Министерство высшего и среднего специального образования РСФСР
ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ РАДИОФИЗИЧЕСКИЙ
ИНСТИТУТ (НИРФИ)
ГОРЬКОВСКИЙ ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ им. Н. И. ЛОБАЧЕВСКОГО

Препринт № 138

НЕЛИНЕЙНЫЕ ФЛУКТУАЦИОННО-ДИССИПАЦИОННЫЕ СООТНОШЕНИЯ И СТОХАСТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ В НЕРАВНОВЕСНОЙ ТЕРМОДИНАМИКЕ

1. ОБОБЩЕННАЯ ФЛУКТУАЦИОННО-ДИССИПАЦИОННАЯ ТЕОРЕМА

Г. Н. Бочков

Ю. Е. Кузовлев

Горький 1980

УДК 536.758

Работа посвящена фундаментальным вопросам интенсивно развивающейся в последнее время теории флуктуаций в нелинейных макроскопических системах и формулировке вариационных принципов нелинейной неравновесной термодинамики Потребность углубленного изучения основ статистической теории неравновесных процессов стимулируется, в частности, возможностями современной радиофизики, имеющей дело с плотностями энергии, при которых с необходимостью проявляются нелинейные и флуктуационные свойства систем и сред В работе рассмотрены принципиальные вопросы и приложения теории необратимых процессов, протекающих вдали от равновесия

В данной первой части работы получены и проанализированы строгие универсальные флуктуационно-диссипационные соотношения для нелинейных классических и квантовых систем, испытывающих как динамические, так и термодинамические возмущения Найдены совершенно общие выражения для диссипативных потоков и нелинейных коэффициентов переноса через кумулянты флуктуаций Получена каноническая структура нелинейных уравнений эволюции макропеременных и сформулировано правило введения ланжевеновских случайных сил в эти уравнения, в согласии с флуктуационно-диссипационными соотношениями Построена марковская теория флуктуаций в стационарном неравновесном состоянии.

I. ВВЕДЕНИЕ

Неравновесная статистическая термодинамика основывается на двух важнейших положениях—флуктуационно-диссипационной теореме и соотношениях взаимности Онсагера-Казимира. Оба они установлены сначала для специальных случаев в феноменологической теории тепловых флуктуаций (Эйнштейн, 1905, коэффициент диффузии броуновской частицы; Найквист, 1928, тепловой электрический шум сопротивления), затем, в 1931 г., феноменологически обобщены Онсагером с помощью гипотезы об одинаковом законе затухания вынужденных и спонтанных отклонений от равновесия и представления о временной симметрии равновесных флуктуаций, а в 1951 г. были строго выведены Калленом и Вельтоном из фундаментальных постулатов статистической механики. Дальнейшее развитие этих результатов, в приложении к теории необратимой релаксации, было дано после 1951 г. в работах Грина, Кубо, Мори, Накаджимы и многих других авторов[1]. Для применения флуктуационно-диссипационной теоремы (ФДТ) Каллена-Вельтона к термическим коэффициентам переноса необходимо строго обосновать гипотезу о квазиравновесной, или локально-равновесной, форме микроскопической функции распределения. Эта задача рассматривалась Мори, Мак-Леннаном, Зубаревым; ее наиболее общее и строгое решение дано в теории неравновесного статистического оператора Зубарева, которая обладает большой гибкостью и применима к выводу не только гидродинамических, но и кинетических уравнений (последние также относятся к гидродинамическим в обобщенном смысле).

[1] Упоминаемые здесь работы хорошо известны, поэтому ссылки на них не приводим. Результаты о связи коэффициентов переноса с корреляционными функциями равновесных флуктуаций были в определенной мере предвосхищены еще Боголюбовым и Крыловым в 1939 г. и Кирквудом в 1946 г. Малоизвестную работу Боголюбова и Крылова можно найти в книге: Боголюбов Н. Н. Избранные труды, т. 2, Киев, 1970.

В настоящее время, благодаря трудам упомянутых исследователей, статистическая линейная неравновесная термодинамика (ЛНТ), описывающая необратимые и флуктуационные процессы вблизи термодинамического равновесия, представляет собой законченную строгую теорию. Она имеет как хорошо разработанные феноменологические концепции (в первую очередь обобщенные термодинамические силы и потоки), так и общие микроскопические выражения для коэффициентов переноса. Уравнения ЛНТ допускают вариационную формулировку—принцип минимума производства энтропии.

Всего этого нельзя сказать о нелинейной неравновесной термодинамике (ННТ). Сравнительно больших успехов достигла чисто феноменологическая теория необратимых процессов вдали от равновесия, стационарных неравновесных состояний и диссипативных структур, развиваемая Пригожиным с сотрудниками (Николис, Гленсдорф и другие). Однако, очевидно, что статистический базис теории в настоящее время еще отстает. Между тем в работах Пригожина ясно показана чрезвычайно важная (а иногда и определяющая) роль флуктуаций в эволюции диссипативных структур, которые сами представляют собой макроскопические, гигантские флуктуации. В нелинейной системе флуктуационные источники и коэффициенты переноса могут существенно зависеть от состояния системы. Поэтому знания функции производства энтропии и даже уравнений движения для средних (или наиболее вероятных) значений макропеременных недостаточно, вообще говоря, для полного описания системы и формулировки вариационного принципа. Производство энтропии теряет свою роль кинетического потенциала и принцип минимума производства энтропии в его обычной, принятой в ЛНТ форме, не соблюдается. Одна из формальных причин этого—отсутствие соотношений взаимности для нелинейных процессов переноса.

Все это говорит о том, что ННТ даже в ее феноменологической форме должна быть теорией стохастической и рассматривать флуктуации явно, а не просто подразумевать их на интуитивном уровне. Поэтому весьма важно проанализировать такие универсальные соотношения между нелинейными (диссипативными) характеристиками и всевозможными флуктуационными характеристиками, которые вытекают, подобно ФДТ и соотношениям взаимности Онсагера, по-прежнему только из самых общих постулатов статистической механики. Этой задаче, которая не раз ставилась в литературе, но оставалась далекой от полного решения, и посвящена данная работа. Поясним постановку задачи.

В линейной системе флуктуации гауссовы и полностью описываются корреляционной двухиндексной функцией, зависящей от двух временных аргументов и двух индексов, нумерующих переменные. ФДТ однозначно связывает корреляционную функцию с откликом системы на динамические или термические возмущения. В нелинейной системе флуктуации негауссовы, и для их описания нужно привлечь отличные от нуля многоиндексные кумулянтные функции (или, кратко, кумулянты). Кроме того, эти кумулянты сами зависят от динамических или термических возмущений. Из гиббсовской формы (канонической или микроканонической) равновесного распределения и обратимости механического микроскопического движения (а точнее—из существования устойчивого равновесия и обратимости) вытекает бесконечное количество соотношений как между неравновесными кумулянтами флуктуаций и средним нелинейным откликом, так и между самими кумулянтами. Мы будем называть эти соотношения нелинейными флуктуационно-диссипационными соотношениями (ФДС). ФДТ и соотношения взаимности Онсагера—первые члены бесконечного ряда многоиндексных ФДС. Мы покажем, что все ФДС можно получить из одного-единственного соотношения для характеристического функционала или вероятностного функционала неравновесных флуктуаций. Это соотношение можно назвать обобщенной флуктуационно-диссипационной теоремой. Она имеет совершенно точный и универсальный характер и может быть получена без помощи теории возмущений. Вывод обобщенной ФДТ дан в разд. 2 для классической статистической механики. Квантовый вариант нелинейных ФДС приведен в разд. 3. В разд. 4 рассмотрены ФДС для неравновесных замкнутых систем[2] и термических возмущений, понимаемых как возмущения функции

[2] Замкнутыми называем системы, в которых в стационарном (равновесном) состоянии нет диссипации энергии и постоянного производства энтропии. В отличие от замкнутых открытые системы существуют в условиях постоянного рассеяния энергии и производства энтропии внутри системы, а стационарные (неравновесные) состояния открытых систем характеризуются (и формируются) незатухающими потоками энергии, импульса, вещества, заряда, энтропии и других физических величин через систему.

распределения, в отличие от динамических возмущений гамильтониана системы. ФДС, являющиеся прежде всего следствием микроскопической обратимости движения, с необходимостью ведут к необратимому сокращенному описанию термодинамических систем. В разд. 6 обобщенная ФДТ распространяется на открытые системы и стационарные неравновесные состояния. Дано обобщение формул Кубо для коэффициентов переноса на нелинейные системы. Получены универсальные выражения для нелинейных коэффициентов переноса через неравновесные кумулянты флуктуаций. Как будет показано далее, эти выражения вместе с ФДС служат основой для конструкции общего вариационного принципа ННТ. В разд. 5 и 7, 8 рассматривается марковская теория флуктуаций и марковский вариант нелинейных ФДС.

Коснемся кратко истории нелинейных ФДС. Первые работы в этой области принадлежат Владимирскому (1942) [1], Бернарду и Каллену (1959) [2] и Стратоновичу (1960) [3], которые рассматривали преимущественно связь между одноточечной неравновесной и двухточечной равновесной функциями распределения макропеременных, т. е. фактически двухиндексные соотношения. В [2] обсуждались также n-индексные соотношения, однако первый общий и полный анализ для случая $n = 3$ был дан Ефремовым [4] в 1968 г., а в марковской теории Стратоновичем в 1962 г. Ефремов строго доказал квадратичную ФДТ, которая связывает квадратичную часть отклика системы на динамическое возмущение с равновесными кумулянтами флуктуаций третьего порядка. Анализ 4-индексных соотношений был проделан Стратоновичем [5], Ефремовым [4, 6, 7] и Крупенниковым [8]. Стратонович в 1970 г. доказал, что кубичной ФДТ не существует и, следовательно, кубичные коэффициенты переноса нельзя выразить через равновесный кумулянт четвертого порядка. Наиболее интересное из 4-индексных ФДС связывает этот четвертый кумулянт с квадратичной по возмущению компонентой неравновесной корреляционной функции. С практической точки зрения подобные результаты кажутся малополезными. То же самое можно сказать и о соотношениях более высокого порядка, некоторые из которых рассматривались Крупенниковым [8]. К тому же анализ многоиндексных соотношений методами теории возмущений, с помощью разложений по степеням возмущающих сил, оказывается очень сложным и вряд ли может быть доведен до логического конца.

Доказанная авторами данной работы обобщенная ФДТ [9, 10] объединяет всевозможные n-индексные соотношения и учитывает все вытекающие из микроскопической обратимости связи между диссипативными и флуктуационными характеристиками произвольных макропеременных. Поэтому обобщенная ФДТ непосредственно ведет к результатам, имеющим термодинамический, необратимый смысл, и к тем точным результатам, которые невозможно получить методом возмущений. Физический смысл обобщенной теоремы весьма прост. Для ее формулировки разобьем всевозможные макроскопические траектории системы на пары, состоящие из прямой и инвертированной во времени траектории. Обобщенная ФДТ утверждает, что в случае динамического возмущения более вероятна та из них, которая приводит к большему увеличению внутренней энергии системы, или, в случае термического возмущения, к большему возрастанию (макроскопической) энтропии.

Стратонович в цикле работ (см., например, [11—14] развил марковскую равновесную флуктуационно-диссипационную теорию. Формально она независима от микроскопической теории, но является ее следствием. Важный класс флуктуационно-диссипационных соотношений изучал Климонтович в теории кинетических уравнений и кинетических флуктуаций в газах и плазме [15, 25].

Данная работа является обобщением и развитием работ [9, 10]. Новые результаты собраны в разд. 4, 5, 7, 8. В разд. 4, 8 дано обобщение развитой в [9, 10] теории на термические возмущения и на стационарные процессы в открытых системах.

