояние движения, получим угол крена ϑ для всех времен. Однако правая часть (3) не будет, вообще говоря, иметь приписанного ей простого вида, ее следует заменить на

$$n^2 \sum_s \Theta_0^{(s)} \sin \frac{2\pi}{T_s} (t + \gamma_s).$$

Решение этой более общей задачи не представляет труда, но не имеет никакого практического интереса, так как в действительности по необходимости грубое наблюдение дает монохроматическую волну (или, быть может, две или три) и, кроме того, неправильные изменения ее амплитуды, фазы и периода (или амплитуд и т. д.). Поэтому мы, следуя мысли акад. А. Н. Крылова, пишем правую часть (3) так:

$$n^2 \Theta_0 \sin \frac{2\pi}{T} (t + \gamma) + F(t), \quad (4)$$

где $F(t)$ представляет этот „случайный“ элемент в действии волн, или, соответственно:

$$n^2 \left(\Theta_0^{(1)} \sin \frac{2\pi}{T_1} (t + \gamma_1) + \right. \\ \left. + \Theta_0^{(2)} \sin \frac{2\pi}{T_2} (t + \gamma_2) \right) + F(t). \quad (4')$$

Наша задача приобрела теперь характер задачи о „случайных движениях“, которыми занимается теория брауновского движения. Ее решение уже не будет давать значения ϑ во время t , а только вероятность, что это значение заключено в определенных пределах.

§ 2. Уравнение (3) показывает нам, что дело идет о брауновском движении линейного вибратора, который подвержен затуханию и действию „систематической“ силы $\Theta_0 n^2 \sin \frac{2\pi}{T} (t + \gamma)$

[или сил (1) и (2), см. (4')]. Задача эта может быть строго разрешена, причем получаются весьма сложные выражения для указанной выше вероятности. Для нашей цели нет надобности выписывать эти выражения, так как для времен t , следующих за промежутком времени $(0, t_0)$, в котором свободные колебания практически погасились, они весьма упрощаются. Если $f(\vartheta, t) d\vartheta$ вероятность углу ϑ во время t лежать в промежутке $(\vartheta, \vartheta + d\vartheta)$, то для $t \geq t_0$ f становится независимым от начального со-

стояния, т. е. значений ϑ и $\dot{\vartheta}$ для $t=0$, и имеет вид:

$$f(\vartheta, t) = n \sqrt{\frac{a}{\pi}} e^{-an^2(\vartheta-\xi)^2} \quad (5)$$

Здесь ξ значение ϑ во время t при вынужденном „систематической“ силой (или силами) колебании, ϑ — действительное значение угла крена, a — постоянная. Итак, для плотности вероятности, приближенно справедливой для $t \geq t_0$, имеем гауссово распределение для избытков $\vartheta - \xi$. Математические ожидания ϑ и ϑ^2 для момента времени t легко получаются из

$$n \sqrt{\frac{a}{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-an^2\eta^2} \eta d\eta = 0,$$

$$n \sqrt{\frac{a}{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-an^2\eta^2} \eta^2 d\eta = \frac{1}{2an^2},$$

откуда имеем

$$\bar{\vartheta} = \xi \quad (6)$$

и

$$(\overline{\vartheta - \xi})^2 = \bar{\vartheta}^2 - 2\xi\bar{\vartheta} + \xi^2 = \bar{\vartheta}^2 - \xi^2 = \frac{1}{2an^2},$$

т. е.

$$\bar{\vartheta}^2 = \xi^2 + \frac{1}{2an^2}. \quad (7)$$

Зная „систематическую“ силу, можем найти ξ для любых t . Из (7) следует

$$a = \frac{1}{2n^2(\bar{\vartheta}^2 - \xi^2)}, \quad (8)$$

таким образом правая часть не должна зависеть от t . Если наблюдать ряд значений $\vartheta_1, \vartheta_2, \dots, \vartheta_n$ для $t=t$ ($t \geq t_0$) и затем второй ряд $\vartheta'_1, \vartheta'_2, \dots, \vartheta'_n$ для $t=t'$ ($t' \geq t_0$), то a можно определить из первого ряда, второй же может служить для контроля. Когда a найдено, то можно проверить, распределены ли ϑ, ϑ' по закону (5). Представляется весьма желательным сравнить наши результаты с многочисленными наблюдениями над боковой качкой¹.

О ЛИНЕЙНЫХ ЗАДАЧАХ ТЕОРИИ БРАУНОВСКОГО ДВИЖЕНИЯ.

Метод, развитый нами в статье „Брауновское движение вибратора“, может быть обобщен на те задачи с n степенями свободы, которые можно назвать линейными.

1. Пусть изменение обобщенных координат и скоростей x_r, v_r ($r=1, 2, \dots, n$) системы за малое время τ дано выражениями:

$$\left. \begin{aligned} \Delta x_r &= \left(-\sum b_{rs} v_s - \sum c_r x_s + Q_r(t) + F_r \right) \tau, \\ \Delta x_r &= \left(v_r + \frac{1}{2} F_r \tau \right) \tau. \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

Здесь первый член в правой части первого уравнения — сопротивление, второй член — обобщенная квазиупругая сила, $Q_r(t)$ есть заданная обобщенная сила — функция времени, F_r — „случайная“

¹ См. Г. Е. Павленко, Качка судов, Лгрд. 1935, 803.

сила. Коэффициенты b_{rs} и c_{rs} могут зависеть от времени. Так как импульс F_r может быть и конечным, то во втором уравнении пишем в правой части два члена. Назовем нашу задачу, заданную уравнениями (1), линейной задачей.

Пусть $f(v_1, \dots, v_n, x_1, \dots, x_n, t) dv_1 \dots dv_n dx_1 \dots dx_n$ вероятность фазы $(v_r, v_r + dv_r; x_r, x_r + dx_r)$ во время t , далее для краткости будем писать $f(v_r, x_r, t) dv dx$. Рассматриваем сперва только „систематические“ (независящие от F_r) члены в (1). Если назвать соответствующие „систематические“ изменения $\Delta_1 v_r$ и $\Delta_1 x_r$, то, принимая только их во внимание, имеем:

$$f(v_r, x_r, t + \tau) = f(v_r - \Delta_1 v_r, x_r - \Delta_1 x_r, t) \nabla - f(v_r, x_r, t), \quad (2)$$

где ∇ — функциональный определитель:

$$\nabla = \frac{\partial(v_r - \Delta_1 v_r, x_r - \Delta_1 x_r)}{\partial(v_r, x_r)}.$$

По замечанию А. Д. Александрова легко элементарно показать, что вплоть до величин порядка τ^2 имеем

$$\nabla = 1 + \tau \sum b_{ss}. \quad (3)$$

Пусть $\psi(v_1 - v_1', \dots, v_n - v_n', \tau) d(v_1 - v_1') \dots d(v_n - v_n')$ вероятность того, что скорости за время τ от действия „случайных“ сил претерпят изменения

$v_r - v_r'$. Если бы существовали только эти „случайные“ изменения, то мы имели бы:

$$f(v_r, x_r, t + \tau) = \int_{-\infty}^{+\infty} \dots \int_{-\infty}^{+\infty} f(v_r', x_r - \frac{1}{2} \frac{v_r - v_r'}{\tau} \tau^2, t) \psi(v_r - v_r', \tau) dv', \quad (4)$$

где $dv' = dv_1' \dots dv_n'$. Из (2) и (4) получаем, приняв во внимание (1) и (3):

$$\begin{aligned} f(v_r, x_r, t + \tau) = & f\left(v_r + \sum b_{rs} v_s \tau + \right. \\ & \left. + \sum c_{rs} x_s \tau - Q_r \tau, x_r - v_r \tau, t\right) \left(1 + \tau \sum b_{ss}\right) - \\ & - f(v_r, x_r, t) + \int_{-\infty}^{+\infty} \dots \int_{-\infty}^{+\infty} f\left(v_r', x_r - \right. \\ & \left. - \frac{v_r - v_r'}{2} \tau, t\right) \psi(v_r - v_r', \tau) dv'. \end{aligned} \quad (5)$$

2. Вводим вместо f и ψ преобразованные по Фурье функции Φ и φ (λ_r и μ_r чисто мнимые):

$$\left. \begin{aligned} \Phi(\lambda_r, \mu_r, t) = & \\ = \int_{-\infty}^{+\infty} \dots \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\sum (\lambda_r v_r + \mu_r x_r)} f(v_r, x_r, t) dv dx, \\ \varphi(\lambda_r, \tau) = & \int_{-\infty}^{+\infty} \dots \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\sum \lambda_r \eta_r} \psi(\eta_r, \tau) d\eta. \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

Чтобы получить из (5) функциональное уравнение для Φ , умножаем (5) на $\exp \left[-\sum (\lambda_r v_r + \mu_r x_r) \right]$ и интегрируем по v_r и x_r от $-\infty$ до $+\infty$. После простых преобразований получаем:

$$\begin{aligned} \Phi(\lambda_r, \mu_r, t + \tau) = & \Phi \left(\lambda_r + \mu_r \tau - \tau \sum \lambda_s b_{sr}, \right. \\ & \left. \mu_r - \tau \sum \lambda_s c_{sr}, t \right) e^{-\tau \sum \lambda_s Q_s} - \Phi(\lambda_r, \mu_r, t) + \\ & + \Phi(\lambda_r, \mu_r, t) \varphi \left(\lambda_r + \frac{\mu_r \tau}{2}, \tau \right) \end{aligned} \quad (7)$$

или, разлагая по степеням τ и ограничиваясь линейными членами:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Phi}{\partial t} = & \sum_r \left(\mu_r - \sum_s \lambda_s b_{sr} \right) \frac{\partial \Phi}{\partial \lambda_r} - \sum_r \sum_s \lambda_s c_{sr} \frac{\partial \Phi}{\partial \mu_r} - \\ & - \Phi \sum_s \lambda_s Q_s + \Phi \chi(\lambda_r). \end{aligned} \quad (8)$$

Здесь $\chi(\lambda_r)$ имеет следующее значение:

$$\chi(\lambda_r) = \left(\frac{\partial \varphi}{\partial \tau} \right)_{\tau=0} \quad (9)$$

и кроме того

$$\left. \begin{aligned} \varphi(\lambda_r, 0) = & \int_{-\infty}^{+\infty} \dots \int e^{-\lambda_r \eta_r} \psi(\eta_r, 0) d\eta = 1, \\ \left(\frac{\partial \varphi}{\partial \lambda_r} \right)_{\tau=0} = & 0; \end{aligned} \right\} \quad (10)$$

(10) непосредственно следует из сингулярности ψ для $\tau=0$; для $\tau=0$ ψ равно нулю для всех зна-

чений η_r и бесконечно для $\eta_r=0$ ($r=1, 2, \dots, n$), но так, что сохраняется условие

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \dots \int \psi d\eta = 1;$$

3. Таким образом задача сведена к решению (8). Если Φ найдено, то f получается обращением (6):

$$\begin{aligned} f(v_r, x_r, t) = \\ = \frac{1}{(2\pi i)^{2n}} \int \dots \int e^{\sum (\lambda_r v_r + \mu_r x_r)} \Phi(\lambda_r, \mu_r, t) d\lambda d\mu, \end{aligned} \quad (11)$$

где $d\lambda = d\lambda_1 \dots d\lambda_n$, $d\mu = d\mu_1 \dots d\mu_n$ и интегрируется по всем переменным от $-i\infty$ до $+i\infty$. Полагая $z = \ln \Phi$, имеем вместо (8):

$$\begin{aligned} \frac{\partial z}{\partial t} + \sum_{r,s} (\lambda_s b_{sr} - \mu_r) \frac{\partial z}{\partial \lambda_r} + \sum_{s,r} \lambda_s c_{sr} \frac{\partial z}{\partial \mu_r} = \\ = \chi(\lambda_r) - \sum_r \lambda_r Q_r \end{aligned} \quad (12)$$

Итак, задача сведена к интегрированию системы

$$\frac{d\lambda_r}{dt} = \sum_s b_{sr} \lambda_s - \mu_r, \quad \frac{d\mu_r}{dt} = \sum_s c_{sr} \lambda_s \quad (13)$$

и

$$\frac{dz}{dt} = \chi(\lambda_r) - \sum_s \lambda_s Q_s. \quad (13')$$

Если λ_r, μ_r найдены из (13) как функции времени, то z из (13') определится простой квадратурой.

Если разрешить уравнения для λ_r , μ_r относительно $2n$ постоянных A_s , которые они содержат, то решение (12) напишется так:

$$z = \ln \Phi = \int \left[\chi(\lambda_r) - \sum_s \lambda_s Q_s \right] dt + F(A_1, \dots, A_{2n}), \quad (14)$$

где F — произвольная функция своих аргументов. Удобно выбрать нижний предел в интеграле справа так, чтобы для $t=0$ интеграл исчезал, т. е. нуль.

Произвольная функция F в (14) позволяет получить решение для произвольной начальной функции распределения $f(v_r, x_r, 0)$.

4. Мы свели нашу задачу к интегрированию системы:

$$\frac{d\lambda_r}{dt} = \sum_s b_{rs} \lambda_s - \mu_r, \quad \frac{d\mu_r}{dt} = \sum_s c_{rs} \lambda_s, \quad (15)$$

$$\frac{dz}{dt} = \chi(\lambda_r) - \sum_s \lambda_s Q_s(t). \quad (16)$$

Но (15) система присоединенная (адьюнги-рованная) к системе „механических уравнений“

$$\frac{dv_r}{dt} + \sum_s (b_{rs} v_s + c_{rs} x_s) = 0, \quad \frac{dx_r}{dt} = v_r \quad (17)$$

[см. (1)], т. е., если мы переищем (17) в общем виде

$$\dot{y}_r = \sum_{s=1}^{2n} p_{rs} y_s, \quad (r=1, 2, \dots, 2n), \quad (17')$$

то (15) есть система

$$\dot{\xi}_r = - \sum_{s=1}^{2n} p_{sr} \xi_s, \quad (r=1, 2, \dots, 2n). \quad (15')$$

Из (17') и (15'), как известно, сразу следует

$$\sum_r y_r \xi_r = \text{const.} \quad (18)$$

Таким образом, если нам известны $2n$ независимых частных решений $y_r^{(\alpha)}$ ($r, \alpha=1, 2, \dots, 2n$) „механических уравнений“, то имеем:

$$\sum_r y_r^{(\alpha)} \xi_r = A_\alpha \quad (18')$$

[см. (14)] — и отсюда ξ_r , которые нам нужны для квадратуры (16).