2. ВЫВОД ОБОБЩЕННОЙ ФДТ

Рассмотрим классическую механическую систему с гамильтонианом $H_0 = H_o(q, p)$, где q, p — канонические микроскопические координаты и импульсы. Обозначим через $Q_\alpha(t) \equiv Q_\alpha(q(t), p(t))$, $B_\alpha(t) \equiv B_\alpha(q(t), p(t))$ некоторые макроскопические переменные системы.

Пусть до момента $t = 0$ система находилась в равновесии и имела каноническую гиббсовскую функцию распределения

$$\rho_0(q; p) = e^{-\beta H_0(q, p)} \left\{ \int dq dp e^{-\beta H_0} \right\}^{-1}. \qquad (2.1)$$

В момент $t=0$ включается динамическое внешнее возмущение, которое описывается изменением гамильтониана

$$H(t) = H_0 - h(t);\ h(t) = x_\alpha(t) Q_\alpha(q;p) \equiv x(t) Q. \qquad (2.2)$$

Соответствующий этому гамильтониану оператор Лиувилля обозначим через

$$L(t) \equiv L(x(t)) = \frac{\partial H(t)}{\partial p} \frac{\partial}{dq} - \frac{\partial H(t)}{\partial q} \frac{\partial}{\partial p}.$$

Рассмотрим кумулянтные функции неравновесных флуктуаций[3]

$$\langle Q(t_1), Q(t_2), \ldots, Q(t_n) \rangle.$$

Эти кумулянтные функции вводятся следующей производящей формулой для характеристического функционала флуктуаций:

$$\langle \exp\left[\int u(t) Q(t)\, dt\right]\rangle =$$

$$= \exp\left[\sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n!} \int \ldots \int \langle Q(t_1), \ldots, Q(t_n)\rangle u(t_1) \ldots u(t_n) d^n t\right],$$

где $u(t)$ — произвольная функция, $\langle \ldots, \ldots, \ldots \rangle$ — кумулянтные скобки, введенные Малаховым [16]. Нетрудно доказать следующую формулу для характеристического функционала любых переменных:

$$\langle \exp\left[\int_0^t u(\tau) Q(\tau)\, d\tau\right]\rangle =$$

$$= \int dq dp\, \overleftarrow{\exp}\left\{\int_0^t [-L(\tau) + u(\tau) Q(q;p)]\, d\tau\right\} \rho_0(q;p), \qquad (2.3)$$

где $\overleftarrow{\exp}$ и $\overrightarrow{\exp}$ обозначают соответственно хронологически и антихронологически упорядоченные операторы-экспоненты.

---

[3] Мы будем придавать, как в [9, 10], скалярным обозначениям тензорный смысл. В частности, полилинейные формы uQ, $u \ldots u$ и $Q \ldots Q$ обозначают, в зависимости от контекста, либо тензоры, либо тензорные свертки. Цифры и латинские индексы нумеруют тензорные объекты, а греческие индексы—их скалярные компоненты.

Введем токи, или потоки,

$$I_\alpha(t) \equiv \frac{d}{dt} Q_\alpha(t).$$

Фазовые функции потоков

$$I_\alpha \equiv I_\alpha(q;p) \equiv L(t)\, Q_\alpha(q;p).$$

С помощью операторного равенства

$$L(t)\rho_0 = \rho_0 L(t) - \rho_0 \beta x_\alpha(t) I_\alpha(q;\ p)$$

приведем формулу (2.3) к виду

$$\langle \exp\Big[\int\limits_0^t u(\tau)\, Q(\tau)\, d\tau\Big]\rangle =$$

$$= \int d q\, d p\, \rho_0(q;\ p) \overleftarrow{\exp}\Big\{\int\limits_0^t [-L_0(\tau) +$$

$$+ \beta x(\tau) I(q;\ p) + u(\tau)\, Q(q;\ p)]\, d\tau\Big\}. \tag{2.4}$$

Выполним здесь интегрирование по частям в фазовом пространстве, считая, что граничные интегралы исчезают (если система совершает финитное движение, и $\exp(-\beta H_0)$ можно нормировать на единицу). Учитывая, что оператор Лиувилля антисамосопряжен, и используя известное правило перехода от $\overleftarrow{\exp}$ к $\overrightarrow{\exp}$, получим из (2.4)

$$\langle \exp\Big[\int\limits_0^t u(\tau)\, Q(\tau)\, d\tau\Big]\rangle = \int dqdp\, \overrightarrow{\exp}\Big\{\int\limits_0^t [L(\tau) +$$

$$+ \beta x(\tau) I(q;\ p) + u(\tau)\, Q(q;\ p)]\, d\tau\Big\}\, \rho_0(q;\ p) =$$

$$= \int dqdp\, \overleftarrow{\exp}\Big\{\int\limits_0^t [L(t-\tau) + \beta x(t-\tau) I(q;p) +$$

$$+ u(t-\tau)\, Q(q;p)]\, d\tau\Big\}\, \rho_0(q;\ p). \tag{2.5}$$

Теперь сделаем в последнем интеграле замену переменных $q \to q$, $p \to -p$, что соответствует инверсии времени. Без ограничения общности можно считать, что все макропеременные обладают определенной четностью относительно обращения времени:

$$Q_\alpha(q; -p) = \varepsilon_\alpha Q_\alpha(q;p), \varepsilon_\alpha = \pm 1.$$

Если невозмущенный гамильтониан не содержит нечетные параметры, например, магнитное поле, то

$$H_0(q; -p) = H_0(q;p).$$

Мы ограничимся этим случаем (в противном случае нужна комбинированная инверсия времени и магнитного поля). При замене знака импульсов

$$L(\tau) = L(x(\tau)) \to -L(\varepsilon x(\tau)),$$

(здесь и далее ε означает диагональную матрицу с элементами $\varepsilon_{\alpha\gamma} = \delta_{\alpha\gamma}\,\varepsilon_\alpha$). Формула (2.5) принимает после замены вид

$$\langle \exp\left[\int_0^t u(\tau) Q(\tau) d\tau\right]\rangle = \int dq dp\, \overleftarrow{\exp}\left\{\int_0^t [-L(\varepsilon x(t-\tau)) - \right.$$

$$\left. - \beta x(t-\tau)\varepsilon I(q;\, p) + u(t-\tau)\varepsilon Q(q;\, p)]\, d\tau\right\} \rho_0(q;p). \quad (2.6)$$

Сравнивая (2.6) и (2.3), видим, что правая часть (2.6) есть ни что иное, как совместный характеристический функционал переменных $Q(t)$ и потоков $I(t)$, соответствующий инвертированной траектории внешних возмущающих сил $\varepsilon x(t-\tau)$. Следовательно, (2.6) можно переписать в форме

$$\langle \exp\left[\int_0^t u(\tau) Q(\tau) d\tau\right]\rangle_{x(\theta)} = \langle \exp\left\{\int_0^t [u(t-\tau)\varepsilon Q(\tau) - \right. \quad (2.7)$$

$$\left. - \beta x(t-\tau)\varepsilon I(\tau)]\, d\tau\right\}\rangle_{\varepsilon x(t-\theta)}.$$

Нижний индекс угловой скобки показывает, при какой реализации внешних сил вычисляется неравновесное среднее. Теперь начало действия внешних сил можно из момента $t = 0$ перенести в бесконечно удаленное прошлое, а верхний предел интегралов в (2.7) устремить также к бесконечности. Для этого учтем, что невозмущенное движение системы инвариантно относительно трансляции времени и поэтому неравновесный характеристический функционал не изменится, если пробные функции $u(\tau)$ и силы $\varkappa(\tau)$ сдвинуть во времени на одну и ту же величину. Делая также в (2.7) замену $u(\tau)\to\varepsilon u(t-\tau)$, $\varkappa(\tau)\to\varepsilon\varkappa(t-\tau)$, получим окончательно

$$\langle\exp\left\{\int_{-\infty}^{\infty} u(\tau)Q(\tau)d\tau\right\}e^{-\beta E}\rangle_{\varkappa(\theta)}=$$

$$=\langle\exp\left[\int_{-\infty}^{\infty} u(-\tau)\varepsilon Q(\tau)d\tau\right]\rangle_{\varepsilon\varkappa(-\theta)}; \tag{2.8}$$

$$E\equiv\int_{-\infty}^{\infty}\varkappa(\tau)I(\tau)d\tau=\int_{-\infty}^{\infty}\varkappa(\tau)\dot{Q}(\tau)d\tau=\int_{-\infty}^{\infty}\frac{d}{d\tau}H_0(q(\tau);\ p(\tau))\,d\tau. \tag{2.9}$$

Последнее равенство в (2.9) вытекает из гамильтоновых уравнений движения. Величина $\varkappa(t)I(t)$ есть мгновенная мощность, поступающая в систему от источника внешних сил и равная приращению внутренней энергии системы в единицу времени, а E дает полное изменение внутренней энергии.

Формула (2.8) вместе с (2.9) и представляет собой обобщенную ФДТ, которая впервые иным путем получена в [9]. Вся остальная часть настоящей работы посвящена анализу различных следствий (2.8). Как показано в [9], из обобщенной ФДТ вытекают как все полученные ранее многоиндексные ФДС (в том числе ФДТ Каллена-Вельтона и соотношения Онсагера-Казимира), так и большое количество новых. Однако, далее мы займемся не анализом отдельных n-индексных соотношений (которые наиболее полезны лишь в конкретных задачах), а изучением их «интегрального эффекта» и такими точными и общими результатами, которые нельзя получить методами теории возмущений.

Обобщенная ФДТ допускает множество различных формулировок. Во-первых, повторив проведенный вывод, на месте $Q(t)$ в (2.8) можно поставить любые другие переменные $B(t)$ (кроме того, $B(t)$ всегда можно включить в число $Q(t)$, если не заботиться о физической реализуемости сопряженных с ними сил $\varkappa(t)$. В случае $B(t)=I(t)$ введем характеристический функционал потоков

$$D[u(\tau);\varkappa(\tau)]\equiv\ln\langle\exp\left[\int_{-\infty}^{\infty}u(\tau)I(\tau)d\tau\right]\rangle_{\varkappa(\theta)}$$

й получим для него формулу симметрии

$$D[u(\tau)-\beta x(\tau);\ x(\tau)] = D[-\varepsilon u(-\tau);\ \varepsilon x(-\tau)]. \tag{2.10}$$

Отсюда видно, что наиболее удобно работать с потоками, т. е. набор $I(t)$ замкнут относительно ФДС. Во-вторых, обобщенную ФДТ (2.8), (2.10) можно представить в форме универсального соотношения симметрии для вероятностного функционала макропеременных:

$$P[Q(\tau);\ x(\tau)]\exp\left\{-\beta\int_{-\infty}^{\infty} x(\tau)\dot{Q}(\tau)d\tau\right\} =$$
$$= P[\varepsilon Q(-\tau);\ \varepsilon x(-\tau)]; \tag{2.11}$$

$$P[I(\tau);\ x(\tau)]\exp\left\{-\beta\int_{-\infty}^{\infty} x(\tau)I(\tau)d\tau\right\} =$$
$$= P[-\varepsilon I(-\tau);\ \varepsilon x(-\tau)]. \tag{2.12}$$

Эта форма ФДТ весьма наглядна с физической точки зрения. Из (2.11) видно, что отношение вероятности некоторой макроскопической траектории системы к вероятности обращенной во времени траектории равно $\exp(\beta E)$, и поэтому относительно более вероятны те траектории, для которых $E>0$, так что внутренняя энергия системы в среднем должна возрастать. Действительно, из (2.8) или (2.11) вытекает соотношение

$$\langle \exp(-\beta E)\rangle = 1, \tag{2.13}$$

откуда в силу выпуклости экспоненты и положительности β получаем

$$\langle E\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} x(\tau)\langle I(\tau)\rangle d\tau \geqslant 0. \tag{2.14}$$

Это неравенство верно для произвольной реализации внешних сил. Динамически возбуждаемая из термодинамического равновесия система всегда в среднем поглощает энергию. Это прямое следствие микроскопической обратимости. Из (2.13) получаем также

$$-\beta\langle E\rangle + \frac{1}{2!}\beta^2\langle E, E\rangle - \frac{1}{3!}\beta^3\langle E, E, E\rangle +, \ldots, = 0.$$

Если флуктуации поглощенной энергии приблизительно гауссовы и их высшими кумулянтами можно пренебречь, то находим

$$\langle E\rangle \approx \frac{1}{2}\beta\langle E, E\rangle, \quad \langle E^2\rangle - \langle E\rangle^2 \approx 2T\langle E\rangle,$$

где $T=\beta^{-1}$ есть температура системы. Физический смысл параметра β в формулах (2.8) — (2.13) обсуждался в [9]. Строго говоря, β есть лишь параметр начального распределения (2.1). Если же предположить, что система содержит термостат с большой энергоемкостью, сохраняющий температуру в неравновесном процессе, то параметру $T=\beta^{-1}$ можно, не менее строго, придать ясный физический смысл температуры термостата и системы.