5. Дабы выяснить себе, почему получилась именно присоединенная система, нужно принять во внимание уравнение в частных производных для Φ (8). Если отбросить в нем два последних члена в правой части, что соответствует пропуску в первых уравнениях (17) членов, содержащих систематические и случайные силы, то в новых обозначениях имеем:

$$\frac{\partial \Phi}{\partial t} = \sum_{r,s} p_{rs} \xi_s \frac{\partial \Phi}{\partial \xi_r}. \quad (19)$$

С другой стороны [см. (11)],

$$f(y_r, t) = \frac{1}{(2\pi i)^{2n}} \int \dots \int \exp \left[\sum_r \xi_r y_r \right] \Phi(\xi_r, t) d\xi, \quad (20)$$

откуда

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \frac{1}{(2\pi i)^{2n}} \int \dots \int \exp \left[\sum_r \xi_r y_r \right] \frac{\partial \Phi}{\partial t} d\xi, \quad (21)$$

или

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \frac{1}{(2\pi i)^{2n}} \sum_{r,s} p_{sr} \int \dots \int \exp \left[\sum_j \xi_j y_j \right] \xi_s \frac{\partial \Phi}{\partial \xi_r} d\xi. \quad (21')$$

Но мы имеем:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Phi}{\partial \xi_r} \sum_s p_{sr} \xi_s \exp \left[\sum_j \xi_j y_j \right] &= \frac{\partial}{\partial \xi_r} \Phi \exp \left[\sum_j \xi_j y_j \right] \sum_s p_{sr} \xi_s - \\ &- \Phi \left\{ y_r \sum_s p_{sr} \xi_s + p_{rr} \right\} \exp \left[\sum_j \xi_j y_j \right]. \end{aligned}$$

Поверхностный интеграл, получающийся при применении теоремы о расхождении, должен исчезать. Таким образом имеем:

$$\begin{aligned} \frac{\partial f}{\partial t} &= -\frac{1}{(2\pi i)^{2n}} \sum_r \int \dots \int \exp \left[\sum_j \xi_j y_j \right] \Phi \left(p_{rr} + \right. \\ &\quad \left. + y_r \sum_s p_{sr} \xi_s \right) d\xi, \end{aligned} \quad (21'')$$

т. е.

$$\frac{\partial f}{\partial t} = - \sum_r p_{rr} f - \sum_{r,s} p_{sr} y_r \frac{\partial f}{\partial y_s}, \quad (22)$$

так как при дифференцировании f по y_s [см. (20)] под интегралом появляется ξ_s . (22) можно переписать так:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \sum_r \frac{\partial f y_r}{\partial y_r} = 0, \quad (22')$$

а это уравнение непрерывности для f . Оно следует сразу из уравнения (5), которое теперь гласит:

$$f(y_r, t + \tau) = f(y_r - y_r \tau, t) \left(1 - \tau \sum_r p_{rr} \right), \quad (23)$$

если отбросить систематические и случайные силы, т. е. (до членов порядка τ^2):

$$\frac{\partial f}{\partial t} = -f \sum_r p_{rr} - \sum_r \frac{\partial f}{\partial y_r} y_r.$$

6. Определим функцию $\chi(\lambda_r)$ для системы, совершающей малые колебания. Пусть ее живая сила и потенциальная энергия имеют вид

$$\frac{1}{2} \sum_r v_r^2, \quad \frac{1}{2} \sum_r c_r x_r^2. \quad (24)$$

Тогда в пределе — для $t \rightarrow \infty$ — мы для f должны иметь:

$$f_\infty = \frac{a^n \sqrt{c_1 \dots c_n}}{\pi^n} e^{-a \sum_r v_r^2 - a \sum_r c_r x_r^2}. \quad (25)$$

Образуем с этим f функцию Φ ; после простой выкладки получаем:

$$\Phi_\infty = e^{\frac{1}{4a} \sum_r v_r^2 + \frac{1}{4a} \sum_r \frac{v_r^2}{c_r}}. \quad (26)$$

откуда

$$z_\infty = \ln \Phi_\infty = \frac{1}{4a} \left(\sum_r v_r^2 + \sum_r \frac{v_r^2}{c_r} \right). \quad (26')$$

Подставляем это z_∞ в дифференциальное уравнение (12), тогда получаем, так как z_∞ не зависит от t :

$$\frac{1}{2a} \left[\sum_{r,s} (\lambda_s b_{sr} - \mu_r) \lambda_r + \sum_s \lambda_s c_s \frac{\mu_s}{c_s} \right] = \chi(\lambda_r). \quad (27)$$

Мы здесь положили справа все силы Q_r равными нулю и кроме того во второй сумме слева приняли во внимание, что все c_r с разными значками теперь равны нулю, а с одинаковыми значками равны c_1, \dots, c_n соответственно.

Таким образом получаем

$$\chi(\lambda_r) = \frac{1}{2a} \sum_{r,s} b_{rs} \lambda_r \lambda_s. \quad (28)$$

Легко видеть, что в (28) входят только $b_{rs} + b_{sr}$, а не b_{rs} в отдельности. Таким образом мы получили результат: если \mathcal{F} обозначает Релееву функцию рассеяния, то

$$\chi(\lambda_r) = \frac{1}{a} \mathcal{F}(\lambda_r). \quad (29)$$

Если бы Q_r не равнялись нулю, то предельное распределение имело бы вид:

$$f_\infty = \frac{a^n \sqrt{c_1 \dots c_n}}{\pi^n} e^{-a \sum (v_r - v_{r0})^2 - a \sum c_r (x_r - x_{r0})^2}, \quad (30)$$

где v_{r0} и x_{r0} — вынужденные силами Q_s скорости и координаты. Подстановка в (12), при-

чем теперь $\partial z / \partial t \neq 0$, снова дает (28). Зная $\chi(\lambda_r)$, можем, очевидно, решить нашу задачу до конца¹.

ОБ ОДНОМ ЧАСТНОМ СЛУЧАЕ БРАУНОВСКОГО ВРАЩАТЕЛЬНОГО ДВИЖЕНИЯ.

§ 1. Как известно, нелинейные задачи теории брауновского движения представляют значительные трудности, которые, насколько я знаю, еще не преодолены. По этой причине я позволю себе сообщить здесь о решении частной нелинейной задачи, причем делается частное предположение о начальном состоянии. Дело идет о вращении твердой частицы, и мы предполагаем: (а) тело имеет ось кинетической симметрии; если A, B, C его главные моменты инерции, то $A = B \neq C$; (б) во время $t=0$ угловая скорость направлена по оси симметрии, т. е. имеем

$$p_0 = q_0 = 0, \quad r_0 \neq 0.$$

§ 2. Механические дифференциальные уравнения нашей задачи следующие:

$$\left. \begin{aligned} A\dot{p} + (C - A)r\dot{q} + xp &= L_1(t), \\ A\dot{q} + (A - C)r\dot{p} + xq &= M_1(t), \\ C\dot{r} + xr &= N_1(t); \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

¹ См. Ю. Крутков и В. Дмитриев, Доклады Акад. наук СССР, I, 601, 1935. О непрерывных линейных системах (струны, стержни): Ю. Крутков, Доклады Акад. наук СССР, III, 295, 1935.

здесь $(-xp, -xq, -xr)$ момент сопротивления и (L_1, M_1, N_1) „случайный“ момент сил, сообщаемый частицами жидкости телу. Вместо (1) пишем:

$$\left. \begin{aligned} p + \alpha r q + k p &= L(t), \\ q + \alpha r p + k q &= M(t), \\ r + l r &= N(t), \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

где положено

$$\frac{C-A}{A} = \alpha, \quad \frac{x}{A} = k, \quad \frac{x}{C} = l \quad (3)$$

и

$$\left(\frac{L_1}{A}, \frac{M_1}{A}, \frac{N_1}{C} \right) = (L, M, N). \quad (4)$$

Согласно предположению (b), имеем (для $t=0$) $p_0=q_0=0$, $r_0 \neq 0$; легко получаем

$$\dot{r} = e^{-lt} \left(r_0 + \int_0^t e^{l\theta} N(\theta) d\theta \right) \quad (5)$$

и

$$\left. \begin{aligned} p &= \int_0^t e^{-k(t-\theta)} [L(\theta) \cos \alpha (R_t - R_\theta) - \\ &\quad - M(\theta) \sin \alpha (R_t - R_\theta)] d\theta, \\ q &= \int_0^t e^{-k(t-\theta)} [L(\theta) \sin \alpha (R_t - R_\theta) + \\ &\quad + M(\theta) \cos \alpha (R_t - R_\theta)] d\theta, \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

где положено

$$R_\xi = \int_0^\xi r(\eta) d\eta. \quad (7)$$

§ 3. Делим промежуток времени $(0, t)$ на n частей продолжительности τ и предполагаем τ малым. Тогда имеем приближенно:

$$r = r_0 e^{-lt} + \sum_{s=0}^{n-1} e^{-l(t-s\tau)} Z_s, \quad (8)$$

$$R_t = \frac{r_0}{l} (1 - e^{-lt}) + \sum_{s=0}^{n-1} \frac{1 - e^{-l(t-s\tau)}}{l} Z_s, \quad (9)$$

и

$$\left. \begin{aligned} e^{-kt} \int_0^t e^{k\theta} K(\theta) \frac{\cos \alpha}{\sin \alpha} (R_t - R_\theta) d\theta &= \\ &= e^{-kt} \sum_{s=0}^{n-1} e^{ks\tau} \frac{\cos \alpha}{\sin \alpha} (R_t - R_{s\tau}) W_s, \end{aligned} \right\} \quad (10)$$

где $K = L$ или M и $W_s = L(s\tau)\tau = X_s$ или $M(s\tau)\tau = Y_s$; Z_s соответственно равно $N(s\tau)\tau$. Различные выражения (10) мы по порядку обозначаем через $C(X)$, $C(Y)$, $S(X)$, $S(Y)$. Тогда имеем:

$$\left. \begin{aligned} p &= C(X) - S(Y), \\ q &= S(X) + C(Y). \end{aligned} \right\} \quad (11)$$

§ 4. Не входя в более тонкие соображения из теории вероятностей, полагаем:

$$\left. \begin{aligned} (X_s, dX_s) &= \sqrt{\frac{a}{2\pi k\tau}} e^{-\frac{aX_s^2}{2k\tau}} dX_s, \\ (Y_s, dY_s) &= \sqrt{\frac{a}{2\pi k\tau}} e^{-\frac{aY_s^2}{2k\tau}} dY_s, \\ (Z_s, dZ_s) &= \sqrt{\frac{b}{2\pi l\tau}} e^{-\frac{bZ_s^2}{2l\tau}} dZ_s, \end{aligned} \right\} \quad (12)$$

где (X_s, dX_s) и т. д. обозначает вероятность, что X_s лежит в промежутке $(X_s, X_s + dX_s)$. (12) полагаем справедливым для всех s . Вероятность, которую мы ищем, есть при аналогичных обозначениях

$$(p, dp; q, dq; r, dr) = w dp dq dr.$$

Она равна:

$$\begin{aligned} w dp dq dr &= \left(\frac{a}{2\pi k\tau}\right)^n \left(\frac{b}{2\pi l\tau}\right)^{\frac{n}{2}} \times \\ &\times \int \dots \int \exp \left[-\frac{a}{2k\tau} \sum_0^{n-1} (X_s^2 + Y_s^2) - \right. \\ &\left. - \frac{b}{2l\tau} \sum_0^{n-1} Z_s^2 \right] dX dY dZ, \end{aligned} \quad (13)$$

где $dX = dX_0 \dots dX_{n-1}$ и dY, dZ имеют соответствующее значение; область интегрирования дана неравенствами [см. (8), (10), (11)]:

$$\left. \begin{aligned} r - r_0 e^{-lt} &\leq \sum_0^{n-1} e^{-l(t-s\tau)} Z_s \leq \\ &\leq r - r_0 e^{-lt} + dr, \\ p &\leq \sum_0^{n-1} e^{-k(t-s\tau)} \cos \alpha (R_t - R_{s\tau}) X_s - \\ &- \sum_0^{n-1} e^{-k(t-s\tau)} \sin \alpha (R_t - R_{s\tau}) Y_s \leq \\ &\leq p + dp, \\ q &\leq \sum_0^{n-1} e^{-k(t-s\tau)} \sin \alpha (R_t - R_{s\tau}) X_s + \\ &+ \sum_0^{n-1} e^{-k(t-s\tau)} \cos \alpha (R_t - R_{s\tau}) Y_s \leq \\ &\leq q + dq \end{aligned} \right\} \quad (14)$$

или

$$\left. \begin{aligned} \rho &\leq \sum_0^{n-1} \alpha_s Z_s \leq \rho + d\rho, \\ p &\leq \sum_0^{n-1} (\beta_s X_s - \gamma_s Y_s) \leq p + dp, \\ q &\leq \sum_0^{n-1} (\gamma_s X_s + \beta_s Y_s) \leq q + dq. \end{aligned} \right\} \quad (14^*)$$

Выполняем сперва интегрирование при постоянных $Z_s (s=0, \dots, n-1)$. Так как „плоскости“ $\Sigma (\beta_s X_s - \gamma_s Y_s) = p$ и $\Sigma (\gamma_s X_s + \beta_s Y_s) = q$ ортогональны, то ортогональным преобразованием можем достичь того, что

$$\sum_0^{n-1} (X_s^2 + Y_s^2) = \Xi^2 + H^2 + \sum_1^{n-1} (\xi_s^2 + \eta_s^2), \quad (15)$$

где

$$\Xi = \frac{p}{|\nabla p|}, \quad H = \frac{q}{|\nabla q|}. \quad (16)$$

Для градиентов имеем

$$\begin{aligned} (\nabla p)^2 = (\nabla q)^2 &= \sum_0^{n-1} (\beta_s^2 + \gamma_s^2) = \sum_0^{n-1} e^{-2k(t-s\tau)} = \\ &= \frac{1 - e^{-2kt}}{2k\tau} = \frac{\Theta_1}{2k\tau}, \quad (\tau \text{ мало}), \end{aligned} \quad (17)$$

т. е. они не зависят от R . Таким образом получаем:

$$\begin{aligned} w dp dq dr &= \left(\frac{a}{2\pi k\tau} \right)^n \left(\frac{b}{2\pi l\tau} \right)^{\frac{n}{2}} e^{-\frac{a}{\Theta_1}(p^2+q^2)} \times \\ &\times dp dq \int \dots \int \exp \left[-\frac{b}{2l\tau} \sum_0^{n-1} Z_s^2 \right] dZ \left\{ \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{a\tau^2}{2k\tau} d\tau} \right\}^{2n-2} \end{aligned} \quad (18)$$

или

$$\begin{aligned} w dp dq dr &= \frac{a}{\pi \Theta_1} \left(\frac{b}{2\pi l\tau} \right)^{\frac{n}{2}} e^{-\frac{a}{\Theta_1}(p^2+q^2)} \times \\ &\times dp dq \int \dots \int \exp \left[-\frac{b}{2l\tau} \sum_0^{n-1} Z_s^2 \right] dZ. \end{aligned} \quad (18^*)$$

Для Z 'ов имеем область интегрирования

$$\rho \leq \sum_0^{n-1} \alpha_s Z_s \leq \rho + d\rho.$$

Поступая так, как выше, получаем:

$$\begin{aligned} \left(\frac{b}{2\pi l\tau} \right)^{\frac{n}{2}} \int \dots \int \exp \left[-\frac{b}{2l\tau} \sum_0^{n-1} Z_s^2 \right] dZ &= \\ &= \left(\frac{b}{\pi \Theta_2} \right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{a\rho^2}{\Theta_2}} d\rho, \end{aligned} \quad (19)$$

причем $\Theta_2 = 1 - e^{-2lt}$. Так как $\rho = r - r_0 e^{-lt}$, то получаем окончательно:

$$w = \frac{a}{\pi \Theta_1} \left(\frac{b}{\pi \Theta_2} \right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{a}{\Theta_1}(p^2+q^2) - \frac{b}{\Theta_2}(r-r_0 e^{-lt})^2}. \quad (20)$$

Для $t \rightarrow \infty$ получаем максвеллово распределение:

$$w_\infty = \frac{ab^{1/2}}{\pi^{3/2}} e^{-a(p^2+q^2) - br^2}. \quad (21)$$

Постоянные a и b таким образом равны:

$$a = \frac{A}{2kT}, \quad b = \frac{C}{2kT}, \quad (22)$$

причем здесь k обозначает постоянную Больцмана, T — абсолютная температура.

БРАУНОВСКОЕ ВРАЩАТЕЛЬНОЕ ДВИЖЕНИЕ ЧАСТИЦЫ С ОСЬЮ СИММЕТРИИ.

В предыдущей заметке я рассмотрел частный случай брауновского вращения частицы с осью симметрии ($A = B \neq C$), а именно тот случай, когда начальная угловая скорость (для $t=0$) имеет направление оси симметрии, т. е. имеем $p_0 = 0$.

$q_0 = 0$, $r_0 \neq 0$. Здесь я хочу дать решение задачи для общего случая. Для обозначений отсылаю к указанной заметке (цитируется далее как S).

1. Если p_0 и q_0 не равны нулю, то в решении „механической задачи“ S (6) p и q должны быть заменены на

$$\begin{aligned} P &= p - e^{-kt} (p_0 \cos \alpha R_t - q_0 \sin \alpha R_t), \\ Q &= q - e^{-kt} (p_0 \sin \alpha R_t + q_0 \cos \alpha R_t). \end{aligned} \quad (1)$$

В силу этого после интегрирования по X 'ам и Y 'ам [см. S (13)] мы вместо S (18) получаем:

$$\begin{aligned} w dp dq dr = \\ = \frac{a}{\pi \Theta_1} \left(\frac{b}{2\pi l \tau} \right)^{\frac{n}{2}} dp dq \int \dots \int \exp \left[-\frac{b}{2l\tau} \sum_0^{n-1} Z_s^2 - \right. \\ \left. - \frac{a}{\Theta_1} (P^2 + Q^2) \right] dZ_0 \dots dZ_{n-1} \end{aligned} \quad (2)$$

с областью интегрирования $p \leq \sum_0^{n-1} \alpha_s Z_s \leq p + dp$

[S (14, 14*)]. Здесь еще нужно подставить:

$$\begin{aligned} P^2 + Q^2 &= p^2 + q^2 + e^{-2kt} (p_0^2 + q_0^2) - \\ &- 2e^{-kt} [(pp_0 + qq_0) \cos \alpha R_t + (qp_0 - \\ &- pq_0) \sin \alpha R_t], \end{aligned} \quad (3)$$

$$R_t = \frac{r_0}{l} (1 - e^{-lt}) + \frac{1}{l} \sum_0^{n-1} (1 - \alpha_s) Z_s \quad (4)$$

[см. S (9)].

2. Интеграл в (2) приводим к виду

$$\begin{aligned} S &= \int \dots \int \exp \left[-A \sum_0^{n-1} Z_s^2 + \right. \\ &\left. + B \cos \left(\alpha^* \sum_0^{n-1} Z_s - \varphi \right) \right] dZ_0 \dots dZ_{n-1}. \end{aligned} \quad (5)$$

Здесь

$$A = \frac{b}{2l\tau}, \quad \alpha^* = \frac{a}{l},$$

$$B = \frac{2ae^{-kt}}{\Theta_1} \sqrt{p_0^2 + q_0^2} \sqrt{p^2 + q^2} \text{ и } \varphi = \varepsilon - c,$$

$$c = \alpha^* r_0 (1 - e^{-lt}) - \alpha^* \rho, \quad \varepsilon = \operatorname{arctg} \frac{qp_0 - pq_0}{pp_0 + qq_0}.$$

Перед интегралом стоит множитель

$$\begin{aligned} \frac{a}{\pi \Theta_1} \left(\frac{b}{2\pi l \tau} \right)^{\frac{n}{2}} dp dq \exp \left[-\frac{a}{\Theta_1} (p^2 + q^2 + \right. \\ \left. + e^{-2kt} (p_0^2 + q_0^2)) \right]. \end{aligned}$$

Ортогональное преобразование $Z_s = \sum_0^{n-1} a_{rs} \zeta_r$, причем $a_{0s} = \alpha_s / \nabla$,

$$\nabla = \sqrt{\sum_0^{n-1} \alpha_s^2},$$

дает нам, если принять во внимание область интегрирования,

$$\begin{aligned} S &= e^{-A \zeta_0^2} \int \dots \int \exp \left[-A \sum_1^{n-1} \zeta_r^2 + \right. \\ &\left. + B \cos \left(\alpha^* b_0 \zeta_0 + \alpha^* \sum_1^{n-1} b_r \zeta_r - \varphi \right) \right] d\zeta_1 \dots d\zeta_{n-1}, \end{aligned} \quad (6)$$

причем

$$b_0 = \sum_0^{n-1} \alpha_s / \nabla, \quad b_r = \sum_0^{n-1} a_{rs}.$$

Второе ортогональное преобразование

$$\zeta_s = \sum_1^{n-1} c_{rs} \xi_r, \quad c_{1s} = b_s / D,$$

$$D = \sqrt{\sum_1^{n-1} b_r^2}, \quad \text{т. е. } \xi_1 = \sum_1^{n-1} b_r \zeta_r / D, \quad \text{дает для } S:$$

$$S = e^{-A \zeta_0^2} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp [-A \xi_1^2 + B \cos (\alpha^* D \xi_1 + \alpha^* b_0 \zeta_0 - \varphi)] d \xi_1 \left(\frac{\pi}{A} \right)^{\frac{n-2}{2}}. \quad (7)$$

Но мы имеем

$$e^{B \cos (\alpha^* D \xi_1 + \varphi^*)} = I_0(B) + 2 \sum_{m=1}^{\infty} I_m(B) \cos m (\alpha^* D \xi_1 + \varphi^*), \quad (8)$$

где I_m обозначают функции Бесселя мнимого аргумента. Таким образом

$$S = e^{-A \zeta_0^2} \left(\frac{\pi}{A} \right)^{\frac{n-1}{2}} d \zeta_0 \left\{ I_0(B) + 2 \sum_{m=1}^{\infty} I_m(B) \cos m \varphi^* e^{-\frac{m^2 \alpha^{*2} D^2}{4A}} \right\}, \quad (9)$$

где $\varphi^* = \alpha^* b_0 \zeta_0 - \varphi$.

Но $\alpha_s = e^{-lt + ts}$, поэтому

$$\sum_0^{n-1} \alpha_s = \frac{1 - e^{-lt}}{l\tau}, \quad \nabla^2 = \frac{1 - e^{-2lt}}{2l\tau} = \frac{\Theta_2}{2l\tau}, \quad (10)$$

$$D^2 = \sum_{s,j=0}^{n-1} \sum_{r=1}^{n-1} a_{rs} a_{rj} = \sum_{s,j=0}^{n-1} \left(\delta_{sj} - \frac{\alpha_s \alpha_j}{\nabla^2} \right) = \frac{t}{\tau} - \frac{2(1 - e^{-lt})}{l\tau(1 + e^{-lt})}. \quad (11)$$

Собирая все вместе, получаем

$$w = \frac{a}{\pi \Theta_1} \left(\frac{b}{\pi \Theta_2} \right)^{1/2} \exp \left[-\frac{a}{\Theta_1} \{ p^2 + q^2 + e^{-2kt} (p_0^2 + q_0^2) \} - \frac{b}{\Theta_2} \rho^2 \right] \cdot \Sigma, \quad (12)$$

где Σ обозначает ряд

$$\Sigma = I_0 \left(\frac{2ae^{-kt}}{\Theta_1} \sqrt{p_0^2 + q_0^2} \sqrt{p^2 + q^2} \right) + + 2 \sum_{m=1}^{\infty} I_m \left(\frac{2ae^{-kt}}{\Theta_1} \sqrt{p_0^2 + q_0^2} \sqrt{p^2 + q^2} \right) \times \times \cos m \left\{ \alpha^* \left[r_0(1 - e^{-lt}) + + \frac{1 - e^{-lt}}{1 + e^{-lt}} \rho \right] - \varepsilon \right\} e^{-\frac{m^2 \alpha^{*2}}{2b} \left[lt - \frac{2(1 - e^{-lt})}{1 + e^{-lt}} \right]}. \quad (13)$$

Для $t \rightarrow \infty$ получаем максвеллово распределение

$$w = \frac{ab^{1/2}}{\pi^{1/2}} \exp [-a(p^2 + q^2) - br^2], \quad (14)$$

так как $I_0(0) = 1$, $I_m(0) = 0$ ($m = 1, 2, \dots$).

Для $p_0 = q_0 = 0$ получаем формулу S (20)*.

* Дальнейшие формулы: Ю. Крутков и И. Динер, Доклады Акад. наук СССР, III, 243, 1935.

Б. И. ДАВЫДОВ

БРАУНОВСКОЕ ДВИЖЕНИЕ КАК ПРЕДЕЛ ТОЧНОСТИ ФИЗИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ.

§ 1. ВВЕДЕНИЕ.

Для классической физики характерно было молчаливое предположение о том, что для точности физических измерений не имеется никаких естественных пределов, и всякое измерение можно при желании произвести сколь угодно точно. Разумеется, экспериментатор всегда имеет дело с конкретным прибором, который обладает вполне определенной чувствительностью и дает соответствующую точность при измерениях. Предполагалось, однако, что принципиально всегда возможно построить более точный прибор, который сможет дать желаемую, сколь угодно высокую точность.

Дело, однако, существенно изменилось, когда экспериментаторы, непрерывно повышая точность своих измерений, подошли к тем пределам, за которыми твердые тела, из которых построены все физические приборы, не могут уже рассматриваться как непрерывное сплошное вещество. Совершенно ясно, что если линейка состоит из отдельных атомов, то непосредственное измерение длины с помощью этой линейки неизбежно даст погрешность порядка расстояния между атомами.

Как известно, с развитием молекулярной физики выяснилось, что классическая механика не может применяться к атомным процессам. В сменившей ее квантовой механике существенную роль играет как раз признание принципиальной невозможности сколь угодно точных измерений. Эта невозможность находит свое математическое выражение в соотношениях неопределенности Гейзенберга: при одновременном измерении импульса и координаты материальной частицы неточности в их определении всегда таковы, что их произведение не может быть ниже известного предела: $\delta p \cdot \delta x \geq h$. Такая неопределенность заставляет признать, что обычные представления о пространстве и времени имеют лишь ограниченную применимость в области внутриатомных явлений.

Нас сейчас, однако, интересуют не эти далеко идущие выводы. Все части физических приборов имеют очень большую массу по сравнению с массой отдельного атома, и при непосредственных измерениях — а только о таких мы здесь будем говорить — квантовые соотношения неопределенности обычно не могут играть никакой роли. Естественный предел точности физических измерений создается при этом только молекулярной структурой приборов и их тепловым движением. Это тепловое движение приводит к тому, что стрелка прибора никогда не находится в покое: она все время находится в брауновском движении, совершенно аналогичном брауновскому движению взвешенных в жидкости частичек. В результате показание прибора отсчитывается всегда с некоторой погрешностью, зависящей от конкретного типа прибора.

Несколько случаев брауновского движения, имеющих значение при физических измерениях, было

указано Смолуховским еще в 1912 г.*. Затем, в 1913 г., ряд примеров брауновского движения как механических, так и электрических систем разобрала де Гаас-Лоренц¹. Однако тогда вопрос о влиянии брауновского движения на точность физических измерений не привлек к себе внимания. Актуальным он стал в 1925 г., когда Молль и Бюргер⁵⁶ при помощи сконструированного ими, ныне общезвестного „термореле“ повысили примерно в сто раз чувствительность гальванометра Молля. При этом оказалось, что зеркальце прибора, вместо того чтобы оставаться в покое, совершает неправильные флюктуации. Гальванометры были при этом тщательно защищены от всех тепловых, электромагнитных и механических воздействий, и флюктуации были сначала приписаны каким-то микросейсмическим причинам. Вскоре после этого Изинг⁴⁴ указал, что в действительности мы здесь имеем дело с брауновскими флюктуациями; дальнейшие исследования полностью подтвердили эту точку зрения и дали также и правильную зависимость от температуры.

И раньше в литературе можно было найти указания на флюктуации таких очень чувствительных приборов, как радиометры, гальванометры и т. п. Быть может, эти флюктуации также следовало рассматривать как брауновское движение частей прибора. Однако общее внимание к этому вопросу привлекли только работы Изинга.