Обсудим кратко вопрос о роли различных предпосылок в доказательстве обобщенной ФДТ. Мы хотим подчеркнуть, что она является исключительно следствием обратимости (см., также разд. 4). Во-первых, специальная форма гамильтониана возмущения (2.2) не существенна. Формулы (2.8), (2.11) — (2.13) верны и в общем случае, когда

$$h(t) = h(x(t);\, Q). \quad h(\varepsilon x;\, \varepsilon Q) = h(x;\, Q).$$

Тогда поглощенная энергия дается вместо (2.9) выражением

$$E = \int_{-\infty}^{\infty} Q(\tau)\frac{\partial}{\partial Q(\tau)}\, h(x(\tau);\; Q(\tau))\, d\tau. \tag{2.15}$$

Во-вторых, каноническая форма (2.1) исходного равновесного распределения тоже не играет принципиальной роли. В случае микроканонического распределения

$$\rho_0(q;\, p) = Z^{-1}(E_0)\,\delta(H_0(q;\, p) - E_0),$$

аналог формулы (2.8) имеет вид

$$\sum_{n=0}^{\infty}\frac{1}{n!}\left(-\frac{d}{dE_0}\right)^n\left\langle \exp\left[\int_{-\infty}^{\infty} u(\tau)B(\tau)\,d\tau\right]E^n\right\rangle_{x(\theta)} Z(E_0) =$$

$$= Z(E_0)\left\langle \exp\left[\int_{-\infty}^{\infty} u(-\tau)\,\varepsilon B(\tau)\,d\tau\right]\right\rangle_{\varepsilon x(-\theta)}, \tag{2.16}$$

где угловые скобки зависят от E_0, а E снова равна (2.9), либо (2.15). При $B(\tau) = I(\tau)$ отсюда можно получить вместо (2.12)

$$P[I(\tau);\ x(\tau);\ E_0 - E]Z(E_0 - E) =$$
$$= P[-\varepsilon I(-\tau);\ \varepsilon x(-\tau);\ E_0]Z(E_0).$$

Эта формула и (2.16) ведут к тем же физическим следствиям, что и формулы (2.8), (2.12). Если система содержит большой термостат и возмущение энергетически слабо (по сравнению с его энергией E_0), то (2.16) практически совпадает с формулами для канонического ансамбля с обратной температурой $\beta = \partial \ln Z(E_0)/\partial E_0$. В принципе, важна не конкретная форма равновесного распределения, а сам фундаментальный факт существования устойчивого равновесия. Конкретная гамильтонова структура микродинамики также не необходима, важно, чтобы сохранялся фазовый объем.

Для большинства приложений достаточно рассматривать канонический ансамбль и возмущения вида (2.2).

Рассмотрим подробнее неравновесные статистические характеристики потоков. Разложим (2.10) в ряд по степеням $u(\tau)$ и получим бесконечный набор ФДС: .

$$(-\varepsilon)^n \langle I(-t_1), I(-t_2), \ldots, I(-t_n) \rangle_{\varepsilon x(-\theta)} =$$
$$= \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-\beta)^k}{k!} \int_{-\infty}^{\infty} \langle I(t_1), \ldots, I(t_n), I(\tau_1), \ldots,$$
$$I(\tau_k) \rangle_{x(\theta)} x(\tau_1), \ldots, x(\tau_k)\, d^k\tau. \tag{2.17}$$

Положим здесь $n = 1$, $t_1 = t$. Пусть $x(\theta) = 0$ при $\theta > t$. Тогда в силу принципа причинности

$$\langle I(-t) \rangle_{\varepsilon x(-\theta)} = \langle I(-t) \rangle_0 = -\frac{d}{dt} \langle Q(-t) \rangle_0 = 0,$$

левая часть (2.17) исчезает, и мы находим

$$\langle I(t) \rangle_{x(\theta)} = \sum_{k=1}^{\infty} \frac{(-1)^{k-1} \beta^k}{k!} \int_{-\infty}^{t} \langle I(t), I(\tau_1), \ldots,$$
$$I(\tau_k) \rangle_{x(\theta)} x(\tau_1), \ldots, x(\tau_k)\, d^k\tau, \tag{2.18}$$

Таким образом, мы точно выразили нелинейный отклик системы через флуктуационные характеристики потоков. В линейном по силам приближении имеем обычную ФДТ:

$$\langle I_\alpha(t) \rangle_{x(\theta)} = \beta \int\limits_{-\infty}^{t} \langle I_\alpha(t), \quad I_\gamma(\tau) \rangle_0 \, x_\gamma(\tau)\, d\tau +, \ldots$$

Этот пример указывает на важную роль принципа причинности в анализе ФДС (2.17).

Принцип причинности заключается в том, что кумулянты

$$\langle I(t_1), \ldots, I(t_n) \rangle_{x(\theta)}$$

не зависят от $x(\tau)$ при $\tau \geqslant \max t_i$. В [10] показано, что это условие налагает, помимо (2.10), дополнительное существенное ограничение и на структуру характеристического функционала потоков, принимающего теперь форму

$$D[u(\theta);\, x(\theta)] = \int\limits_{-\infty}^{\infty} dt u_\alpha(t) \int\limits_{-\infty}^{t} d\tau\, \Gamma_{t,\tau}^{\alpha\gamma}[u(\theta); \tag{2.19}$$

$$x(\theta)]\, \{x_\gamma(\tau) + T u_\gamma(\tau)\},$$

где матрица-функционал $\Gamma_{t,\tau}^{\alpha\gamma}$ зависит лишь от $x(\theta)$ при $t > \theta > \tau$ и удовлетворяет формуле симметрии

$$\Gamma_{t,\tau}^{\alpha\gamma}[u(\theta) - \beta x(\theta);\, x(\theta)] = \varepsilon_\alpha \varepsilon_\gamma \Gamma_{-\tau,-t}^{\gamma\alpha}[-\varepsilon u(-\theta); \quad \varepsilon x(-\theta)]. \tag{2.20}$$

Формулы (2.19), (2.20) представляют обобщенную ФДТ в форме, полностью учитывающей принцип причинности. В линейном случае функционал Γ превращается просто в функцию, функционал (2.19) квадратичен по $u(\tau)$ и линеен по $x(\tau)$, а (2.20) переходит в соотношения Онсагера-Казимира.

В нелинейном случае структура функционала Γ также оказывается вполне прозрачной, что видно из его разложения [10]:

$$T\Gamma_{t,\tau}^{\alpha\gamma}[u(\theta); \quad x(\theta)] = \langle I_\alpha(t),\, I_\gamma(\tau) \rangle_{x(\theta)\, \eta(\theta-\tau)} +$$

$$+ \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n!} \int\limits_{\tau}^{t} \langle I_\alpha(t),\, I(\theta_1), \ldots, I(\theta_n)_z\, I_\gamma(\tau) \rangle_{x(\theta)\, \eta(\theta-\tau)} \times \tag{2.21}$$

$$\times\, u(\theta_1), \ldots, u(\theta_n)\, d^n\theta,$$

где $\eta(z)=\frac{1}{2}(1+\operatorname{sgn} z)$ и все корреляторы отвечают «обрезанной снизу» траектории внешних сил. Такие корреляторы характеризуют флуктуации потоков непосредственно после включения возмущения. Простая связь между этими и реальными корреляторами непосредственно получается из (2.19) и (2.21):

$$\langle I(t)\rangle_{x(\theta)}=\beta\int_{-\infty}^{t}\langle I(t),\ I(\tau)\rangle_{x(\theta)\,\eta(\theta-\tau)}\, x(\tau)\, d\tau; \tag{2.22}$$

$$\langle I(t_1),\dots,\ I(t_n)\rangle_{x(\theta)}=\langle I(t_1),\dots,\ I(t_n)\rangle_{x(\theta)\eta(\theta-t_n)}+$$

$$+\beta\int_{-\infty}^{t_n}\langle I(t_1),\dots,\ I(t_n),\ I_\gamma(\tau)\rangle_{x(\theta)\,\eta(\theta-\tau)}\, x_\gamma(\tau)\, d\tau, \tag{2.23}$$

$$(t_1\geqslant t_2\geqslant,\dots,\geqslant t_n).$$

Интересно сравнить две точные формулы для нелинейного отклика (2.18) и (2.22).

Дальнейший анализ структуры характеристического функционала при столь общих предположениях, какими мы пользуемся, возможен лишь с привлечением результатов математической теории негауссовских случайных процессов. Полученные нами соотношения составляют базис для модельного подхода к этой задаче, сочетающего некоторую приближенную, с физической точки зрения, модель флуктуаций и ФДС (2.20) — (2.23).

Аналогичные (2.22), (2.23) формулы имеют место и для других переменных, например,

$$\langle B(t)\rangle_{x(\theta)}=\langle B(t)\rangle_0+\beta\int_{-\infty}^{t}\langle B(t),\ I(\tau)\rangle_{x(\theta)\,\eta(\theta-\tau)}\, x(\tau)\, d\tau. \tag{2.24}$$

Полезно ввести еще один тип неравновесных кумулянтных функций, которые мы назовем квазиравновесными и пометим значком «q». Пусть $t_1\geqslant\dots\geqslant t_n$. Квазиравновесную функцию $\langle B(t_1),\ \dots,\ B(t_n)\rangle^{q}_{x(\theta)}$ определим как обычную, но для преобразованной траектории сил

$$x(\theta)\rightarrow x(\theta)\ \eta(\theta-t_n)+x(t_n)\eta\,(t_n-\theta).$$

Такие корреляторы описывают возмущение равновесного состояния, созданного постоянными силами. Через них можно выразить любой реальный коррелятор (доказательство не приводим):

$$\langle B(t_1), B(t_2), ..., B(t_n) \rangle_{x(\theta)} = \langle B(t_1),..., B(t_n) \rangle^q_{x(\theta)} -$$
$$- \beta \int_{-\infty}^{t} \langle B(t_1),..., B(t_n), Q(\tau) \rangle^q_{x(\theta)} \dot{x}(\tau) d\tau; \tag{2.25}$$

$$\langle B(t) \rangle_{x(\theta)} = \langle Be^{\beta x Q} \rangle_0 \langle e^{\pm\beta x Q} \rangle_0^{-1} - \beta \int_{-\infty}^{t} \langle B(t), Q(\tau) \rangle^q_{x(\theta)} \dot{x}(\tau) d\tau. \tag{2.26}$$

Квазиравновесные корреляторы удобны в случае медленно меняющихся сил, в то время как введенные выше обрезанные корреляторы удобны для анализа переходных и сильно неравновесных процессов.

В заключение данного раздела обратим внимание на еще один интересный тип нелинейных ФДС, который связывает между собой неравновесную и равновесную функции распределения макропеременных и статистические характеристики работы внешних сил над системой E. Эти ФДС проще всего получать из соотношений (2.11), (2.12) и подобных им с помощью частичного интегрирования по траекториям. Обозначим через $W[Q, I; x(\theta)]$ неравновесную плотность вероятности переменных Q, I в момент $t = 0$, зависящую от траектории сил $x(\theta)$ при $\theta < 0$. Через $W_0(Q, I)$ обозначим равновесное распределение. Далее положим в (2.11), (2.12) $x(\theta) = 0$ при $\theta < 0$ и проинтегрируем (2.11) по всем траекториям $Q(\tau)$ с фиксированными $Q(0) = 0$, $\dot{Q}(0) = I$. Учитывая принцип причинности, получим

$$W[\varepsilon Q; \ -\varepsilon I; \ \varepsilon x(-\theta)] =$$
$$= W_0(Q, I) \langle \exp\left[-\beta \int_0^{\infty} I(\tau) x(\tau) d\tau\right] \rangle^{Q, I}_{x(\theta), \eta(\theta)}. \tag{2.27}$$

Верхний индекс угловой скобки в правой части означает условное среднее (при $Q(0) = 0$, $Q(0) = I$). Частный случай формулы (2.27) получен в [10]. Отметим, что функция распределения (2.27) всегда автоматически нормирована на единицу, в согласии с (2.13). Мы показали, что неравновесное распределение флуктуаций непосредственно определяется кинетикой диссипаций (в силу (2.14)) энергии в системе. Если флуктуации работы E относительно малы, вместо (2.27) можно написать приближение

$$W[\varepsilon Q, -\varepsilon I; \varepsilon x] \sim$$
$$\sim W_0(Q, I)\exp\left[-\beta\int_0^\infty \langle I(\tau)\rangle^{Q,\,I}_{x(\theta)\eta(\theta)}\, x(\tau)\,d\tau\right]. \quad (2.28)$$

Формулы (2.27), (2.28) могут служить основой для приближенного построения неравновесных функций распределения в конкретных задачах.

3. КВАНТОВЫЕ НЕЛИНЕЙНЫЕ ФДС

Полная система квантовых ФДС получена в [9]. В квантовом случае нельзя ввести однозначно характеристический функционал, и тем более вероятностный функционал, поскольку вместо одного классического статистического момента n-го порядка мы имеем, вообще говоря, $n!$ квантовых моментов. Хотя наблюдаемым соответствуют симметризованные моменты, приходится иметь дело со всеми моментами и искать связи между ними. Наиболее полно эти вопросы обсуждались Крупенниковым [8].

Несимметризованные ФДС имеют вид

$$\langle Q_1(t_1)\, Q_2(t_2), \ldots, Q_n(t_n)\ \overrightarrow{\exp}\left(-\int_0^\beta e^{-\alpha H_0} E\, e^{\alpha H_0}\, d\alpha\right)\rangle_{x(\theta)} =$$
$$= \varepsilon_1 \varepsilon_2 \ldots \varepsilon_n \langle Q_n(-t_n), \ldots, Q_2(-t_2)\, Q_1(-t_1)\rangle_{\varepsilon x(-\theta)}\,. \quad (3.1$$

Здесь $Q_\alpha(t)$ — эрмитовы операторы макропеременных (с четностью $\varepsilon_\alpha = \pm 1$) в представлении Гейзенберга, являющиеся функционалами от $x(\theta)$; E — оператор поглощенной системой энергии, который определяется снова выражением (2.9), где I — операторы потоков. Усреднение в (3.1) производится по канонической равновесной матрице плотности (2.1)

$$\langle B_1(t_1) \ldots B_n(t_n)\rangle_{x(\theta)} \equiv \mathrm{Sp}\,\{B_1(t_1) \ldots B_n(t_n)\,\rho_0\}.$$

Нетрудно распространить (3.1) на неэрмитовы операторы.

Отметим теперь, что можно ввести специальный класс таких симметризованных квантовых моментов, которые образуют замкнутый набор относительно ФДС (и выражаются эрмитовыми операторами). Такие симметризованные моменты потоков определим производящей формулой

$$\exp\{D[u(\theta);\, x(\theta)]\} \equiv$$
$$\equiv \operatorname{Sp}\left(\exp\left[-\beta H_0 + \int_{-\infty}^{\infty} u(\tau) I(\tau) d\tau\right]\right) [\operatorname{Sp} e^{-\beta H_0}]^{-1} = \tag{3.2}$$
$$= \operatorname{Sp}\left(\exp\left\{\ln \rho_0 + \int_{-\infty}^{\infty} u(\tau) I(\tau) d\tau\right\}\right),$$

где $I(t)$ — операторы потоков в представлении Гейзенберга. Функционал $D[u(\theta);\, x(\theta)]$ — квантовый аналог классического характеристического функционала потоков и производящий функционал для квантовых кумулянтов. Действительно, применяя технику работы [9], использованную при выводе (3.1), нетрудно доказать, что определенный формулой (3.2) функционал подчиняется обобщенной ФДТ (2.10). Вполне очевидно, что квантовые кумулянты удовлетворяют принципу причинности, поскольку $I(t)$ являются причинными функционалами сил. Следовательно, на квантовый случай полностью переносится представление (2.19), (2.20) и все вытекающие из него формулы, в том числе (2.22). Разница между классическим и квантовым случаями сводится к тому, что операторы квантовых моментов — аналог классических фазовых функций — зависят от температуры (через комплексное «время» $t \pm i\beta\hbar$) Из (3.2) имеем

$$\langle I(t) \rangle_{x(\theta)} \equiv \operatorname{Sp}\{I(t)\rho_0\},$$
$$\langle I(t_1) I(t_2) \rangle_{x(\theta)} \equiv \operatorname{Sp}\left\{\int_0^1 I(t_1)\, e^{-\alpha\beta H_0}\, I(t_2)\, e^{\alpha\beta H_0}\, d\alpha\, \rho_0\right\} \tag{3.3}$$

и так далее. Громоздкие выражения для высших моментов не выписываем.

Квантовый характеристический функционал (3.2) приводит, вообще говоря, к фиктивному вероятностному функционалу, который, подобно функции распределения Вигнера, может принимать отрицательные значения. Тем не менее определенные формулами (3.2), (3.3) моменты и кумулянты полезны, так как записанные через них квантовые ФДС совпадают с классическими. Так, подставляя в классический вариант ФДТ Каллена-Вельтона выражения (3.3), получим ее квантовый вариант.

4. ТЕРМИЧЕСКИЕ ВОЗМУЩЕНИЯ. ЭВОЛЮЦИЯ НЕРАВНОВЕСНЫХ СОСТОЯНИЙ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ НЕРАВЕНСТВА

Как отмечалось, в разд. 2, основное математическое и физическое содержание обобщенной ФДТ является следствием, прежде всего, микроскопической обратимости, а выбор начальной функции распределения не играет решающей роли. Поэтому с прежним успехом можно рассмотреть неравновесное начальное состояние и получить аналог обобщенной ФДТ для этого случая. Этот подход позволяет исследовать термические возмущения, которые представляют собой возмущения не динамических (уравнения движения), а статистических характеристик системы, т. е. возмущения функции распределения.

Пусть начальное, в момент $t = 0$, распределение имеет вид[4]

$$\rho_l(q;\ p) = e^{-G(q,\ p)} \left\{ \int dq dp e^{-G(q;\ p)} \right\}^{-1}, \tag{4.1}$$

и в этот же момент «включается» динамическое возмущение (2.2). Различные моменты и кумулянты будут теперь функционалами от функции $G(q;\ p)$, и, чтобы отметить это, мы используем для таких средних, зависящих от начального термического возмущения, обозначение $\langle \dots | G(q;\ p) \rangle$. Положим также

$$G(t) \equiv G(q(t);\ p(t)).$$

Для вывода обобщенной ФДТ, аналогичной (2.8), удобно воспользоваться методом работы [9]. Результат имеет вид

$$\langle \exp\left[\int\limits_0^t u(\tau) Q(\tau) d\tau \right] e^{-[G(t) - G(0)]} \mid G(q;\ p) \rangle_{x(\theta)} =$$

[4] Разумеется, можно рассмотреть и начальное распределение микроканонического типа $\rho_l \sim \Pi_n \delta\ (G_n\ (q,\ p) - g_n)$, но это приведет к ненужным здесь и непринципиальным усложнениям.

$$= \langle \exp \left[\int_0^t u(t-\tau)\varepsilon Q(\tau)d\tau \right] | G(q;\ -p) \rangle_{\varepsilon x(t-\theta)}; \qquad (4.2)$$

$$G(t) - G(0) = \int_0^t d\tau L(\tau) G(q;\ p) =$$

$$= \int_0^t d\tau \{[H_0,\ G] - x(t)\ [Q,\ G]\}, \qquad (4.3)$$

где [..., ...] обозначает скобку Пуассона. Макропеременные $Q(t)$ в (4.2) можно заменить на любые другие переменные $B(t)$ (тогда индексы четности ε относятся к $B(t)$).

С помощью вариационного дифференцирования формулы (4.2) по $u(\tau)$ и по некоторым параметрам исходного распределения мы получим ряд соотношений между неравновесными средними $\langle Q(t) \rangle$ и флуктуационными характеристиками. В общем случае произвольный выбор функции $G(q;\ p)$ может вывести нас за рамки любого наперед заданного набора макропеременных $Q(t)$, $I(t)$. Поэтому рассмотрим специальный случай, когда начальное распределение имеет квазиравновесную форму, т. е. доставляет максимум информационной энтропии при заданных средних $\langle Q \rangle$. В таком случае

$$G(q;\ p) = \beta H_0 + \beta x Q(q;\ p); \qquad (4.4)$$

$$G(t) - G(0) = \beta \int_0^t [x + x(t)]\, I(t) dt =$$

$$= \beta \{x [Q(t) - Q(0)] + H_0(t) - H_0(0)\} \equiv$$

$$\equiv \beta x [Q(t) - Q(0)] + \beta E(t). \qquad (4.5)$$

Из (4.2), (4.5) вытекают многоиндексные ФДС, замкнутые относительно набора $Q(t)$.

Параметры x представляют обобщенные термодинамические силы, сопряженные с динамическими переменными $Q(t)$ (определенные общепринятым в современной теории образом). При этом связь между текущими значениями сил $x(t)$ и средних $\overline{Q}(t) \equiv \langle Q(t) \rangle$) устанавливается формулами

$$\overline{Q}(t) \equiv \overline{Q}(x(t)) \equiv \int Q e^{-\beta x Q} W_0(Q) dQ\, \Xi^{-1}(-\beta x), \qquad (4.6)$$

$$W_0(Q) \equiv \int \delta(Q(q;\ p) - Q)\rho_0(q;p)\ dq\ dp_0$$
$$\Xi(u) \equiv \int e^{uQ} W_0(Q)\, dQ. \tag{4.6}$$

Здесь $W_0(Q)$ — равновесное распределение макропеременных[5]. Такое определение термодинамических сил естественно появляется в весьма общей и строгой схеме неравновесной термодинамики — теории неравновесного статистического оператора (НСО) Зубарева [17]. Оператор Зубарева в наших обозначениях имеет вид (это одна из возможных форм НСО [17])

$$\rho(q;\ p;\ t) = \mu \int_0^\infty e^{-(\mu+L)\tau} \rho_q(q;\ p;\ x(t-\tau))\, d\tau, \quad \mu \equiv \tau_0^{-1}; \tag{4.7}$$

$$\rho_q(q;\ p;\ x(t)) = \exp\left[-\beta H_0 - \beta x(t) Q\right] \Xi^{-1}(-\beta x(t)), \tag{4.8}$$

где ρ_q — квазиравновесный оператор, время τ_0 (интервал сглаживания) много меньше характерного времени τ_m релаксации и времени корреляции флуктуаций макропеременных $Q(t)$, но много больше времени корреляции τ_μ случайных сил со стороны термостата, индуцирующих флуктуации $Q(t)$

$$\tau_m \gg \tau_0 \gg \tau_\mu. \tag{4.9}$$

Уравнения (4.6)—(4.8) в совокупности с уравнением

$$\frac{d}{dt}\overline{Q}(t) = \int I(q;\ p)\ \rho\ (q;\ p;\ t)\ dq dp \tag{4.10}$$

замкнутым образом описывают приближенно необратимую эволюцию средних $\overline{Q}(t)$ и НСО. Если в термодинамическом переделе $\tau_m \to \infty$, то τ_0 можно выбрать сколь угодно большим, и тогда оператор (4.7) становится точным решением уравнения Лиувилля [17] и обеспечивает точное сокращенное описание системы в рамках набора $Q(t)$. Такая ситуация не всегда возможна. Однако, если условие (4.9) хорошо выпол-

---

[5] Для того, чтобы оставить в силе результаты предыдущего раздела о единой форме классических и квантовых ФДС, в квантовом случае W_0 нужно ввести через характеристическую функцию соотношением $\Xi(u) = \mathrm{Sp}\ \{\exp\ (\ln \rho_0 + uQ)\}$.