Если рассматривать прибор, в течение длительного времени находящийся в равновесии — в нулевом положении, без нагрузки, или же под действием

постоянной нагрузки, то средняя величина брауновских флюктуаций показаний прибора может быть определена на основании общего закона статистической механики, закона о равномерном распределении энергии. Это дает возможность легко найти для каждого конкретного типа прибора соответствующую погрешность отдельного мгновенного измерения. Разумеется, можно повысить точность измерений, если наблюдать за прибором в течение некоторого времени и определять затем среднее его показание за это время. Вопрос о получающейся при этом погрешности носит уже значительно более сложный характер. Здесь необходимо знать уже не только величину, но и форму брауновских флюктуаций показаний прибора. Для обычного случая — прибора, обладающего устойчивым положением равновесия, получающаяся при таком „статистическом“ наблюдении точность измерений определена Зернике⁵². Аналогичный характер должно носить определение брауновской погрешности прибора, находящегося под нагрузкой, быстро меняющейся со временем (помимо ее брауновских флюктуаций).

§ 2. Величина флюктуаций.

Рассмотрим сначала вопрос в общем виде. Физический прибор представляет собой обычно некоторую механическую систему с одной степенью свободы, систему „статическую“, которая может совершать колебания около своего положения равновесия. Обозначим показание прибора через x (это может быть угол поворота стрелки или зеркальца и т. д.); пусть в положении равновесия $x = 0$. Потенциальную энергию прибора вблизи положения $x = 0$ мы

* См. здесь, стр. 188, 211.

¹ См. указатель литературы в конце книги.

можем разложить в ряд по степеням x , причем это разложение должно начинаться с квадратичного члена, так как $x=0$ должно быть положением равновесия:

$$U = \frac{1}{2} Ax^2 + \dots \quad (1)$$

Так как нас сейчас интересуют только малые отклонения от положения равновесия, члены, содержащие более высокие степени x , можно вообще отбросить. Таким образом — Ax будет (обобщенная) упругая сила, возвращающая прибор в положение равновесия.

По общим законам статистической механики, прибор, находящийся в тепловом равновесии, не будет постоянно находиться в положении $x=0$. Он будет совершать около этого положения неправильные колебания — флюктуации. Эти флюктуации совершенно аналогичны брауновскому движению частицы, находящейся под действием упругой силы, около своего положения равновесия: случай, рассмотренный еще Эйнштейном.¹ Вероятность отклонения x должна быть при этом равна

$$W(x)dx = Ce^{-\frac{U}{kT}} dx, \quad (2)$$

причем постоянная C определяется из условия:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} W(x)dx = 1.$$

¹ См. здесь, стр. 32.

Подставляя сюда значение U из формулы (1), получим:

$$W(x)dx = \sqrt{\frac{A}{2\pi kT}} \cdot e^{-\frac{Ax^2}{2kT}} dx. \quad (3)$$

Это не что иное, как гауссовский закон ошибок. Отсюда находим среднее квадратичное отклонение:

$$\bar{x} = \sqrt{\overline{x^2}} = \sqrt{\frac{kT}{A}}. \quad (4)$$

Средняя потенциальная энергия флюктуаций будет при этом $\bar{U} = \frac{1}{2} A\bar{x}^2 = \frac{1}{2} kT$. Это можно рассматривать как частный случай общего статистического закона о равномерном распределении энергии по степеням свободы.

Случайные флюктуации могут быть, таким образом, сколь угодно большими, но отклонения, значительно превышающие \bar{x} , крайне мало вероятны.

Нужно подчеркнуть, что вероятности отклонений, происходящих в течение большого промежутка времени, совершенно не зависят от специального механизма, вызывающего эти брауновские колебания, и зависят только от абсолютной температуры T . Непосредственные причины брауновского движения в разных случаях могут быть совершенно различные, как, например, толчки молекул окружающего прибор воздуха, флюктуации электрического заряда или тока в проводниках и т. д. С изменением механизма взаимодействия прибора с окружающей его средой меняется характер брауновского движения, форма колебаний и т. д. Средняя же величина флюктуаций при этом совершенно не изменяется. Нельзя поэтому понизить погрешность при измерениях, создаваемую

брауновским движением, помещая, например, прибор в вакуум и т. п.: на средней погрешности это совершенно не отразится.

Оценим теперь эту погрешность. Обозначим измеряемую величину буквой q . Чувствительность прибора тогда будет

$$s = \frac{\delta x}{\delta q}. \quad (5)$$

Таким образом, по формуле (4), средняя квадратичная погрешность в определении q будет

$$\bar{\delta q} = \frac{1}{s} \sqrt{\frac{kT}{A}}. \quad (6)$$

При всяком измерении приходится определять разность двух показаний прибора: в нулевом положении и под нагрузкой. Если считать, что нулевое положение прибора в результате многих измерений определено точно, показание же под нагрузкой определяется посредством мгновенного отсчета, то средняя погрешность дается выражением (6). Если же оба положения определяются однократным отсчетом, то средний квадрат погрешности удвоится. Действительно, два отсчета являются статистически независимыми событиями, следовательно

$$(\overline{\delta x_1 + \delta x_2})^2 = \overline{\delta x_1}^2 + \overline{\delta x_2}^2 = 2\overline{\delta x}^2.$$

Таким образом $\bar{\delta q}$ в этом случае нужно еще помножить на $\sqrt{2}$.

Формула (6) позволяет в каждом отдельном случае, зная s и A , определить среднюю погрешность. При температуре $+18,4^\circ \text{C}$, т. е. $T = 291,55^\circ \text{abs.}$, $kT = 4 \cdot 10^{-14}$ эрг.

Мы переходим теперь к вопросу о форме брауновских флуктуаций измерительных приборов, т. е. о законе их изменения со временем. Это уже значительно более сложный вопрос, который нельзя разрешить, подобно вопросу о величине флуктуаций, на основании общих принципов статистики равновесных состояний; он требует более детального исследования механизма брауновского движения.

Пусть в некоторый момент времени t_0 состояние механической системы, находящейся в брауновском движении, известно; например, задано отклонение $x(t_0)$ какого-либо физического прибора и начальная его скорость $\dot{x}(t_0)$. На основании такого начального условия мы, однако, еще не можем в точности указать, в каком положении будет находиться наш прибор в более поздний момент времени t . В самом деле, действующие на прибор брауновские силы могут в зависимости от случайных обстоятельств принимать различные значения, и мы можем указать лишь вероятность $w(x, \dot{x}, t)$ того, что состояние прибора в момент t будет описываться величинами x и \dot{x} . Исследования показывают, что эта вероятность должна удовлетворять некоторому дифференциальному уравнению типа обобщенного уравнения диффузии, так называемому уравнению Фоккера-Планка^{4, 5, 85, 89, 40, 41}, и к решению этого уравнения с соответствующими начальными и пограничными условиями может быть приведено решение всех задач на брауновское движение. Мы, однако, не будем рассматривать этого уравнения и ограничимся упрощенным методом, указанным впервые Орнштейном¹⁰, который позволяет находить изменение средних

значений различных величин со временем, не вводя указанной выше вероятности состояния.

Составим уравнение движения для нашего прибора. Кроме полученной в § 2 обобщенной упругой силы — Ax , мы должны ввести еще случайную брауновскую силу F . Мы можем рассматривать множество приборов, находящихся в начальный момент времени в одинаковом состоянии; сила F будет в различных приборах разная, и мы можем найти ее среднее значение \bar{F} . Это среднее значение вполне соответствует макроскопической силе трения, и можно показать, что оно должно быть пропорционально — x :

$$F = \bar{F} + F_1 = -px + F_1, \quad \bar{F}_1 = 0. \quad (7)$$

Сила — px проявляется как диссипативный, тормозящий движение фактор; быстро меняющаяся со временем сила F_1 является, наоборот, причиной брауновского движения.

В результате уравнение движения принимает вид:

$$M\ddot{x} + px + Ax = F_1(t). \quad (8)$$

Здесь M — масса или момент инерции прибора, так что кинетическая его энергия будет $\frac{1}{2} M\dot{x}^2$. Если теперь ввести незатухающую частоту собственных колебаний прибора ω и его постоянную затухания n :

$$\omega = \sqrt{\frac{A}{M}}, \quad n = \frac{p}{2M\omega}, \quad (9)$$

то уравнение (8) принимает вид:

$$\ddot{x} + 2n\omega\dot{x} + \omega^2x = f(t), \quad (10)$$

где

$$f = \frac{1}{M} F_1.$$

Чтобы лучше уяснить себе физические соотношения, мы рассмотрим сперва более простой случай, а именно: в уравнении (8) положим $A = 0$.

Обозначив $x = u$, $\frac{p}{M} = \beta$, мы получим тогда:

$$\ddot{u} + \beta\dot{u} = f(t). \quad (11)$$

Интегрируя это уравнение, находим:

$$u = u_0 e^{-\beta t} + e^{-\beta t} \int_0^t f(s) e^{\beta s} ds. \quad (12)$$

Здесь u_0 означает скорость в момент $t = 0$. Усредняя это выражение по всем возможным значениям $f(t)$, получаем, благодаря тому, что $\bar{f} = 0$:

$$\bar{u} = u_0 e^{-\beta t}. \quad (13)$$

Мы видим, что сила $\bar{F} = -M\beta\dot{x}$ для средней скорости \bar{u} действительно играет роль макроскопической силы трения. Составим выражение для среднего квадрата скорости:

$$\begin{aligned} \overline{u^2} &= u_0^2 e^{-2\beta t} + e^{-2\beta t} \left\{ \int_0^t f(s) e^{\beta s} ds \right\}^2 = \\ &= u_0^2 e^{-2\beta t} + e^{-2\beta t} \int_0^t \int_0^t f(s) f(s') e^{\beta(s+s')} ds ds'. \end{aligned}$$

Сила $f(t)$ меняется быстро и неправильно; следовательно, среднее значение: $\overline{f(s)f(s')}$ может заметно отличаться от нуля только тогда, когда s' очень мало отличается от s : $s' = s + \tau$. Поэтому в последнем интеграле в показательной функции можно положить $s' = s$; интегрирование по τ мы можем при этом распространить до ∞ , так как при большом τ подинтегральное выражение быстро исчезает:

$$\begin{aligned} \overline{u^2} &= u_0^2 e^{-2\beta t} + \int_0^\infty \overline{f(s)f(s+\tau)} d\tau \cdot \int_0^t e^{2\beta s} ds = \\ &= u_0^2 e^{-2\beta t} + \frac{1}{2\beta} (1 - e^{-2\beta t}) \overline{ff}, \end{aligned} \quad (14)$$

где обозначено

$$\int_0^\infty \overline{f(s)f(s+\tau)} d\tau = \overline{ff}. \quad (15)$$

В пределе при $t \rightarrow \infty$ должно быть $M\overline{u^2} = kT$. Следовательно,

$$\overline{ff} = 2M\beta kT, \quad (16)$$

независимо от времени s . Это выражение для \overline{ff} должно оставаться справедливым и при $A \neq 0$.

Эти соотношения показывают, почему усиление брауновских воздействий, т. е. увеличение силы $f(t)$, не приводит к увеличению средней энергии брауновских флюктуаций прибора. Согласно формуле (16), с увеличением \overline{ff} при неизменной температуре, коэффициент трения β также возрастает; соответственно этому скорость u , сообщаемая при-

бору каждым отдельным брауновским импульсом, затухает быстрее, и средняя энергия не меняется. Так, например, $f(t)$ можно увеличить, повышая плотность воздуха, окружающего прибор. Толчки молекул о прибор тогда будут происходить чаще, но одновременно увеличится и воздушное затухание прибора, и импульс, сообщаемый прибору каждым отдельным толчком, будет исчезать быстрее. Указанным путем, выражая брауновскую силу f через коэффициент трения, этот метод позволяет находить не только средние значения различных величин, но и их изменение со временем [формула (14)].

Вопрос о форме брауновских флюктуаций измерительных приборов, обладающих положением равновесия, был исследован Уленбеком и Гаудесмитом³⁰; их вывод напоминает метод Шоттки⁴³, примененный им при исследовании „дробового эффекта“. С небольшими изменениями он сводится к следующему.