няется, НСО дает приемлемое сокращенное описание. Более того, при этом условии эволюция средних (и флуктуации макропеременных) являются приближенно марковскими, т.е. $\overline{Q}(t)$ описываются дифференциальными уравнениями первого порядка по времени. Действительно, благодаря второму из условий (4.9),

$$\rho(q; p; t) \approx \mu \int_0^\infty e^{-(\mu + L)\tau} \rho_q(q; p; x(t))\, d\tau.$$

Отсюда и из (4.10) находим (пользуемся обозначением (4.2))

$$\frac{d}{dt}\overline{Q}(t) = \overline{I}(x); \qquad x = x(t); \tag{4.11}$$

$$\overline{I}(x) \equiv \int dq dp\, \rho_q(q;\ p;\ x)\, \mu \int_0^\infty e^{(L-\mu)\tau} I(q;\ p)\, d\tau =$$

$$= \mu \int_0^\infty d\tau\, e^{-\mu\tau} \langle I(\tau) \mid \beta H_0 + \beta x Q \rangle_0 \approx \tag{4.12}$$

$$\approx \frac{1}{\tau_0} \langle Q(\tau_0) - Q(0) \mid \beta H_0 + \beta x Q \rangle_0.$$

Здесь $\overline{I}(x)$ — функции обобщенных термодинамических потоков в зависимости от сил. Согласно (4.12), они могут быть вычислены как «макроскопическая» производная по времени $\frac{1}{\tau_0}[Q(\tau_0) - Q(0)]$, усредненная по квазиравновесному начальному распределению. Это оправдывает и делает полезным анализ ФДТ (4.2), относящийся к эволюции квазиравновесного состояния. Уравнения (4.6), (4.11), (4.12) представляют замкнутую систему уравнений для $\overline{Q}$ x. Два эквивалентных выражения для потоков (4.10) и (4.12) соответствуют двум взаимно сопряженным формам операции проектирования микродинамики на пространство макроскопических фазовых функций. Связь метода НСО с теорией проекционных операторов подробно рассмотрена в статье Зубарева и Хазанова [18]. Стратонович [14] дал общую формулировку операции проектирования, приводящую к выражениям типа (4.12).

Рассмотрим теперь ФДТ (4.2) и вытекающие из нее соотношения для функций потоков $I(x)$. Все проведенные рассуждения верны и в том случае, когда на необратимые процессы в системе накладывается динамическое возмущение; при этом потоки $\bar{I}(x;\ \text{x})$ локальным (мгновенным) образом зависят от переменных динамических сил (как показано в [9], эта локальность есть необходимое следствие марковского предположения и принципа причинности). Это означает, конечно, что быстрые по сравнению с $Q(t)$ силы $\text{x}(t)$ нельзя рассмотреть в рамках данного сокращенного описания.

Приращение $Q(\tau_0) - Q(0)$ при условии (4.9) есть обобщенный диффузионный случайный процесс (т. е. негауссовский и, вообще говоря, разрывный, в макроскопической шкале времени, процесс). Введем для него тензоры коэффициентов диффузии $D_n(x;\ \text{x})$ производящим соотношением

$$D(u;\ x;\ \text{x}) \equiv \sum_{n=1}^{\infty} \frac{u^n}{n!} D_n(x;\ \text{x}), \tag{4.13}$$

$$D(u;\ x;\ \text{x}) \equiv \frac{1}{\tau_0} \ln \langle \exp [u(Q(\tau_0) - Q(0))] \mid \beta H_0 + \beta x Q \rangle_{\text{x}}.$$

Здесь $(D_1(x;\ \text{x}) = \bar{\text{I}}(x;\ \text{x})$ есть вектор средних (макроскопических) потоков. Выбирая в (4.2) надлежащим образом пробные функции, получим из (4.2), (4.4), (4.5) следующее ФДС для коэффициентов диффузии:

$$D(u - \beta x - \beta \text{x};\ x;\ \text{x}) = D(-\varepsilon u;\ \varepsilon x;\ \varepsilon \text{x}). \tag{4.14}$$

Отсюда находим n-индексные ФДС:

$$\sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-\beta)^n (\text{x} + x)^n}{n!} D_n(x;\ \text{x}) = 0; \tag{4.15}$$

$$(-\varepsilon)^n D_n(\varepsilon \text{x};\ \varepsilon x) = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(-\beta)^m (\text{x} + x)^m}{m!} D_{n+m}(x;\ \text{x}). \tag{4.16}$$

Неравновесное состояние системы при $\tau_0 \ll \tau_m$ можно рассматривать как стационарное состояние[6], в котором происходят стационарные процессы переноса между различными ча-

---

[6] Разумеется, функция распределения в этом состоянии отнюдь не совпадает с ρ_q, т. к. получается из ρ при эволюции за время $t \gg \tau_\mu$.

стями системы, так что случайные потоки $I(t_0) = \dfrac{dQ(t_0)}{dt_0}$ являются стационарными случайными процессами. Те части системы, которые физически осуществляют перенос, т. е. выступают в роли проводников, представляют собой открытые системы, находящиеся в стационарном неравновесном состоянии (СНС). Причиной потоков, протекающих через открытые подсистемы, служат динамические и термодинамические силы. Последние принимают обличие либо реальных полей, либо неравновесных граничных условий, либо неравновесных распределений, но выступают на равных правах с динамическими силами и, как видно из (4.14) — (4.16), неотличимы от них с точки зрения общих ФДС.

ФДС (4.14)—(4.16) полностью подобны ФДС для бесконечной открытой системы (возбуждаемой постоянными динамическими силами), которые выводятся совершенно строго [10]. Это совпадение указывает на естественность введения термодинамических сил через квазиравновесное распределение. В конечном счете это совпадение является следствием гамильтоновой структуры микродинамики (которая поэтому в определенной мере проявляется на макроскопическом уровне). Сделанные замечания позволяют заменять иногда силы x на x без специальных оговорок.

Важнейшее следствие ФДС (4.16)—это общее выражение для необратимых, диссипативных, параметров системы через флуктуационные характеристики

$$\overline{I}^{i}(x;\ \mathrm{x}) = \frac{1}{2}\sum_{n=2}^{\infty}\frac{(-1)^n}{(n-1)!}D_n(x;\ \mathrm{x})\,[\beta(x+\mathrm{x})]^{n-1}; \tag{4.17}$$

$$\begin{aligned}\overline{I}^{i}_{\alpha}(x;\ \mathrm{x}) &= \frac{1}{2}\beta D_{\alpha\beta}(x;\ \mathrm{x})\,(x_\beta + \mathrm{x}_\beta) - \\ &- \frac{1}{4}\beta^2 D_{\alpha\beta\gamma}(x;\ \mathrm{x})\,(x_\beta + \mathrm{x}_\beta)(x_\gamma + \mathrm{x}_\gamma) + \ldots\end{aligned} \tag{4.18}$$

Чрезвычайно важно, что в силу своего определения (4.13) и статистического смысла все тензоры $D_n \equiv \mathcal{D}_{\alpha_1 \ldots \alpha_n}$ полностью симметричны:

$$D_{\alpha\beta} = D_{\beta\alpha}; \quad D_{\alpha\beta\gamma} = D_{\alpha\gamma\beta} = D_{\gamma\beta\alpha} = \cdots \quad \text{и т. д.} \tag{4.19}$$

Здесь и далее I^i и I^r обозначают соответственно необратимые и обратимые компоненты потоков:

$$\overline{I}^i(x;\ \mathrm{x}) \equiv \frac{1}{2}\left[\overline{I}(x;\ \mathrm{x}) + \varepsilon \overline{I}(\varepsilon x;\ \varepsilon \mathrm{x})\right];\quad \overline{I}^i(\varepsilon x;\ \varepsilon \mathrm{x}) = \varepsilon \overline{I}^i(x;\ \mathrm{x}), \tag{4.20}$$

$$\overline{I}^r(x;\ \mathrm{x}) \equiv \frac{1}{2}\left[\overline{I}(x;\ \mathrm{x}) - \varepsilon \overline{I}(\varepsilon x;\ \varepsilon \mathrm{x})\right];$$

$$\overline{I}^r(\varepsilon x;\ \varepsilon \mathrm{x}) = -\varepsilon \overline{I}^r(x;\ \mathrm{x}).$$

В линейном приближении получаем из (4.15)—(4.20) и определения коэффициентов диффузии (4.13) обычную ФДТ и соотношение взаимности Онсагера-Казимира

$$\overline{I}_\alpha = \lambda^r_{\alpha\beta}(x_\beta + \mathrm{x}_\beta) + \lambda^i_{\alpha\beta}(x_\beta + \mathrm{x}_\beta); \tag{4.21}$$

$$\lambda^i_{\alpha\beta} = \frac{1}{2}\beta D_{\alpha\beta}(0;\ 0) = \tag{4.22}$$

$$= \frac{1}{2}\beta\left\{\int\limits_0^{\tau_0}\langle I_\alpha(\tau),\ I_\beta(0)\rangle_0\, d\tau + \int\limits_0^{\tau_0}\langle I_\beta(\tau),\ I_\alpha(0)\rangle_0\, d\tau\right\}.$$

$$\lambda^i_{\alpha\beta} = \lambda^i_{\beta\alpha} = \varepsilon_\alpha \varepsilon_\beta \lambda^i_{\alpha\beta};\quad \lambda^r_{\alpha\beta} = -\lambda^r_{\beta\alpha} = -\varepsilon_\alpha \varepsilon_\beta \lambda^r_{\alpha\beta}. \tag{4.23}$$

Обратимые коэффициенты переноса λ^r описывают перераспределение энергии между макроскопическими степенями свободы, не сопровождающееся рассеянием энергии и производством энтропии, т. к. вследствие (4.23)

$$(x_\alpha + \mathrm{x}_\alpha)\overline{I}^r(x;\ \mathrm{x}) = 0. \tag{4.24}$$

Анализ соотношений (4.15), (4.16) показывает, что (4.24) точно выполняется и в нелинейном случае. Рассмотрим следствия (4.2), касающиеся связи между обратимостью и необратимостью. Полагая в (4.12) $u(\tau) \equiv 0$, получим

$$\langle \exp\left[G(0) - G(t)\right] \mid G(q;\ p)\rangle_{\mathrm{x}(\theta)} = 1,$$

откуда следует аналогичное (2.14) неравенство

$$\langle G(t) - G(0)\rangle \geqslant 0, \tag{4.25}$$

или, в специальном случае (4.4'), (4.5'), неравенство[7]

$$\beta\{ x\langle Q(t)\rangle - x\langle Q(0)\rangle + \langle E(t)\rangle \} \geqslant 0, \qquad (4.26)$$

которое справедливо при любом t, любых x и произвольной реализации $x(t)$. Пусть в рассматриваемом неравновесном процессе первоначально неравновесная система совершила положительную работу A над источником внешних сил, так что

$$A = -\langle E(t)\rangle > 0.$$

Тогда из (4.26) находим

$$A \leqslant x\langle Q(t)\rangle - x\langle Q(0)\rangle \equiv A_{\max}(t),$$

где $A_{max}(t)$ — максимально возможная работа системы за время t. По окончании взаимодействия при $t \to \infty$ система приходит в равновесное состояние, в котором $\langle Q(\infty)\rangle = \langle Q\rangle_0$ а термическое возмущение отсутствует. Поэтому полная работа системы подчиняется неравенству

$$A \leqslant A_{\max}(\infty) = U(x) \equiv -x\{\overline{Q}(x) - \overline{Q}(0)\}, \qquad (4.27)$$

где зависимость $\overline{Q}$ (x) определяется формулой (4.6). Заметим, что

$$A_{\max}(t) \leqslant A_{\max}(\infty).$$

Это неравенство вытекает из того факта, что мы в любой момент t можем прервать взаимодействие, полагая $x(\tau) = 0$ при $\tau > t$, и тогда полная работа совпадает с работой за время t. Следовательно, $U(x)$ в (4.27) — это максимально возможная работа, которую можно получить от системы, какую бы траекторию динамического возмущения мы ни выбрали. Эта работа определяется величиной начального термического возмущения.