Функцию $f(t)$ в уравнении (10) мы можем за большой промежуток времени S разложить в ряд Фурье:

$$f(t) = \sum_{l=0}^{\infty} (f_l \cos \omega_l t + g_l \sin \omega_l t), \quad (17)$$

где

$$\begin{aligned} \omega_l &= \frac{2\pi l}{S}, & f_l &= \frac{2}{S} \int_0^S f(t) \cos \omega_l t dt, \\ g_l &= \frac{2}{S} \int_0^S f(t) \sin \omega_l t dt. \end{aligned} \quad (18)$$

Теперь интеграл уравнения (10) может быть записан в виде:

$$x(t) = \sum_l x_l(t) = \sum_l \frac{1}{(\omega^2 - \omega_l^2)^2 + (2n\omega\omega_l)^2} \{ [f_l(\omega - \omega_l)^2 - 2ng_l\omega_l] \cos \omega_l t + [2nf_l\omega_l + g_l(\omega^2 - \omega_l^2)] \sin \omega_l t \}. \quad (19)$$

Интегрируя это выражение по времени от 0 до S , мы найдем среднюю интенсивность отдельных гармонических составляющих брауновского движения:

$$\overline{x_l^2} = \frac{1}{2} \frac{\overline{f_l^2} + \overline{g_l^2}}{(\omega^2 - \omega_l^2)^2 + (2n\omega\omega_l)^2}. \quad (20)$$

Нам остается определить $\overline{f_l^2} + \overline{g_l^2}$. По формулам (18) имеем:

$$\begin{aligned} \overline{f_l^2} &= \frac{4}{S^2} \left\{ \int_0^S f(t) \cos \omega_l t dt \right\}^2 = \\ &= \frac{4}{S^2} \int_0^S \int_0^S \overline{f(s) f(t)} \cos \omega_l s \cdot \cos \omega_l t ds dt. \end{aligned}$$

Преобразуя это выражение так же, как при выводе формулы (15), мы получаем:

$$\begin{aligned} \overline{f_l^2} &= \frac{4}{S^2} \int_0^S \overline{f(t) f(t+\tau)} dt \cdot \int_0^S \cos^2 \omega_l t dt = \\ &= \frac{2}{S} \int_0^S \overline{f(t) f(t+\tau)} dt. \end{aligned}$$

Это выражение от t зависеть не должно, так как $f(t)$ носит случайный характер. Для нас существенно, однако, что оно не зависит и от l . Из

соображений симметрии ясно, что $\overline{g^2} = \overline{f^2}$, так что $\overline{f^2} + \overline{g^2} = 2\overline{f^2}$. Значение $\overline{f^2}$ легко может быть найдено из того условия, что полная потенциальная энергия флюктуаций должна равняться $\frac{1}{2} kT$:

$$\frac{1}{2} A \overline{x^2} = \frac{1}{2} A \sum_l \overline{x_l^2} = \frac{1}{2} kT. \quad (21)$$

Заменяя суммирование по l интегрированием, получаем:

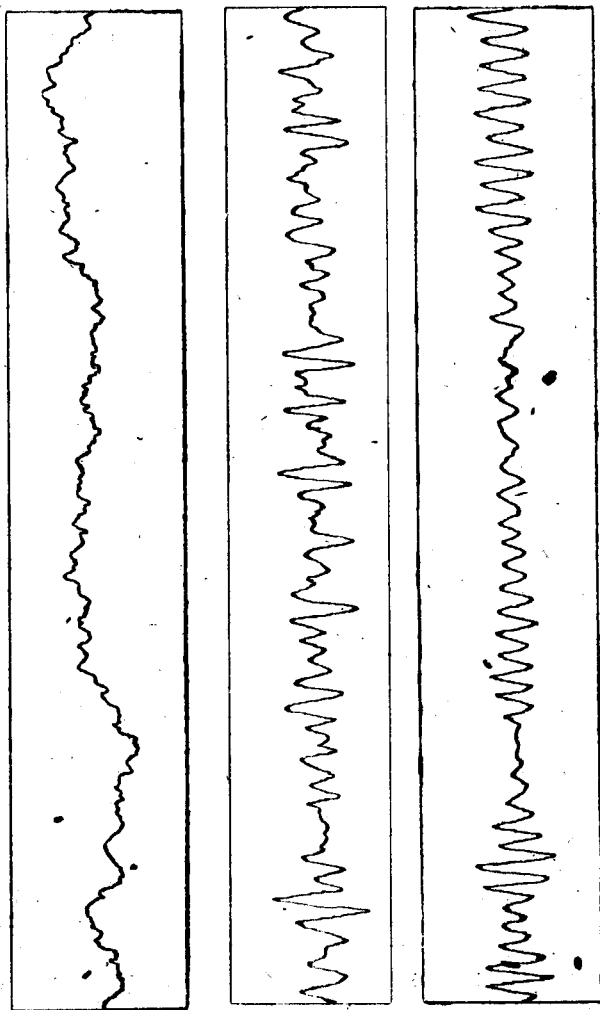
$$\sum_l \overline{x_l^2} = \frac{\overline{f^2} S}{2\pi\omega^3} \int_0^\infty \frac{dx}{(1+x^2)^2 + (2\pi x)^2} = \frac{\overline{f^2} S}{8\pi\omega^3}.$$

Теперь по формуле (21) можем найти $\overline{f^2}$; подставляя его значение в формулу (20), находим окончательно:

$$\overline{x_l^2} = \frac{8nkT}{S} \cdot \frac{1}{(\omega^2 - \omega_l^2)^2 + (2n\omega\omega_l)^2}. \quad (22)$$

Физический смысл этой формулы очень прост: то, что $\overline{f_l^2}$ не зависит от l , означает, что при брауновском движении все частоты колебаний возбуждаются одинаково; благодаря же резонансу выделяются преимущественно частоты, близкие к собственной частоте прибора, причем резонанс проявляется тем сильнее, чем меньше затухание прибора. Эти общие соображения имелись уже у Шоттки. На опыте такая зависимость формы брауновских флюктуаций от затухания проявляется очень отчетливо. На рис. 12 воспроизведены кривые, полученные Капплером⁶², изображающие брауновские флюктуации зеркала, подвешенного на крутильной нити. Постоянная затухания менялась путем изменения плотности воздуха.

Рис. 12. Брауновское движение зеркала, подвешенного на кварцевой нити (по Каппелеру), при давлении (сверху вниз): 10^{-4} мм, 10^{-3} мм, 1 мм.



§ 4. ПРОСТЕЙШИЕ МЕХАНИЧЕСКИЕ ПРИВОРЫ.

Рассмотрим теперь конкретнее несколько простейших приборов.

а. Химические весы (Изинг⁵⁰). Пусть длина плеч весов будет $2a$, нагрузка на каждой чашке — m ; x здесь будет означать угол поворота стрелки, т. е. рычага весов. Если момент силы тяжести, возвращающей весы в положение равновесия, обозначить — $A\delta x$, то в положении равновесия $A\delta x = Ag\delta m$, где δm — разница в нагрузке на чашках весов, а δx — соответствующее отклонение. Следовательно, чувствительность будет:

$$s = \frac{\delta x}{\delta m} = \frac{ag}{A}. \quad (23)$$

Постоянную A мы можем выразить через период собственных колебаний весов (пренебрегая при этом массой плеч)

$$\tau = 2\pi a \sqrt{\frac{2m}{A}}. \quad (24)$$

Теперь по формуле (6) находим среднюю неточность в определении m , создаваемую брауновским движением весов:

$$\overline{\delta m} = \frac{\sqrt{AkT}}{ag} = \frac{2\pi \sqrt{2mkT}}{g\tau}. \quad (25)$$

Таким образом брауновское движение отдельных деталей весов, толчки молекул окружающего воздуха и тому подобные причины вызывают неправильные колебания чашек весов, в среднем соответствующие колебаниям нагрузки на δm .

Этому соответствует линейное смещение чашек весов в вертикальном направлении

$$\overline{\delta z} = a \overline{\delta x} = \frac{\tau}{2\pi} \sqrt{\frac{kT}{2m}}. \quad (26)$$

Если сюда подставить $kT = 2 \cdot 10^{-14}$ и $g = 981$, то это дает

$$\overline{\delta m} = 1,81 \cdot 10^{-9} \frac{\sqrt{m}}{\tau} \text{ г},$$

$$\overline{\delta z} = 2,25 \cdot 10^{-8} \frac{\tau}{\sqrt{m}} \text{ см.}$$

Так, например, при $m = 1000 \text{ г}$ и $\tau = 10 \text{ сек.}$ $\overline{\delta m} = 5,72 \cdot 10^{-9} \text{ г}$ и $\overline{\delta z} = 7,12 \cdot 10^{-9} \text{ см.}$ Разумеется, такие погрешности в настоящее время не могут иметь никакого значения: достигнутый предел точности порядка 10^{-5} .

б. Пружинные весы. Аналогичные результаты получаются и в случае пружинных весов. Здесь δx будет уже вертикальное смещение чашки весов. Изменение нагрузки $g \delta m$ уравнивается соответствующим изменением упругой силы — $A \delta x$. Следовательно чувствительность будет

$$s = \frac{\delta x}{\delta m} = \frac{g}{A}. \quad (27)$$

Постоянную A опять можем выразить через период свободных колебаний τ . Если под m понимать массу нагрузки вместе с чашкой весов, то, пренебрегая массой пружины,

$$\tau = 2\pi \sqrt{\frac{m}{A}} \quad (28)$$

и в результате получается

$$\overline{\delta m} = \frac{\sqrt{AkT}}{g} = \frac{2\pi}{g\tau} \sqrt{mkT}, \quad (29)$$

в $\sqrt{2}$ раз меньше, чем в случае химических весов.

с. Подвешенное зеркальце. Одним из самых простых приборов, позволяющих наблюдать брауновские флуктуации, является легкое зеркальце, подвешенное на способной закручиваться тонкой упругой нити (этот пример был указан еще Смолуховским). Если длину нити обозначить l , радиус ее a и модуль сдвига материала, из которого сделана нить, G , то потенциальная энергия нити, нижний конец которой закручен на угол φ , будет:

$$U = \frac{1}{2} A \varphi^2 = \frac{\pi a^4 \varphi^2 G}{4l}. \quad (30)$$

Средняя потенциальная энергия при флуктуациях должна равняться $\frac{1}{2} kT$. Следовательно,

$$\overline{\delta \varphi} = \sqrt{\overline{\varphi^2}} = \sqrt{kT \cdot \frac{2l}{\pi a^4 G}}. \quad (31)$$

Так, например, при $kT = 4 \cdot 10^{-14}$ (т. е. при температуре 18°C) для тонкой кварцевой нити с $A = 10^{-6}$ получаем $\overline{\delta \varphi} = 2 \cdot 10^{-4}$.

Гаудейк и Зеeman⁵⁸, а затем Герлах и Лерер⁵⁹ наблюдали колебания подвешенного на такой нити зеркальца, отражая от него пучок света на удаленную шкалу. С кварцевой нитью в несколько микрон в диаметре и в несколько сантиметров длиной, с зеркальцем размерами $0,8 \times 1,6 \text{ мм}^2$, на шкале, удаленной на $1,5 \text{ м}$, получались браунов-

ские колебания порядка нескольких сантиметров. С более тонкой нитью получены были флюктуации до одного метра. Наблюдавшееся среднее отклонение с точностью до 7% совпадало с предписываемым теорией.

Капплер⁶³ воспользовался брауновским движением подвешенного зеркальца для точного определения числа Авогадро. Регистрируя флюктуации зеркальца на движущейся фотографической ленте, он по формуле (31) находил значение Больцмановской постоянной k , а затем N определялось по газовой постоянной: $N = \frac{R}{k}$. Постоянная нити A

тщательно определялась, с точностью до 0,2%. В результате ста часов наблюдений для N было получено значение $6,059 \cdot 10^{23}$, с точностью до 1%. Наблюдения производились также и при самых разнообразных давлениях — от атмосферного и до 10^{-4} мм. При этом характер флюктуаций очень сильно менялся, как этого и требует формула (22): в то время как при атмосферном давлении получалось нечто приближающееся к „кривой, не имеющей касательной“, при низких давлениях получались почти чистые гармонические колебания. Однако средняя величина флюктуаций от давления не зависела, как это и вытекает из общей теории. Некоторые из полученных Капплером кривых воспроизведены выше на рис. 12. Во второй работе Капплер попытался повысить точность определения N , тщательно исключая влияние случайных механических воздействий. Он при этом определял не среднее смещение $\delta\varphi$, а средний квадрат угловой скорости φ^2 : средняя кинетическая энергия

флюктуаций будет тогда $\frac{1}{2} I \overline{\dot{\varphi}^2}$, где I момент инерции зеркальца; она опять-таки должна равняться $\frac{1}{2} kT$ и отсюда можно определить k — независимо от $\delta\varphi$.

В обзоре Баулинг-Барнеса и Сильвермана⁵⁵ разобран случай, когда два зеркальца подвешены на крутильной нити одно над другим. При этом средняя флюктуация для каждого зеркальца получается такая, как будто второе зеркальце отсутствует; флюктуации одного зеркальца по отношению к другому происходят так, как будто второе зеркальце было закреплено.

Таким образом во всяком приборе с подвешенным на крутильной нити зеркальцем, как, например, радиометр Никольса или гальванометр (последний ниже будет рассмотрен подробнее), должны наблюдаться брауновские флюктуации. Создаваемую ими относительную погрешность при измерениях можно понизить, уменьшая постоянную A . Действительно, отклонение, создаваемое заданным воздействием на прибор, обратно пропорционально A , средняя же величина брауновских колебаний по формуле (31) — только \sqrt{A} . Пределом здесь является механическая прочность, с одной стороны, и повышающаяся с уменьшением A длительность измерений, с другой.

§ 5. УПРУГАЯ СТРУНА.

Упругая струна представляет собой уже механическую систему с бесконечно большим числом степеней свободы (если не учитывать ее атомного строения), и этим вопрос значительно усложняется.

Смолуховский получил выражение для средней флюктуации нижнего конца свободно свисающей струны, предположив для упрощения, что вся струна колеблется как твердая палочка, шарнирно закрепленная своим верхним концом. Увеличение потенциальной энергии такой палочки в поле силы тяжести при отклонении ее нижнего конца на δx будет

$$U = \frac{\pi a^2 \rho g}{4} \delta x^2, \quad (32)$$

где a радиус струны, ρ ее плотность. Приравняв это выражение $\frac{1}{2} kT$, найдем среднюю флюктуацию:

$$\overline{\delta x} = \sqrt{\frac{2kT}{\pi a^2 \rho g}}. \quad (33)$$

От длины струны она здесь не зависит. Элементарным путем можно найти и среднюю флюктуацию средней точки упругой струны, закрепленной на обоих концах, если принять для упрощения, что при флюктуациях каждая половинка струны остается прямой, так что струна изгибается только в середине, как будто там сосредоточена вся ее масса. Тогда увеличение потенциальной энергии при поперечном смещении середины на δx будет:

$$U = F \delta l = \frac{2F \delta x^2}{l}. \quad (34)$$

Здесь F натяжение струны, l ее длина. Это дает для средней флюктуации:

$$\overline{\delta x} = \sqrt{\frac{kT}{4F}}. \quad (35)$$

Любопытно, что строгий расчет приводит здесь к тому же самому результату.

Экспериментально Прибрам наблюдал флюктуации длинных цепочек бактерий, подвешенных к покровному стеклу. Он смог при этом подтвердить формулу (32). Позже Гаудейк и Зеeman⁵⁸ изучали брауновские колебания тонких проволок — платиновых (толщиной в 1μ) и кварцевых (в 2μ). Они также получили при этом согласие с теорией.