Разумеется, трактуя ФДС (4.25), (4.26) термодинамически, мы еще не доказываем, что система ведет себя термодинамически, необратимо. Такое доказательство—дело строгой микроскопической теории. Однако, ФДС, являясь точным выражением микроскопической обратимости, с необходимо-

---

[7] Далее мы считаем $\beta > 0$. В квантовом случае возможны неравновесные состояния с отрицательной температурой и конечной энергией, при этом некоторые из неравенств, например (2, 14), меняют знак.

стью ведут к необратимости всякого сокращенного описания. Действительно, полагая в (4.26) $t \sim \tau_0$, где τ_0 удовлетворяет (4.9), получим (учитывая (4.5))

$$\mathrm{P} = \beta(x + \mathrm{x})\ \overline{I}(x;\ \mathrm{x}) \geqslant 0, \tag{4.28}$$

где величина Р имеет в макроскопической теории смысл производства энтропии. Таким образом, производство энтропии всегда неотрицательно. Более того, из представления (4.17) следует[8], что производство энтропии всюду строго положительно, кроме точки $x + \mathrm{x} = 0$:

$$\mathrm{P} > 0,\ \text{при}\ x + \mathrm{x} \neq 0. \tag{4.29}$$

Это, по-видимому, одна из наиболее простых демонстраций вывода необратимости из обратимости. Подойдем к вопросу несколько с другой стороны, для чего рассмотрим другой, почти тривиальный, вывод формулы (4.26). Обозначим через $\rho(t) = \rho(q;\ p;\ t)$ функцию распределения в момент t, так что $\rho(0) = \rho_q(q;\ p;\ x)$. Из известного неравенства

$$a \ln \frac{a}{b} - a + b \geqslant 0,$$

полагая $a = \rho(t)$, $b = \rho(0)$ и учитывая условие нормировки, имеем

$$\int \rho(t) \ln \left\{ \frac{\rho(t)}{\rho(0)} \right\} dqdp \geqslant 0,$$

$$\begin{aligned} &\int \rho(t) \ln \rho(t)\, dqdp - \int \rho(0) \ln \rho(0)\, dqdp - \\ &- \int [\rho(t) - \rho(0)] \ln \rho(0)\, dqdp = \\ &= -S(t) + S(0) + \beta\{\langle H_0(t)\rangle - \langle H_0(0)\rangle + \\ &+ x\langle Q(t)\rangle - x\langle Q(0)\rangle\} \geqslant 0. \end{aligned} \tag{4.30}$$

Здесь через $S(t)$ обозначена микроскопическая энтропия. Поскольку в действительности благодаря обратимости (сохранению фазового объема) $dS/dt = 0$, из (4.30) получаем (4.26).

---

[8] Точнее, это следует из выпуклости функции $D\ (u;\ x;\ \mathrm{x})$ по аргументам u_α

Приведем простой пример, расcматривавшийся в линейном приближении Кубо [19]. Пусть система состоит из двух частей — динамической подсистемы 1 и термостата 2 с гамильтонианами соответственно H_1 и H_2, причем H_2 включает член, описывающий взаимодействие подсистем. Пусть на подсистему 1 также действует динамическое возмущение вида (2.2), так что полный гамильтониан

$$H(t) = H_1 + H_2 - \varkappa(t) Q$$

и $[H_2, Q] = 0$. Если при $t = 0$ подсистемы находились при разных температурах T_1 и $T_2 \equiv T$, то в таком случае

$$G = \frac{1}{T_1} H_1 + \frac{1}{T_2} H_2$$

и формула (4.25) с учетом (4.3) принимает вид

$$\begin{aligned} \beta_1 \int_0^\infty \varkappa(\tau) \langle I(\tau) \rangle d\tau + (\beta - \beta_1) \langle H_2(\infty) - H_2(0) \rangle \equiv \\ \equiv \beta_1(-A) + (\beta - \beta_1) \langle \Delta H_2 \rangle \geqslant 0. \end{aligned} \tag{4.31}$$

Пусть $\langle \Delta H_2 \rangle < 0$, и в процессе теплообмена и установления равновесия система совершила положительную работу $A > 0$. Тогда из (4.31) получаем неравенство Карно:

$$A < \left(1 - \frac{T_1}{T}\right) | \langle \Delta H_2 \rangle | \quad (T_1 < T). \tag{4.32}$$

Здесь в (2.14), (4.25), (4.26) и т. д. фактически всегда выполняется строгое неравенство, поскольку, как видно из (2.13), (4.2), равенство означало бы неслучайность стоящих в экспоненте величин, что невозможно с физической точки зрения. Отметим, что все формулы данного раздела (как и последующих) автоматически переносятся на квантовый случай, если квазиравновесный оператор и характеристический функционал в (4.2) ввести соотношением, аналогичным (3.2). Термодинамические неравенства (4.25) — (4.32) формулируются математически и физически одинаково в обоих случаях и не требуют каких-либо квантовых поправок (что, впрочем, очевидно с позиций термодинамики, которая обходится без $\hbar$).

5 «ДЕТАЛЬНЫЙ БАЛАНС» И ФДС В МАРКОВСКОЙ НЕРАВНОВЕСНОЙ ТЕРМОДИНАМИКЕ. КАНОНИЧЕСКАЯ ФОРМА ОБОБЩЕННЫХ ГИДРОДИНАМИЧЕСКИХ УРАВНЕНИЙ

Замкнутое сокращенное описание необратимых процессов с помощью некоторого набора макропеременных $Q(t)$ должно быть марковским, т. е. в замкнутой феноменологической теории текущее макросостояние системы должно однозначно определять ее дальнейшую эволюцию. В частности, если теория ограничивается средними $\overline{Q}(t)$ (или наиболее вероятными значениями макропеременных), то марковость означает, что обобщенные гидродинамические уравнения для $\overline{Q}(t)$ имеют первый порядок по времени. В стохастической теории случайный процесс $Q(t)$ должен быть марковским. Действительно, немарковский процесс $Q(t)$ всегда можно аппроксимировать марковским процессом с большим числом компонент, а это эквивалентно расширению набора макропеременных[9]. В марковской теории один и тот же кинетический оператор описывает как спонтанные тепловые флуктуации, так и глобальное необратимое поведение системы, поэтому условие марковости можно рассматривать как обобщенную формулировку известной гипотезы Онсагера (о характере затухания флуктуаций).

Пусть к системе приложены постоянные внешние силы x, сопряженные с переменными Q в смысле формулы (2.2). Равновесное вероятностное распределение макропеременных в присутствии сил имеет вид

$$W_x(Q) = W_0(Q)\,e^{\beta x Q}\,\Xi^{-1}(\beta x). \tag{5.1}$$

Все статистические характеристики стационарного марковского процесса полностью определяются плотностью вероятности перехода из $Q_0 \equiv Q(0)$ в $Q \equiv Q(t)$ за время t:

$$V_t(Q\,|\,Q_0;\ x) = \exp\left[\,t L\left(Q;\ x;\ \frac{\partial}{\partial Q}\right)\right]\delta(Q - Q_0), \tag{5.2}$$

[9] Конечно, в конкретных задачах иногда удобнее пользоваться немарковскими (интегродифференциальными) уравнениями вместо того, чтобы вводить дополнительные макропеременные Однако общая феноменологическая теория должна быть формально замкнутой и, следовательно, марковской.

где $L_x \equiv L\left(Q;\;\; x;\frac{\partial}{\partial Q}\right)$ —кинетический оператор марковского процесса. В наиболее общем случае этот оператор и сопряженный с ним оператор можно представить, как известно, в следующей форме:

$$
\begin{aligned}
L\left(Q;\; x;\; \frac{\partial}{\partial Q}\right) &= \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n!}\left(-\frac{\partial}{\partial Q}\right)^n K_n(Q;\;\; x),\\
L^{+}\left(Q;\; x;\; \frac{\partial}{\partial Q}\right) &= \sum_{n=1}^{\infty} K_n(Q;\;\; x)\frac{1}{n!}\left(\frac{\partial}{\partial Q}\right)^n .
\end{aligned}
\tag{5.3}
$$

Марковские кинетические коэффициенты (МКК) $K_n(Q;\; x)$ можно определить с помощью производящего соотношения

$$
\begin{aligned}
K(u;\;\; Q;\;\; x) &\equiv \sum_{n=1}^{\infty} \frac{u^n}{n!} K_n(Q;\;\; x) = \\
&= \frac{1}{\tau_0} \ln \langle \exp\left[\, u(Q(\tau_0) - Q(0)]\,\right\rangle^Q,
\end{aligned}
\tag{5.4}
$$

где $\langle \ldots \rangle^Q$ обозначает условное среднее при условии, что значение $Q(0) = Q$ фиксировано, а время τ_0 имеет тот же смысл, что и в предыдущем пункте, и удовлетворяет условию (4.9).

Марковские нелинейные ФДС являются простым следствием условия «детального баланса»

$$W_x(Q\,|\,Q_0;\;\; x) = V_t(\varepsilon Q_0\,|\,\varepsilon Q;\;\; \varepsilon x)\, W_{\varepsilon x}(\varepsilon Q), W_{\varepsilon x} \tag{5.5}$$

которое выражает симметрию равновесных флуктуаций относительно инверсии времени. Из (5.5), в частности, находим

$$W_0(Q) = W_0(\varepsilon Q),\;\; W_x(Q) = W_{\varepsilon x}(\varepsilon Q). \tag{5.6}$$

Из (5.1), (5.2), (5.5) нетрудно получить следующее операторное равенство:

$$L\left(Q;\;\; x;\;\; \frac{\partial}{\partial Q}\right) W_x(Q) = W_x(Q)\, L^{+}\left(\;\varepsilon Q;\;\; \varepsilon x;\;\; \varepsilon\frac{\partial}{\partial Q}\right). \tag{5.7}$$

Отсюда и из (5.3) вытекают n-индексные марковские ФДС

$$W_0(Q)(-\varepsilon)^n K_n(\varepsilon Q;\ \varepsilon x) =$$

$$= \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(-1)^m}{m!} \left(\frac{\partial}{\partial Q} + \beta x \right)^m K_{n+m}(Q;\ x) W_0(Q), \qquad (5.8)$$

$$(n \geqslant 1),$$

$$L_x W_x(Q) = 0, \qquad (5.9)$$

которые были получены Стратоновичем и детально изучались им в ряде работ (см., например, [11—14, 20]).

Первые МКК $K_1(Q;\ x)$ дают условные средние значения потоков в неравновесном состоянии, соответствующем фиксированным значениям макропеременных

$$\langle \dot{Q}_\alpha \rangle^Q = K_\alpha(Q;\ x). \qquad (5.10)$$

Введем подобно (4.20) обратимые и необратимые компоненты потоков

$$K_1^r(Q;\ x) = \frac{1}{2} [K_1(Q;\ x) - \varepsilon K_1(\varepsilon Q,\ \varepsilon x)],$$

$$K_1^i(Q;\ x) = \frac{1}{2} [K_1(Q;\ x) + \varepsilon K_1(\varepsilon Q,\ \varepsilon x)].$$

Из (5.8) при $n = 1$ получаем аналогичное (4.7) выражение диссипативных функций K_1^i через флуктуационные характеристики:

$$W_0(Q) K_1^i(Q;\ x) =$$

$$= \frac{1}{2} \sum_{n=2}^{\infty} \frac{(-1)^n}{(n-1)!} \left(\frac{\partial}{\partial Q} + \beta x \right)^{n-1} K_n(Q;\ x) W_0(Q), \qquad (5.11)$$

а из (5.8) и (5.9) можно вывести аналогичное (4.24) уравнение

$$\left(\frac{\partial}{\partial Q_\alpha} + \beta x_\alpha \right) K_\alpha^r(Q;\ x) W_0(Q) = 0. \qquad (5.12)$$

Естественно, что условие детального баланса (5.5) и соотношения (5.6) — (5.8) являются следствием обобщенной

ФДТ (2.11). В работе [9] показано, что, хотя Стратонович рассматривал лишь постоянные внешние силы, все его результаты верны и в случае произвольно меняющихся сил. В этом случае марковское предположение в совокупности с принципом причинности и микроскопической обратимостью неизбежно приводит к выводу о том, что вероятность перехода системы из состояния $Q(t_1)$ в состояние $Q(t_2)$ зависит лишь от отрезка траектории сил $x(\tau)$ в интервале $t_2 > \tau > t_1$. Поэтому кинетический оператор является мгновенной функцией сил $L(t) = L_{x(t)}$.

ФДС (5.8) являются универсальными и должны выполняться в любой марковской модели необратимых процессов в замкнутых системах. Их выполнение гарантирует отсутствие противоречий с термодинамикой и обеспечивает правильные соотношения между диссипативными и флуктуационными свойствами системы. Если имеется некоторая микроскопическая (или стохастическая) модель системы, которая позволяет вычислить K_n при $n \geqslant 2$ и описать флуктуации, то диссипативные параметры немедленно определяются формулой (5.11). Обратная задача восстановления кинетического оператора (и ланжевеновских шумовых источников) по некоторым феноменологическим уравнениям, например по уравнениям (5.10), в нелинейном случае не имеет общего однозначного решения. Однако в реальных задачах всегда имеется какая-либо априорная информация о физическом механизме и специфических свойствах флуктуаций, о корреляциях различных шумовых источников. Анализ конкретных примеров показывает, что эта информация значительно усиливает те ограничения, которые ФДС налагают на структуру кинетического оператора, и во многих случаях выбор кинетического оператора оказывается единственным.

Важно подчеркнуть также, что МКК обладают рядом общих свойств, независимых от ФДС, и проистекающих из статистического определения МКК (5.4). Из (5.4) видим, что функция

$$e^{t\mathrm{K}(iu,\, Q,\, x)}$$

при всяком значении t является характеристической функцией распределения величины $Q(t) - Q(0)$ и, следовательно, является характеристической функцией безгранично делимого распределения. Это, как известно из теории вероятностей (см., например, [21]), означает, что функция K представима в форме[10] Леви-Хинчина:

$$K(u;\ Q;\ x) = u_\alpha K_\alpha(Q;\ x) + \int \frac{e^{ua} - 1 - ua}{|a|^2} M(a;\ Q;\ x)\,da, \tag{5.13}$$

где $M\ (a;\ Q;\ x)$ — неотрицательная функция (билинейная комбинация ua обозначает, как и всюду, скалярное произведение $\sum\limits_\alpha u_\alpha a_\alpha$). Представление (5.13) обусловливает ряд важных свойств и взаимосвязей МКК, которые, конечно, необходимо учитывать при построении кинетического оператора. В частности, из (5.13) следует, что функция $K(u;\ Q;\ x)$ всегда выпукла по аргументам u_α.

Сравнивая марковские ФДС данного пункта с ФДС, полученными в разд. 4, легко заметить взаимнооднозначное соответствие между ними (при формальной замене $T\dfrac{\partial}{\partial Q}$ на x). Это не удивительно, поскольку результаты обоих разделов относятся к одной и той же физической ситуации.

МКК и коэффициенты диффузии D_n тесно связаны между собой, и, как следует из проведенных в разд. 4 рассуждений, эта связь устанавливается квазиравновесным распределением. Согласно (5.4) K_n есть коэффициенты диффузии макропеременных в СНС, соответствующем случайному, но фиксированному значению макропеременных. Для получения коэффициентов диффузии в квазиравновесном состоянии, т. е. при фиксированных значениях их термических сил, нужно усреднить $K_n(Q;\ x)$ по квазиравновесному распределению

$$D_n(x;\ x) \doteq \int K_n(Q;\ x)\ e^{-\beta x Q}\, W_0(Q)\,dQ\,\Xi^{-1}(-\beta x). \tag{5.14}$$

Применяя эту операцию к соотношениям (5.7), (5.8), (5.9), получим немедленно (4.14) — (4.16). Правило (5.14) полностью согласуется со статистическим определением МКК (5.4) и коэффициентов диффузии (4.13), если выполняются условия применимости марковского сокращенного описания (в

---

[10] Строго говоря, вместо u в (5. 13) нужно использовать мнимый аргумент iu, т. к. функция K может быть не определена при некоторых действительных u. Однако здесь это не существенно.

частности, условие (4.9)). Обратный переход от D_n к K_n совершается с помощью формулы

$$K_n(Q;\ x) = W_0^{-1}(Q)\, D_n\left(T\frac{\partial}{\partial Q};\ x\right) W_0(Q), \qquad (5.15)$$

в которой агумент x заменен на дифференциальный оператор $T\frac{\partial}{\partial Q}$. Преобразования (5.14), (5.15) устанавливают тождество между ФДС (4.15) и (5,9), (4.14) и (5.7); (4. 17) и (5.11); (4.24) и (5.12), и так далее.

Из (4.11), (4.12), (5.10) и (5.14) получаем следующее общее правило перехода от марковской стохастической модели к гидродинамическим уравнениям для средних $\overline{Q}(t)$:

$$\frac{d}{dt}\overline{Q}_\alpha(t) = \overline{I}_\alpha\,(x;\ \mathrm{x}(t));\ x = x\,(\overline{Q}); \qquad (5.16)$$

$$\overline{I}_\alpha\,(x;\ \mathrm{x}) = \int K_\alpha(Q;\ \mathrm{x})\, e^{-\beta x Q}\, W_0(Q)\, dQ\, \Xi^{-1}(-\beta x), \quad (5.17)$$

где зависимость $x = x(\overline{Q})$ задается формулой (4.6). Мы видим, что такой способ построения гидродинамических уравнений (основанный на аппроксимации текущего неравновесного распределения макропеременных квазиравновесным) оказывается совершенно естественным и, более того, единственно возможным в общей флуктуационно-диссипационной теории. Усреднение (5.10) по действительному неравновесному распределению привело бы к уравнениям

$$\frac{d\overline{Q}_\alpha}{dt} = \langle K_\alpha\,(Q;\ \mathrm{x}) \rangle\,,$$

которые в нелинейном случае связывают эволюцию средних с высшими моментами флуктуаций и приводят, после исключения последних, к нелокальным во времени уравнениям для $\overline{Q}(t)$.

Введем макроскопическую энтропию S как энтропию квазиравновесного распределения соотношением

$$S = -\int W_{-x}(Q) \ln \frac{W_{-x}(Q)}{W_0(Q)}\, dQ = \beta x \overline{Q}\,(x) + \ln \Xi(-\beta x). \qquad (5.18)$$

Функция S неположительна: $S \leqslant 0$, причем $S = 0$ только при $x = 0$.

Поскольку

$$\overline{Q}_\alpha(x) = -T\frac{\partial}{\partial x_\alpha}\ln\Xi(-\beta x), \quad x_\alpha = T\frac{\partial S}{\partial \overline{Q}_\alpha}, \tag{5.19}$$

то производная энтропии (5.18) вдоль гидродинамической траектории, определяемой уравнениями (5.16), (5.17), (4.6), равна

$$\dot{S} = \beta x_\alpha \overline{I}_\alpha(x;\ \mathrm{x}). \tag{5.20}$$

Из (4.28), (4.29) следует, что

$$\mathrm{P} = \dot{S} + \beta\,\mathrm{x}_\alpha \overline{I}_\alpha(x;\ \mathrm{x}) \equiv \dot{S} + \beta N \geqslant 0, \tag{5.21}$$

$\rho \geqslant 0$,

где $N \equiv \mathrm{x}_\alpha \overline{I}_\alpha$ — мощность, отбираемая системой от источника внешних сил, а P — производство энтропии в системе. Если внешние силы отсутствуют, то, согласно (5.21), энтропия S монотонно возрастает. Следовательно, монотонно убывающая неотрицательная функция $(-S)$ является функцией Ляпунова для гидродинамических уравнений (5.16), и описываемое ими движение всегда устойчиво, в соответствии со вторым законом термодинамики.

6. КИНЕТИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ

В предыдущем разделе дан общий рецепт составления гидродинамических уравнений. Покажем теперь, что как правые части гидродинамических уравнений, т. е. макроскопические потоки, так и все флуктуационные характеристики можно получить из одной скалярной функции, полностью описывающей систему (как на гидродинамическом, так и на стохастическом уровнях). Эта функция играет роль, подобную роли гамильтониана в механике или роли функции производства энтропии в линейной теории необратимых процессов, и является нелинейным обобщением последней. Мы назовем ее кинетическим потенциалом (КП).

Введем кинетический потенциал $F(z;\ x;\ \mathrm{x})$ формулами (см. [24])

$$F(z;\ x;\ \mathrm{x}) \equiv \overline{I}^{r}_\alpha(x;\ \mathrm{x}) z_\alpha + \Phi(z;\ x;\ \mathrm{x}); \tag{6.1}$$

$$\Phi(z;\ x;\ \mathrm{x}) \equiv \frac{1}{2\beta}\sum_{n=2}^{\infty}\frac{(-\beta)^n}{n!}D_n(x;\ \mathrm{x})z^n = \\ = \sum_{n=2}^{\infty}\frac{1}{n!}\lambda_n(x;\ \mathrm{x})z^n; \qquad \lambda_n(x;\ \mathrm{x}) \equiv \frac{(-1)^n}{2}\beta^{n-1}D_n(x;\ \mathrm{x}). \tag{6.2}$$

С помощью КП и рассмотренных ФДС потоки можно записать в такой канонической форме:

$$\overline{I}_\alpha(x;\ \mathrm{x}) = \left\{\frac{\partial}{\partial z_\alpha}F(z;\ x;\ \mathrm{x})\right\}_{z=x+\mathrm{x}},$$

$$\overline{I}_\alpha(x;\ \mathrm{x}) = I_\alpha^r(x;\ \mathrm{x}) + \lambda_{\alpha\beta}(x;\ \mathrm{x})\,(x_\beta + \mathrm{x}_\beta) + \\ + \frac{1}{2!}\lambda_{\alpha\beta\gamma}(x;\ \mathrm{x})(x_\beta + \mathrm{x}_\beta)(x_\gamma + \mathrm{x}_\gamma) + \ldots \tag{6.3}$$

функции $\lambda_{\alpha\beta}$, $\lambda_{\alpha\beta\gamma}\ldots$ будем называть локальными (нелинейными) коэффициентами переноса. Представление (6.3) возможно благодаря тому, что тензоры D_n, λ_n полностью симметричны. Такое представление всегда единственно, поскольку имеет совершенно четкий статистический смысл.