Точный расчет средних флюктуаций для закрепленной на концах упругой струны может быть произведен следующим образом. Если длину струны обозначить l и поперечное смещение (флюктуацию) в точке x $u(x)$, то увеличение потенциальной энергии струны при ее деформациях будет:

$$U = F \delta l = \frac{1}{2} F \int_0^l \left(\frac{du}{dx} \right)^2 dx. \quad (36)$$

Смещения $u(x)$ можно разложить в ряд Фурье причем в разложение войдут только синусы, так как $u(0) = u(l) = 0$:

$$u(x) = \sum_{n=1}^{\infty} u_n \sin \left(n\pi \frac{x}{l} \right). \quad (37)$$

Теперь потенциальная энергия струны принимает вид:

$$\begin{aligned} U &= \sum_n U_n = \frac{1}{2} F \sum_n \left(\frac{n\pi}{l} \right)^2 \int_0^l a_n^2 \cos^2 \left(n\pi \frac{x}{l} \right) dx = \\ &= \frac{F}{4} \sum_n \frac{n^2 \pi^2}{l} a_n^2. \end{aligned} \quad (38)$$

Каждое из колебаний с длиной волны $\frac{l}{n\pi}$ мы должны рассматривать как степень свободы нашей механической системы, и согласно закону о равномерном распределении энергии каждой из них в среднем следует приписать потенциальную энергию $\frac{kT}{2}$:

$$\overline{U_n} = \frac{n^2 \pi^2 F'}{4l} a_n^2 = \frac{kT}{2}. \quad (39)$$

Колебания с разной длиной волны происходят при флюктуациях со случайными, независимыми друг от друга фазами; следовательно, $\overline{u_m u_n} = 0$. Поэтому, подставляя значение $\overline{u_n^2}$ из (31) в формулу (37), получим:

$$\overline{u^2(x)} = \frac{2lkT}{\pi^2 F'} \sum_n \frac{1}{n^2} \sin^2 \left(n\pi \frac{x}{l} \right) \quad (40)$$

— средний квадрат флюктуации в точке x . В частности, при $x = \frac{l}{2}$ это дает:

$$\overline{u^2 \left(\frac{l}{2} \right)} = \frac{2lkT}{\pi^2 F'} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} = \frac{lkT}{4F'},$$

что совпадает с формулой (35).

Если, следовательно, рассматривать какой-либо физический прибор, содержащий упругую струну, как, например, струнный гальванометр, то средние флюктуации в таком приборе определяются формулами (35) и (40). Эйнтховен⁵⁷, применяя струнный гальванометр со струной в 1,8 см длиной и 0,2 μ толщиной при усилении в 2000 раз, смог обна-

ружить такие брауновские флюктуации. Точно так же, как это получилось у Капплера с подвешенным зеркальцем, при атмосферном давлении флюктуации были совершенно неправильные, тогда как при низком давлении резко выделялась основная частота колебаний струны. С обычным прибором этого рода измерение токов, меньших 10^{-12} ампер, благодаря флюктуациям становится невозможным.

Ван Лир и Уленбек³² нашли также и изменение средних флюктуаций со временем для струны, вышедшей в начальный момент времени из заданного положения. Получающихся сложных формул мы здесь приводить не будем. В той же работе они решили аналогичную задачу и для упругого стержня. Равновесное распределение флюктуаций для этого случая [аналогично формуле (40)] несколько ранее нашел Гаудейк²⁵.

Совершенно аналогичные соображения должны относиться и к любым иным системам с бесконечным числом степеней свободы, например к упругой мембране. Мембрана, так же как и струна, не будет оставаться в положении равновесия, а будет совершать неправильные брауновские флюктуации, величина которых зависит от температуры. Если мембрана применяется, например, для измерения давления, то эти флюктуации эквивалентны флюктуациям давления (собственно ими они непосредственно и вызываются), и измерение давления всегда будет производиться с некоторой неточностью или, лучше сказать, неопределенностью, так как здесь флюктуирует само давление. С этими флюктуациями мембран связан интересный вопрос о нижнем пределе чувствительности человеческого уха. Этот предел должен быть во всяком случае таков, чтобы брауновские флюктуации не были

слышны, так как иначе все время будет слышен равномерный шум.

И при дных механических измерениях могут скачиваться брауновские флюктуации. Так, маятник никогда не может совершать чисто гармонических колебаний: средняя флюктуация его потенциальной энергии опять будет $\frac{1}{2} kT$, и этому соответствуют флюктуации его периода. Далее, длина линейки также подвержена флюктуациям в результате теплового движения ее атомов. Впрочем, получающиеся при этом флюктуации длины совершенно ничтожны.

§ 6. Электромагнитные флюктуации.

До сих пор у нас речь шла о чисто механическом брауновском движении отдельных частей приборов. Если теперь перейти к электромагнитным системам, то вопрос требует обобщения. В результате теплового движения электронов и тому подобных причин, ни сила тока в проводнике, ни заряды никогда не остаются строго постоянными: они испытывают статистические флюктуации, совершенно аналогичные брауновскому движению. На существование такого рода флюктуаций указал уже Эйнштейн. Ряд случаев был затем разобран в монографии де Гаас-Лоренц³, посвященной брауновскому движению.

Рассмотрим сначала электрическую цепь, обладающую сопротивлением r и самоиндукцией L . Такая цепь представляет собой систему с одной степенью свободы и, следовательно, ее магнитная энергия

$$U = \frac{1}{2} Li^2, \quad (41)$$

при отсутствии внешней электродвижущей силы, должна в среднем равняться $\frac{1}{2} kT$. Отсюда находим среднюю флюктуацию тока:

$$\overline{\delta i} = \sqrt{i^2} = \sqrt{\frac{kT}{L}}. \quad (42)$$

Разумеется при этом $\bar{i} = 0$. Возникновение этих флюктуаций тока мы можем приписать случайным импульсам электродвижущей силы, появляющейся в результате теплового движения электронов внутри проводника. Найдем величину этих импульсов, воспользовавшись методом Эйнштейна и Гопфа². Дифференциальное уравнение для силы тока в нашем контуре имеет вид:

$$L \frac{di}{dt} + ri = E. \quad (43)$$

Проинтегрируем это уравнение за очень малый промежуток времени s . Пренебрегая высшими степенями s , найдем:

$$Li_2 = (L - rs) i_1 + \int E dt,$$

где i_1 и i_2 значения тока в начале и в конце промежутка. Возведем это равенство в квадрат и усредним по всем возможным значениям E . Мы можем при этом считать, что значение E от i_1 не зависит, так что

$$\overline{i_1 \int E dt} = 0.$$

В результате получим, обозначая „импульс“ электродвижущей силы $\int E dt$ за время s буквой X :

$$L^2 \overline{i_2^2} = (L - rs) 2 i_1^2 + \overline{X^2}. \quad (44)$$

Но в среднем $\overline{i_1^2} = \overline{i_2^2} = \overline{i^2}$. Считая, что $s \ll \frac{L}{r}$, получим, в силу формулы (34):

$$\overline{X^2} = 2rkT. \quad (45)$$

Таким образом средний квадрат случайных электродвижущих импульсов пропорционален первой степени s , подобно среднему квадрату смещения брауновской частицы.

Два индуктивно связанных контура с самоиндукциями L_1 и L_2 и с коэффициентом взаимной индукции M представляют систему с двумя степенями свободы, и в среднем их магнитная энергия будет уже

$$\frac{1}{2} L_1 \overline{i_1^2} + M \overline{i_1 i_2} + \frac{1}{2} L_2 \overline{i_2^2} = kT.$$

Электродвижущие импульсы в каждом из контуров попрежнему выражаются формулой (37), причем вместо r нужно подставить r_1 или r_2 .

Средний заряд, протекающий через поперечное сечение проводника, обладающего сопротивлением r , де Гаас-Лоренц находит путем аналогии с обычным брауновским движением: по известной эйнштейновской формуле средний квадрат брауновского смещения, являющегося аналогом этого заряда,

$$\overline{\Delta^2} = 2BkTs.$$

Подвижность следует заменить на обратное сопротивление, и это дает

$$\overline{e^2} = \frac{2kTs}{r}. \quad (46)$$

Если наш контур кроме самоиндукции обладает и емкостью C , то его средняя электростатическая энергия также будет равна $\frac{1}{2} kT$:

$$\frac{\overline{e^2}}{2C} = \frac{1}{2} kT. \quad (47)$$

При флуктуациях магнитная энергия непрерывно будет переходить в электростатическую и обратно, причем, в зависимости от сопротивления контура, будут происходить более или менее правильные

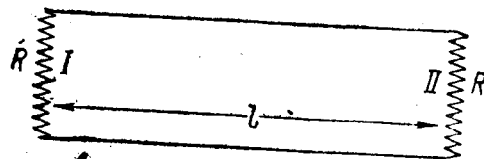


Рис. 18

колебания. Включение в контур термонары и создаваемые этим разности температур не влияют на средние флуктуации $\overline{\delta z}$ и $\overline{\delta i}$: они попрежнему определяются формулами (42) и (47).

Электромагнитные флуктуации в проводниках экспериментально изучал Джонсон³⁰. Присоединяя к испытываемому сопротивлению мощный усилитель, он смог измерить мощность флуктуаций и получил согласие с формулой, введенной Найквистом⁴⁷.

Рассмотрим сначала контур, состоящий из двух одинаковых сопротивлений и двух проводников (рис. 13). Выберем емкость и самоиндукцию проводников на единицу длины так, чтобы $\sqrt{\frac{L}{C}} = R$.

При таком условии отражения волн от концов проводников происходить не будет, и они будут свободно пропускать поток энергии от одного проводника к другому. Электромагнитные волны, излучаемые каждым сопротивлением в линию, мы можем разложить в ряд Фурье; энергию, приходящуюся на интервал частот $d\nu$, обозначим $U(\nu)d\nu$ — по принципу детального равновесия для обоих проводников она должна быть одинаковой. Но на интервал частот $d\nu$ приходится $\frac{2l}{v}d\nu$ собственных частот цепи,

где l длина цепи, v скорость распространения волн. При тепловом равновесии на каждую из собственных частот должна приходиться энергия kT . Из этой энергии половина представляет собой поток энергии от первого сопротивления ко второму и половина — обратный поток. Эта энергия излучается каждым сопротивлением за время $t = \frac{l}{v}$; следовательно, за единицу времени излучается

$$U(\nu)d\nu = \frac{1}{2} \frac{2lkT}{v} d\nu \cdot \frac{v}{l} = kT d\nu. \quad (48)$$

С другой же стороны, мы можем написать:

$$U(\nu)d\nu = \frac{\overline{E^2(\nu)}d\nu}{4R^2(\nu)} \cdot R(\nu);$$

следовательно,

$$\overline{E^2(\nu)}d\nu = 4R(\nu)kTd\nu. \quad (49)$$

Это должно иметь место для любого проводника. Если теперь присоединить проводник к усилителю с крутизной характеристики $Y(\nu)$, то средний квадрат тока на выходе усилителя будет:

$$\bar{i}^2 = \int_0^\infty \overline{E^2(\nu)} Y^2(\nu) d\nu = 4kT \int_0^\infty R(\nu) Y^2(\nu) d\nu. \quad (50)$$

Это и есть формула, которой пользовался Джонсон. При опытах он мог также менять $Y(\nu)$ и получил хорошее согласие с теорией.

Таким образом во всех проводниках, помимо чисто механического брауновского движения, должны происходить еще и электромагнитные статистические флуктуации. Нельзя поэтому говорить, что брауновское движение стрелки электроизмерительного прибора относится только к самому прибору и к измеряемой величине — току или напряжению — никакого отношения не имеет. В действительности, измеряемая величина также всегда флуктуирует, и эти флуктуации непосредственно связаны с брауновским движением прибора. Однако средняя энергия брауновского движения этими флуктуациями не меняется: она зависит только от температуры. От флуктуаций в цепи и вообще от свойств присоединенной цепи зависит только форма брауновских колебаний, а именно, от них зависит суммарный коэффициент затухания n в уравнении (10).

Измерение электрических флуктуаций возможно только в том случае, когда они предварительно будут усилены, как это и делал Джонсон. Если же попытаться их непосредственно измерить, то энергия будет передаваться не только от цепи прибору, но и обратно, брауновские колебания прибора будут излучать энергию в цепь. Эти два потока энергии должны взаимно уравновеситься, и энергия брауновских колебаний в результате не изменится. Что же касается вообще точности измерений, то она, как это особенно подчеркнул Черни⁵¹, ограничивается в основном тем условием, что подводимая к прибору

мощность должна превышать kT ; в противном случае отклонение прибора не выйдет из области флюктуаций.

§ 7. ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ПРИВОРЫ.

Выше, в § 5, было уже выведено выражение для средней брауновской флюктуации упругой струны — выражение, которое непосредственно дает среднюю погрешность струнного гальванометра. Найдем теперь соответствующие формулы для электрометра и для индукционного гальванометра.

а. Дуантный электрометр. Энгель исследовал дуантный электрометр Гофмана теоретически; он нашел при этом и величину брауновской не-точности. Средняя потенциальная энергия флюктуаций здесь будет

$$\frac{1}{2} R \varphi^2 = \frac{1}{2} kT, \quad (51)$$

где φ угол закручивания, R возвращающий момент:

$$R = \frac{R_0}{n} = \left(\frac{b}{2} - \frac{a^2}{C} \right) \frac{V^2}{n-1}. \quad (52)$$

C означает собственную емкость подвижной части прибора, a и b — постоянные. Чувствительность электрометра выражается так:

$$s = \frac{\delta\varphi}{\delta e} = \frac{aV}{CR}. \quad (53)$$

Подставляя эти выражения в формулу (51), находим:

$$\bar{\delta e} = \frac{C}{a} \sqrt{\frac{kT}{n-1} \left(\frac{b}{2} - \frac{a^2}{C} \right)}. \quad (54)$$

Так, например, при $R_0 = 5,6$ вольт²/см, $V = 30,56$ вольт, $C = 5,45$ см, n будет 5,45. Если пересчитать погрешность на заряды электрона, то получается $\delta e = 200$; таким образом 200 электронов произведут отклонение, по величине равное средней брауновской флюктуации, и, следовательно, меньшие заряды таким прибором измерить нельзя.

Эггерс⁶¹ обнаружил этот предел экспериментально. Измеряя величину флюктуаций, он смог определить значение больцмановской постоянной k с точностью до 5%. Он получил значение $k = 1,425 \cdot 10^{-16}$.

в. Гальванометр. Одним из наиболее интересных случаев является гальванометр; средние погрешности для него были найдены Изингом^{44,50}. Потенциальная энергия при отклонении егр из положения равновесия на величину δx опять будет

$$U = \frac{1}{2} A \delta x^2.$$

Чувствительность прибора при измерении тока или напряжения будет

$$s_i = \frac{\delta x}{\delta i} = \frac{B}{A}; \quad s_v = \frac{\delta x}{\delta v} = \frac{1}{r} \frac{B}{A}. \quad (55)$$

Здесь $B = \frac{d\Phi}{dx}$, Φ поток магнитной индукции через катушку прибора. Введем период незатухающих собственных колебаний прибора

$$\tau = \frac{\pi B^2}{A r n_2}, \quad (56)$$

где n_2 отношение коэффициента электромагнитного

затухания к критическому затуханию. Это дает обычные выражения для чувствительности:

$$s_i = \sqrt{\frac{r \tau n_2}{\pi A}}, \quad s_v = \sqrt{\frac{\tau n_2}{\pi r A}}. \quad (57)$$

Приравнявая теперь среднюю потенциальную энергию флюктуации $\frac{1}{2} kT$, находим:

$$\overline{\delta i} = \sqrt{\frac{\tau k T}{n_2 r \tau}}; \quad \overline{\delta v} = \sqrt{\frac{\pi r k T}{n_2 \tau}}. \quad (58)$$

Если положить $kT = 4 \cdot 10^{-14}$, то в практических единицах получается:

$$\overline{\delta i} = 1,12 \cdot 10^{-10} \frac{1}{\sqrt{n_2 r \tau}} \text{ ампер,}$$

$$\overline{\delta v} = 1,12 \cdot 10^{-10} \sqrt{\frac{r}{n_2 \tau}} \text{ вольт.}$$

При выводе этих соотношений нам не было нужды рассматривать детальный механизм брауновского движения гальванометра; средняя величина флюктуаций получается, как и всегда, непосредственно из основных законов статистической механики. В случае гальванометра брауновские флюктуации вызываются двоякого рода воздействиями: это, с одной стороны, флюктуации тока в контуре гальванометра, с другой, — механические воздействия, как то: удары молекул и т. п. Зернике⁴⁵ и Орнштейн⁴⁶ показали и непосредственным вычислением по методу, указанному в § 3, что такое многообразие причин брауновского движения не должно его усиливать. Для средней энергии флюктуаций силы тока и для сред-

него отклонения прибора получились, как и требуется, обычные выражения:

$$\frac{Li^2}{2} = \frac{Ax^2}{2} = \frac{kT}{2}.$$

Самой непосредственной проверкой того, что флюктуации, наблюдаемые в приборах, являются действительно брауновским движением, является, конечно, выяснение их зависимости от температуры. Менять температуру самого гальванометра практически сложно, поэтому в только что цитированной работе Орнштейна рассмотрен также случай, когда контур гальванометра состоит из двух сопротивлений, r_1 и r_2 , и двух самоиндукций, L_1 и L_2 , находящихся соответственно при температурах T_1 и T_2 . Для полной энергии флюктуаций при этом получились выражения, в которые температуры T_1 и T_2 входят с разным весом:

$$\frac{L_1 + L_2}{2} \overline{i^2} = \frac{Ax^2}{2} = \frac{k}{2} \frac{r_1 T_1 + r_2 T_2}{r_1 + r_2}. \quad (59)$$

В работе Орнштейна и др.⁶⁰ описаны опыты, при которых температура T_2 сопротивления r_2 менялась от комнатной до температуры жидкого воздуха. Средняя энергия флюктуаций по формулам (59) при этом должна была понизиться до 0,70 первоначальной величины; экспериментально же получено 0,77. Это показывает, что в большей своей части флюктуации являлись брауновским движением (флюктуации, происходящие от иных причин, не должны меняться от изменения температуры).

§ 8. СТАТИСТИЧЕСКИЕ НАБЛЮДЕНИЯ.

До сих пор у нас речь шла все время о погрешности, создаваемой брауновским движением при

одиночным, строго говоря мгновенным, отсчете показания прибора, находящегося под постоянной нагрузкой или же без нагрузки. Точность измерения можно, однако, значительно повысить, если наблюдать за прибором в течение некоторого промежутка времени и определить затем среднее его показание за это время. Получающаяся при этом погрешность зависит от скорости изменения флуктуаций прибора со временем. Действительно, если флуктуации меняются чрезвычайно быстро, то уже за короткое время S мы должны получить почти в точности гауссово распределение флуктуаций по величине, предписываемое формулой (3), а затем уже нетрудно определить и положение равновесия. Если же, как это обычно и бывает, время S того же порядка, что и время, в течение которого прибор сохраняет „память“ о происшедшей флуктуации, то усреднение по времени также дает некоторую случайную погрешность, зависящую от длительности промежутка S . Вопрос о получающейся при этом точности измерений был исследован Зернике⁵².

Величиной, характеризующей „память“ о происшедших флуктуациях или их „вероятностное последствие“, является фактор корреляции флуктуаций, происходящих в разные моменты времени:

$$r = \frac{\overline{x_0 x_t}}{x^2} \quad (60)$$

Для его определения обратимся опять к уравнению (10), которому должны удовлетворять флуктуации $x(t)$:

$$\ddot{x} + 2n\omega\dot{x} + \omega^2 x = f(t). \quad (61)$$

По методу вариации постоянных находим его решение:

$$x(t) = \frac{x_0}{\lambda_2 - \lambda_1} (\lambda_2 e^{-\lambda_1 t} - \lambda_1 e^{-\lambda_2 t}) + \\ + \frac{x_0}{\lambda_2 - \lambda_1} (e^{-\lambda_1 t} - e^{-\lambda_2 t}) + \\ + \frac{1}{\lambda_2 - \lambda_1} \int_0^t (e^{-\lambda_1(t-s)} - e^{-\lambda_2(t-s)}) f(s) ds, \quad (62)$$

где λ_1 и λ_2 корни характеристического уравнения:

$$\lambda^2 - 2n\omega\lambda + \omega^2 = 0, \quad (63)$$

x_0 и \dot{x}_0 означают начальные значения отклонения и скорости. Найдем среднее значение $x(t)$ при заданном x_0 , но при всех возможных значениях брауновской силы $f(t)$. Имеем: $\overline{x_0} = 0$ и $\overline{f(t)} = 0$, а следовательно,

$$\overline{x_t} = x_0 \frac{\lambda_2 e^{-\lambda_1 t} - \lambda_1 e^{-\lambda_2 t}}{\lambda_2 - \lambda_1} \quad (64)$$

Таким образом случайное отклонение в среднем исчезает со временем точно так же, как и большое макроскопическое отклонение; влияние брауновской силы при этом выпадает. Умножая теперь это выражение на x_0 и усредняя по всем возможным значениям x_0 , получаем для фактора корреляции:

$$r(t) = \frac{\lambda_2 e^{-\lambda_1 t} - \lambda_1 e^{-\lambda_2 t}}{\lambda_2 - \lambda_1} \quad (65)$$

Это выражение справедливо при $t > 0$, но очевидно, что $r(-t) = r(t)$. Ход этой функции для случая слабого затухания ($\lambda_2 - \lambda_1$ мало) представлен

на рис. 14. Для возможно более точного определения положения равновесия мы должны найти среднее показание прибора за время S , т. е. вычислить интеграл (такой метод впервые предложил Ганс⁴⁹). Для среднего квадрата получающейся в результате

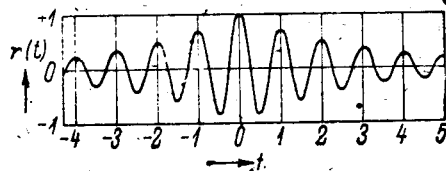


Рис. 14.

такого интегрирования погрешности, т. е. для среднего квадрата отклонения от теоретического значения $x=0$, имеем:

$$\begin{aligned} \varepsilon_t^2 &= \left[\frac{1}{S} \int_0^S x dt \right]^2 = \frac{1}{S^2} \int_0^S \int_0^S x(s)x(s') ds ds' = \\ &= \frac{2\bar{x}^2}{S} \int_0^{\infty} r(s-s') d(s-s'). \end{aligned} \quad (66)$$

Интегрирование в последнем выражении мы можем распространить до ∞ , считая, что при $t > S$, $r(t)$ не отличается заметно от нуля, т. е., что $S \gg \frac{1}{\omega}$.

Подставляя сюда найденное выше значение $r(t)$, получаем:

$$\varepsilon_t^2 = \frac{2\bar{x}^2}{S(\lambda_2 - \lambda_1)} \left(\frac{\lambda_2}{\lambda_1} - \frac{\lambda_1}{\lambda_2} \right) = \frac{4n\bar{x}^2}{\omega S} = \frac{2\pi\tau}{\pi S} \bar{x}^2, \quad (67)$$

где τ период незатухающих колебаний. Это, очевидно, наименьшая возможная погрешность при наблюде-

нии за прибором в течение времени S . Величина

$$E = \frac{x^2}{\varepsilon^2 S}$$

характеризует эффективность того или иного метода наблюдений. Для метода интегрирования мы имеем, следовательно:

$$E_t = \frac{\pi}{2n\tau}.$$

Если, таким образом, погрешность одиночного наблюдения, т. е. x^2 , не зависит от затухания n , как это, например, имеет место для весов [см. формулу (25)], то, понижая n , можно по методу интегрирования получить любую желаемую точность.

Интегрирование по некоторому промежутку времени практически сложно осуществить; гораздо проще найти сумму ряда из N наблюдений, отстоящих друг от друга на равные промежутки s . Определим получающуюся при этом погрешность. Для среднего квадрата ее имеем:

$$\begin{aligned} \varepsilon_s^2 &= \frac{1}{N^2} (x_0 + x_1 + \dots + x_{N-1})^2 = \\ &= \frac{\bar{x}^2}{N} \left[1 + 2 \sum_{l=1}^{\infty} r(ls) \right]. \end{aligned} \quad (68)$$

Суммирование здесь распространяем до ∞ , подобно интегрированию в формуле (66). Подставляя сюда значение $r(t)$ из формулы (65), находим в периодическом случае ($n < 1$):

$$\begin{aligned} \frac{N\varepsilon_s^2}{\bar{x}^2} &= 1 + \frac{2}{\lambda_2 - \lambda_1} \left(\frac{\lambda_2 e^{-\lambda_1 s}}{1 - e^{-\lambda_1 s}} - \frac{\lambda_1 e^{-\lambda_2 s}}{1 - e^{-\lambda_2 s}} \right) = \\ &= \frac{\text{sh } n\omega s + \frac{n\omega}{\omega'} \sin \omega' s}{\text{ch } n\omega s - \cos \varphi' s}. \end{aligned} \quad (69)$$

Здесь $\omega' = \omega\sqrt{1-n^2}$ частота затухающих колебаний. Для оценки эффективности метода суммирования мы можем взять отношение средних квадратов погрешности наблюдений за одинаковый промежуток времени $S = Ns$:

$$H = \frac{\varepsilon_s^2}{\varepsilon_j^2}. \quad (70)$$

На рис. 15 нанесены соответствующие кривые для разных значений n . Мы видим, что при интервале наблюдений $s < \frac{1}{2}\tau$, метод суммирования дает практически ту же точность, что и метод интегрирования.

До сих пор мы для упрощения считали, что $S \gg \frac{1}{n\omega}$. При слабом затухании представляет интерес общий случай. Здесь мы получаем:

$$\begin{aligned} \varepsilon_j^2 &= \frac{2\bar{x}^2}{S^2} \int_0^S dt \int_0^t r(s) ds = \\ &= \frac{2\bar{x}^2}{S(\lambda_2 - \lambda_1)} \left\{ \frac{\lambda_2}{\lambda_1^2 S} (\lambda_1 S - 1 + e^{-\lambda_1 S}) - \right. \\ &\quad \left. - \frac{\lambda_1}{\lambda_2^2 S} (\lambda_2 S - 1 + e^{-\lambda_2 S}) \right\}, \end{aligned}$$

или, в вещественном виде для периодического случая:

$$\begin{aligned} \varepsilon_j^2 &= \frac{2\bar{x}^2}{S\omega} \left\{ 2n + \frac{1-4n^2}{\omega S} \left[1 - e^{-n\omega S} \left(\cos \omega' S + \right. \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + \frac{3-4n^2}{1-4n^2} \frac{n}{\sqrt{1-n^2}} \sin \omega' S \right) \right] \right\}. \quad (71) \end{aligned}$$

На рис. 16 в качестве примера приведена кривая для $H = \frac{\varepsilon_s^2}{\varepsilon_j^2}$ при $n = 0,02$. При целых периодах $\cos \omega' S = 1$, и это дает резкие максимумы. Поэтому

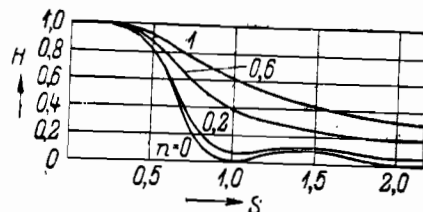


Рис. 15.

наблюдения следует производить в течение целого числа периодов, что впрочем ясно и без вычислений.

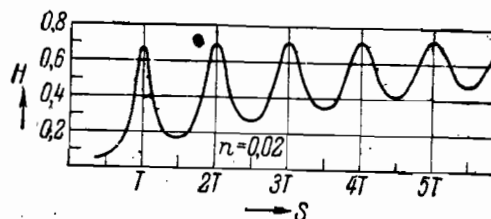


Рис. 16.

Мы нашли, таким образом, погрешность, получающуюся при статистическом определении одного положения равновесия. Всякое измерение требует два таких определения: под нагрузкой и в нулевом положении, без нагрузки. Если оба измерения производятся в течение одинакового времени S и если они достаточно раздвинуты во времени, так что

корреляции между ними не будет, то для их разности ε^2 удвоится.

После этих общих соображений о статистических наблюдениях рассмотрим частный случай гальванометра. Здесь, по формуле (58)

$$\overline{i^2} = \frac{\pi k T}{n \pi \tau}$$

(при замкнутой цепи практически играет роль только электромагнитное затухание, так что $n \approx n_0$). Для метода интегрирования имеем, следовательно,

$$\overline{i_i^2} = \frac{\overline{i^2}}{E_i} = \frac{2kT}{S} \quad (72)$$

С этим результатом можно сравнить измерение силы тока без помощи колеблющегося прибора, а именно, путем зарядки электрометра: в такому измерению общая теория § 2 неприменима. Если процесс зарядки продолжался в течении времени S , то погрешность здесь определяется полученной выше формулой (46) для квадрата флуктуации электрического заряда, протекшего за это время:

$$\overline{\delta e^2} = \frac{2kTS}{r}$$

Для средней силы тока, $\frac{e}{S}$, это дает в точности ту же погрешность, что и метод интегрирования.

В той же работе Зернике⁵² разбирает и иные методы измерений. Так, разность между двумя положениями равновесия (под нагрузкой и без нее) можно определять при помощи двух одиночных мгновенных отсчетов, разделенных друг от друга на целый период. Другой метод, предложенный

Гарди⁶⁴, заключается в том, что ток в гальванометре периодически включается и выключается, и таким путем достигается значительная амплитуда колебаний. Оба эти метода дают более низкую точность, чем метод интегрирования.

ЛИТЕРАТУРА ПО ТЕОРИИ БРАУНОВСКОГО ДВИЖЕНИЯ

(Помимо классических работ Эйнштейна и Смолуховского, вошедших в настоящий сборник).

- 1) P. Langevin, C. R. 146, 530, 1908.
- 2) A. Einstein u. Hopf, Ann. d. Phys., 33, 1105, 1910.
- 3) G. L. de Haas-Lorentz, Brownsche Bewegung und verwandte Erscheinungen, 1913 (монография).
- 4) A. D. Fokker, Ann. d. Phys., 43, 810, 1914.
- 5) M. Planck, Berl. Ber. 1917, 324.
- 6) E. Schrödinger, Phys. ZS., 16, 289, 1915.
- 7) Ph. Frank, Wien. Ber. (IIa) 124, 1173, 1915; Ann. d. Phys., 52, 323, 1917.
- 8) J. D. van der Waals jr. a. A. Snetlage, Proc. Amsterdam 18, 1322, 1916.
- 9) P. Ehrenfest, Proc. Amsterdam 20, 680, 1918.
- 10) L. S. Ornstein, Versl. Acad. Amsterdam 26, 1005, 1917; Proc. Amsterdam 21, 96, 1919.
- 11) L. S. Ornstein a. F. Zernike, Proc. Amsterdam 21, 109, 1014, 1919.
- 12) G. Jäger, Wien. Ber. (IIa) 128, 1271, 1919.
- 13) R. Fürth, Ann. d. Phys., 53, 177, 1917.
- 14) R. Fürth, ZS. f. Phys., 2, 244, 1920.
- 15) L. Wertenstein, Journ. de Phys. et le Rad. (6) 1, 63, 1920.
- 16) N. Wiener, Proc. Nat. Ac. Am. 7, 294, 1921.
- 17) F. Zeilinger, Ann. d. Phys., 75, 403, 1924.
- 18) F. Perrin, C. R. 181, 514, 1925.
- 19) J. Weissenhoff, Bull. Int. de l'Acad. Polon. (A) 1925, 219.
- 20) E. L. Lederer, Kolloid ZS., 46, 169, 1928.
- 21) S. Chapman, Proc. R. S. (A) 119, 34, 1928.

- 22) R. Gans, Ann. d. Phys. (4) 86, 628, 1928; 87, 935, 1928.
- 23) F. Stadie, Ann. d. Phys. (4) 86, 751, 1928.
- 24) B. Hostinsky, C. R. 187, 1014, 1928.
- 25) A. Houdijk, Arch. Neerl. (3A) 11, 212, 1928.
- 26) K. C. Kar a. M. Ghosh, Phys. ZS., 29, 143, 1928.
- 27) M. Ghosh, Phys. ZS., 30, 160, 1929.
- 28) V. Pospisil, Phys. ZS., 30, 82, 1929.
- 29) B. Hostinsky, Phys. ZS., 30, 894, 1929.
- 30) G. E. Uhlenbeck a. S. Goudsmith, Phys. Rev. (2) 34, 145, 1929.
- 31) G. E. Uhlenbeck a. L. S. Ornstein, Phys. Rev. (2) 36, 823, 1930.
- 32) G. A. van Lear a. G. E. Uhlenbeck, Phys. Rev. (2) 38, 1583, 1931.
- 33) J. Metadier, C. R. 193, 1178, 1931; 195, 619, 1932; 197, 29, 1933.
- 34) B. Hostinsky, Ann. Inst. H. Poincaré, 3, 1, 1932.
- 35) A. Kolmogoroff, Math. Ann. 104, 415, 1931, 108, 149, 1933.
- 36) A. Kolmogoroff u. M. Leontowitsch, Sow. Phys., 4, 1, 1933.
- 37) Ю. А. Круглов, ИМЕН стр. 1419, 1933; ДАН СССР 1, 393, 479, 1934; 2, 158, 1934; 3, 87, 153, 215, 1934; 1, 366, 1935.
- 38) G. Krutkow, Sow. Phys. 5, 287, 1934.
- 39) Б. Давыдов, ДАН СССР 2, 212, 1934; 2, 474, 1935.
- 40) L. S. Ornstein a. W. R. van Wijk, Physica 1, 235, 1934.
- 41) См. также: R. Fürth, Riemann-Weber 2, 177, 1928.

Брауновское движение как предел точности измерений.

- 42) G. Ising, Undersökningar rörande elektrometraf, 1, 46; 1917; 2, 363, 1919; Kosmos, 1923, 69 (шведск.).
- 43) W. Schottky, Ann. d. Phys., 57, 541, 1918; 68, 157, 1922.
- 44) G. Ising, Phil. Mag. (7) 1, 827, 1926.
- 45) F. Zernike, ZS. f. Phys., 40, 628, 1926.
- 46) L. S. Ornstein, ZS. f. Phys., 41, 848, 1927.
- 47) H. Nyquist, Phys. Rev. (2) 32, 110, 1928.
- 48) K. Engel, Ann. d. Phys. (5) 4, 575, 1930.
- 49) R. Gans, Schriften, d. Königsberger Gel. Ges., 1930, H. 5.
- 50) G. Ising, Ann. d. Phys. (5) 8, 905, 911, 1931.

- 51) M. Czerny, Ann. d. Phys. (5) 12, 993, 1932.
 52) F. Zernike, ZS. f. Phys., 79, 516, 1932.
 53) G. A. van Lear jr. Rev. Sci. Instr. 4, 21, 1933.
 54) В. Л. Грановский, Успехи физ. наук, 18, 805, 1933 (обзор).
 55) R. Bowling Barnes a. S. Silverman, Rev. Mod. Phys., 6, 162, 1934 (обзор).

Некоторые экспериментальные работы.

- 56) W. J. Moll a. H. C. Burger, Phil. Mag. (7) 1, 630, 1925; ZS. f. Phys., 32, 112, 1925.
 57) W. Einthoven, F. W. Einthoven, W. van der Holst a. H. Hirschfeld, Physika, 5, 358, 1925.
 58) A. Houdijk a. P. Zeeman, Proc. Amsterdam 28, 1925, № 1.
 59) W. Gerlach u. E. Lehrer, Naturwiss. 15, 15, 1927.
 60) L. S. Ornstein, H. C. Burger, J. Taylor a. W. Clarkson, Proc. R. S. (A) 115, 391, 1927.
 61) J. B. Johnson, Phys. Rev. (2) 32, 97, 1928.
 62) W. Eggers, Ann. d. Phys. (5) 7, 833, 1930.
 63) E. Kappler, Ann. d. Phys. (5) 11, 233, 1931; 15, 545, 1932.
 64) J. D. Hardy, Rev. Sci. Instr. 1, 429, 1930; 5, 120, 1934.
 65) E. M. Brumberg u. S. I. Wawilow, ZS. f. Phys. 73, 833, 1932; 75, 746, 1932.
 66) G. Ising, Ann. d. Phys. (5) 14, 755, 1932.

ОГЛАВЛЕНИЕ

	Стр.
Предисловие редактора	5
A. Эйнштейн. О движении взвешенных в покоящейся жидкости частиц, требуемом молекулярно-кинетической теорией теплоты	13
§ 1. О приписываемом взвешенным частицам осмотическом давлении	14
§ 2. Осмотическое давление с точки зрения молекулярно-кинетической теории теплоты	16
§ 3. Теория диффузии малых взвешенных шаров	19
§ 4. О беспорядочном движении взвешенных в жидкости частиц и отношении его к диффузии	22
§ 5. Формула для среднего смещения взвешенных частиц. Новый метод определения истинной величины атомов	26
A. Эйнштейн. К теории броуновского движения	28
Введение	
§ 1. О случае термодинамического равновесия	29
§ 2. Примеры применения полученного в § 1 уравнения	32
§ 3. О вызываемых тепловым движением изменениях параметра α	35
§ 4. Применение выведенного уравнения к броуновскому движению	38
§ 5. О границах применимости формулы для $\sqrt{\Delta^2}$	40
A. Эйнштейн. Новое определение размеров молекул	43
§ 1. О влиянии взвешенного в жидкости очень малого шара на ее движение	44

§ 2. Вычисление коэффициента трения жидкости, в которой взвешено очень много неправильно распределенных малых шаров	54
§ 3. Об объеме растворенного вещества с большим по сравнению с растворителем молекулярным объемом	59
§ 4. О диффузии недиссоциированного вещества в жидком растворе	61
§ 5. Определение размеров молекул при помощи полученных соотношений	63
Добавление	65
A. Эйнштейн. Теоретические замечания о брауновском движении	66 1907
A. Эйнштейн. Элементарная теория брауновского движения	70 1903
§ 1. Диффузия и осмотическое давление	71
§ 2. Диффузия и беспорядочное движение молекул	76
§ 3. Движение отдельных молекул. Брауновское движение	80
Альберт Эйнштейн (биография)	85
Примечания Р. Фюрта к статьям А. Эйнштейна	87
M. Смолуховский. Средний путь газовых молекул и его связь с теорией диффузии	117 1906
M. Смолуховский. К кинетической теории брауновского молекулярного движения и суспензий	183 1906
M. Смолуховский. Доступные наблюдению молекулярные явления, противоречащие обычной термодинамике	166 1912
M. Смолуховский. Границы применимости второго начала теории теплоты	199 1913
M. Смолуховский. Несколько примеров брауновского молекулярного движения под действием внешних сил	205 1913
M. Смолуховский. Молекулярная статистика эмульсий и ее связь с брауновским движением	226 1914

I. Введение	
II. Флюктуации числа частиц	229
III. Теория изменений во времени	232
IV. Экспериментальная проверка теории	247
V. Теоретические дополнения	253
Заключение	255
M. Смолуховский. „О среднем максимальном отклонении“ при брауновском движении и опытах Бриллюэна	256
M. Смолуховский. Молекулярно-теоретические исследования по вопросу об обращении термодинамически необратимых процессов и о возврате аномальных состояний	273
I. Обратимость последовательности во времени	274
II. Времена возврата и ожидания молекулярных состояний	277
A. Дискретные наблюдения	—
B. Непрерывное наблюдение	287
III. Пояснение путем аналогии с другими процессами	297
IV. Критерии необратимости молекулярных процессов	303
M. Смолуховский. Замечание о расчете брауновского молекулярного движения в опытах Эренхафта-Миллихана	308
M. Смолуховский. Брауновское молекулярное движение под действием внешних сил и его связь с обобщенным уравнением диффузии	319
M. Смолуховский. Три доклада о диффузии, брауновском молекулярном движении и коагуляции коллоидных частиц	332
I. Диффузия в неограниченном пространстве	—
1. Введение	—
2. Брауновское молекулярное движение	333
3. Диффузия	339
4. Флюктуации концентрации, их величина в слабых растворах	341

5. Скорость изменения флуктуаций концентрации	346
6. Обратимость диффузии, дискретные наблюдения	355
7. Обращение, диффузии при непрерывном наблюдении	359
8. Обобщения	364
II. Влияние твердых стенок и внешних или внутренних сил на диффузию	366
1. Медленность диффузии в коллоидах	—
2. Опыты с адсорбирующими стенками; расчет на основании брауновского движения	367
3. Расчет при помощи теории диффузии	374
4. Отражающая стенка	377
5. Видоизменение брауновского движения внешними силами, в частности силой тяжести	379
6. Переход к осадочному распределению, противоречие с обычным понятием энтропии	383
7. Возможности экспериментального применения	390
8. Влияние внутренних сил в концентрированных растворах	392
III. Теория коагуляции	396
1. Общие основания теории	397
2. Вычисление действия адсорбционного ядра	399
3. Более полное вычисление коагуляции	401
4. Сравнение с опытами Р. Жигмонди	405
5. Сравнение с химической кинетикой	409
6. Обобщение на медленную коагуляцию, законы подобия	411
7. Теория опытов Пана	414
Мариан Смолуховский (биография)	417
Примечания Р. Фурта к статьям М. Смолуховского	419
Примечания В. И. Давыдова	477

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Ю. А. Крукос. Исследования по теории брауновского движения	491
О двух основных формулах брауновского движения	492

Брауновское движение вибратора	Стр. 498
1. Основное интегральное уравнение	500
2. Решение уравнения (10)	503
3. Решение уравнения (10) (Продолжение)	506
4. Предельный случай $t \rightarrow \infty$	510
5. Выражение $f(v, x, t)$ через начальное $f(v, x, 0)$	513
6. Распределение скоростей и координат	518
7. Случай Смолуховского	519
8. Свободная частица	520
9. Постоянная сила	522
10. Систематическая сила — произвольная функция времени	523
11. Средние	525
12. О некоторых дифференциальных уравнениях для f_1 и f_2 в случае $G(w, y) = \delta(w - y_0) \delta(y - y_0)$	528
Дополнение I	531
Дополнение II	532
Замечание о боковой качке корабля на волнении	533
О линейных задачах теории брауновского движения	537
Об одном частном случае брауновского вращательного движения	547
Брауновское вращательное движение частицы с осью симметрии	553
В. И. Давыдов. Брауновское движение как предел точности физических измерений	558
1. Введение	—
2. Величина флуктуаций	561
3. Форма флуктуаций	565
4. Простейшие механические приборы	573
5. Упругая струна	577
6. Электромагнитные флуктуации	582
7. Электрические приборы	588
8. Статистические наблюдения	591
Литература по теории брауновского движения	600

11 — 32

Ответственный редактор *Д. Давыдов* Техн. редактор *Е. А. Максимова*
Сдана в набор 7/III 1934 г. Подписана к печати 21/VII 1936 г.
Формат 72×110^{1/2} Изд. № 352 Бум. л. 21/4 Тип. зн. в 1 бум. л. 130 944
Ленгортлит № 13484 Тираж 3500—авт. л. 20,5 Заказ № 2400

2-я тип. ОНТИ им. Евг. Соколовой. Ленинград, пр. Крест. Команд., 29.