Согласно (5.13), (5.14) КП всегда допускает представления вида

$$\Phi(z;\ x;\ \mathrm{x}) = \int\frac{e^{az} - 1 - az}{|a|^2}R(a;\ x;\ \mathrm{x})da; \tag{6.4}$$

$$R(a;\ x;\ \mathrm{x}) \geqslant 0 \tag{6.5}$$

Поскольку $\exp(y) - 1 - y) \geqslant 0$, то из (6.4), (6.5) получаем, что

$$\Phi\ (z;\ x;\ \mathrm{x}) \geqslant 0. \tag{6.6}$$

Как видно из (6.4), (6.5), КП является выпуклой функцией аргументов z. Наконец, из (4.15) и (6.1), (6.2) при $z_\alpha = x_\alpha + \mathrm{x}_\alpha$ получаем еще одно фундаментальное свойство КП:

$$2\beta F\ (x + \mathrm{x};\ x;\ \mathrm{x}) = 2\beta\Phi\ (x + \mathrm{x};\ x;\ \mathrm{x}) = \\ = \beta\,(x_\alpha + \mathrm{x}_\alpha)\,\overline{I}_\alpha^i(x;\ \mathrm{x}) = \mathrm{P}. \tag{6.7}$$

Эти свойства позволяют вывести уравнение переноса $\dot{Q} = I(x)$ из следующего вариационного принципа (варьирование происходит по z_α)

$$\int \{\dot{Q}_\alpha z_\alpha - F(z_\alpha; x; \mathrm{x})\} dt = \max$$

с дополнительным условием, что экстремальное значение z_α совпадает с $x_\alpha + \mathrm{x}_\alpha$. Кроме того, указанные свойства КП позволяют трактовать его как производство энтропии в виртуальном состоянии, в котором локальные коэффициенты переноса оказываются независящими от виртуальных термических сил z_α.

Функция Ф (6.2) имеет очевидное сходство с так называемым локальным потенциалом, который ввели Гленсдорф и Пригожин при феноменологическом подходе к ряду задач неравновесной термодинамики с целью их вариационной формулировки ([22], [23]). Нетрудно убедиться, что в специальных случаях, рассмотренных этими авторами, их потенциал и (6.2) совпадают. Однако в рамках чисто феноменологической теории невозможно в общем случае доказать существование и свойства (6.6), (6.7) локального потенциала, установить его универсальную структуру и дать ему ясную физическую интерпретацию. Все это легко достигается в рассмотренной статистической теории, основанной на точных универсальных нелинейных ФДС. Мы доказали, что существование кинетического потенциала и его фундаментального свойства, выраженные формулами (6.2), (4.14), (6.6), (6.7), являются необходимым следствием ФДС и, в конечном счете, микроскопической обратимости. Более того, ФДС однозначно определяют универсальную структуру кинетического потенциала и выражают его через статистические характеристики флуктуаций — коэффициенты диффузии.

Во второй части работы будет более подробно рассмотрен КП и будет показано, что полученные выше результаты позволяют дать каноническую гамильтонову вариационную формулировку нелинейной теории необратимых процессов.

7. СТАЦИОНАРНЫЕ НЕРАВНОВЕСНЫЕ СОСТОЯНИЯ ОТКРЫТЫХ СИСТЕМ

Если к большой замкнутой системе приложить постоянные силы $\mathrm{x} = \mathrm{const}$, то через характерное время τ_m после включения сил система придет в новое равновесное состояние, в котором макропеременные, сопряженные с силами, имеют распределение (5.1) (параметр β здесь имеет смысл неизменной обратной температуры термостата). При $\tau_\mu \ll t \ll \tau_m$ система находится в квазистационарном неравновесном состоянии, которое мы описали в разд. 4. Если теперь неограниченно увеличить размеры системы (и время релаксации τ_m к новому равновесию), то равновесие никогда не будет достигнуто и система окажется в СНС, которое можно назвать состоянием постоянной релаксации. В термодинамическом пределе $\tau_m \to \infty$ система превращается в открытую, т. к. служит проводником для постоянных, в среднем, потоков различных экстенсивных физических величин[11].

Поскольку обобщенная ФДТ (2.8) — (2.12) применима к сколь угодно большой замкнутой системе, ничто не мешает нам распространить ее на открытые системы, находящиеся в СНС. При этом нужно убрать из рассмотрения те из экстенсивных переменных $Q(t)$, которые в СНС приобретают неограниченные приращения, и рассматривать вместо них потоки, являющиеся в СНС стационарными случайными процессами. Следовательно, обобщенная ФДТ в форме (2.10), (2.12) непосредственно применима к открытым системам, в которых СНС возникло как результат динамического возмущения первоначально равновесного состояния. Доказанная в разд. 4 ФДТ в форме (4.2) или (4.14) позволяет рассмотреть и тот случай, когда СНС является результатом совместного действия динамического и термического возмущений. Более того, если ранее она была выведена применительно к марковскому сокращенному приближенному описанию, то в случае СНС представляет совершенно точную теорему. В определении коэффициентов диффузии (4.13) теперь нужно перейти к пределу $\tau_0 \to \infty$ (после термодинамического предела $\tau_m \to \infty$).

Остановимся на случае, когда $x = 0$, и рассмотрим, какой вид принимают в СНС некоторые из формул, полученных в разд. 2. Так, из (2.22) получаем уравнение переноса в форме

$$\bar{I}_\alpha = \Gamma_{\alpha\beta}(\mathrm{x})\,\mathrm{x}_\beta; \tag{7.1}$$

---

[11] Из разд. 4 ясно, что всякая марковская модель неравновесных процессов в замкнутой системе включает идеализацию, рассматривающую некоторые конечные подсистемы как бесконечные (открытые). Наоборот, открытую систему можно рассматривать как часть бесконечно большой неравновесной замкнутой системы.

$$\Gamma_{\alpha\beta}(x) \equiv \beta \int\limits_0^\infty \langle I_\alpha(t),\ I_\beta(0) \rangle_{x\eta(\theta)}\, dt. \tag{7.2}$$

Формула (7.2) дает обобщение известных формул Кубо на нелинейный случай. Интересно сравнить (7.2) с (4.17). В (4.17) фигурируют стационарные корреляторы флуктуаций, в то время как в (7.2) входит нестационарный коррелятор. В отличие от $\lambda_{\alpha\beta}$ матрица $\Gamma_{\alpha\beta}(x)$ несимметрична при $x \neq 0$ и не удовлетворяет соотношениям взаимности. Из (2.23) аналогично получаем выражения для кумулянтов неравновесного вероятностного распределения потоков в СНС:

$$\langle I^{(n)} \rangle_x = \langle I^{(n)} \rangle_0 + \beta \int\limits_0^\infty \langle I^{(n)}(t),\ I_\gamma(0) \rangle_{x\eta(\theta)}\, dt\, x_\gamma.$$

Для самого распределения потоков из (2.27), (2.13) нетрудно получить выражение [10]

$$W(-\varepsilon I,\ \varepsilon x) = W_0(I) \exp\left\{ \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-\beta x)^n}{n!} \int\limits_0^\infty [\langle I(\tau_1),\ldots,\right.$$

$$\left. I(\tau_n) \rangle^I_{x\eta(\theta)} - \langle I(\tau_1),\ldots,\ I(\tau_n) \rangle_{x\eta(\theta)}] d^n\tau \right\}. \tag{7.3}$$

Здесь в экспоненте стоит разность между условными и безусловными кумулянтами потоков. Предположим, что высшие условные кумулянты в (7.3) при $n \geqslant 2$ определяются преимущественно термостатом и слабо зависят от начального условия. Тогда приближенно имеем

$$W(-\varepsilon I;\ \varepsilon x) \sim W_0(I) \exp\left\{ -\beta x \int\limits_0^\infty [\langle I(t) \rangle^I_{x\eta(\theta)} - \bar{I}(x)] dt \right\}. \tag{7.4}$$

В показателе экспоненты (7.4) стоит среднее значение избыточной работы, которую совершают силы в процессе релаксации потоков от начального значения $I(0) = I$ к стационарному среднему значению $\bar{I}(x)$. Точная формула (7.3) содержит также вклад флуктуаций избыточной работы. Поскольку в стационарном процессе вся работа внешних сил переходит в теплоту, то формула (7.4) утверждает, что более вероятны такие случайные отклонения потоков, при затухании которых (в инвертированном во времени процессе) меньше избыточное производство энтропии.

8. МАРКОВСКАЯ МОДЕЛЬ ФЛУКТУАЦИЙ В СНС

ФДС (4.14)—(4.17) дают весьма неполное описание СНС в терминах одних только макроскопических потоков $I(x;\ \text{x})$ и таких глобальных статистических характеристик, как коэффициенты диффузии. Гораздо больше информации содержит исходная ФДТ (2.12), и ценность этой информации существенно возрастает при введении некоторых дополнительных предположений о характере флуктуаций. В общем случае естественно предположить, что потоки $\bar{I}(t)$ вместе с некоторыми другими внутренними параметрами $B(t)$ образуют приблизительно марковскую совокупность. Рассмотрим сначала, следуя работе [10], более простой случай, когда возможна «марковизация» одних только потоков, и ограничимся при этом чисто динамическими возмущениями.

Введем марковский кинетический оператор потоков $L(\text{x})$ и сопряженный оператор

$$L(\text{x}) \equiv L\left(\text{x};\ I;\ \frac{\partial}{\partial I}\right) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n!}\left(-\frac{1}{\partial I}\right)^n K_n(I;\ \text{x}),$$

$$L^{+}(\text{x}) \equiv L^{+}\left(\text{x};\ I;\ \frac{\partial}{\partial I}\right) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n!} K_n(I;\ \text{x}) \left(\frac{\partial}{\partial I}\right)^n.$$

Из (2.12) получим следующее операторное ФДС:

$$L\left(\text{x};\ I;\ \frac{\partial}{\partial I}\right) W_0(I) = W_0(I)\left\{L^{+}\left(\varepsilon\,\text{x};\ -\varepsilon I;\ -\varepsilon\frac{\partial}{\partial I}\right) + \beta\,\text{x} I\right\}, \tag{8.1}$$

где $W_0(I)$ — распределение потока в равновесии. Отсюда находим

$$W_0(I)\,\varepsilon^n K_n(-\varepsilon I;\ \varepsilon\,\text{x}) = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{1}{m!}\left(-\frac{\partial}{\partial I}\right)^m K_{n+m}(I;\ \text{x}) W_0(I) \qquad (n \geqslant 1); \tag{8.2}$$

$$L(\text{x})\, W_0(I) = \beta \text{x} I W_0(I). \tag{8.3}$$

Отметим, что в отличие от (5.7), в (8.1) фигурирует исходное равновесное распределение макропеременных. Неравновесное распределение $W(I; x)$ в СНС является стационарным решением кинетического уравнения

$$L(x)\,W(I,\,x) = 0. \tag{8.4}$$

Введем симметризованные МКК

$$\tilde{K}_n(I;\,x) \equiv \frac{1}{2}\,[K_n(I;\,x) + \varepsilon^n K_n(-\varepsilon I;\,\varepsilon x)]. \tag{8.5}$$

ФДС (8.2), (8.3) позволяют исключить часть параметров кинетического оператора и выразить его через МКК (8.5):

$$L(x) = \frac{1}{2}\beta x I +$$

$$+\sum_{n+m\geqslant 1}\left(\frac{\partial}{\partial I}\right)^n s_{nm}\tilde{K}_{n+m}(I;\,x)\,W_0(I)\left(\frac{\partial}{\partial I}\right)^m W_0^{-1}(I), \tag{8.6}$$

где числа $S_{nm} = S_{mn}$ определяются производящей формулой

$$\sum_{n,\,m=0}^{\infty} s_{nm}\,u^n v^m = \frac{2}{e^u + e^v}.$$

Весьма интересно, что ФДС(8.2), (8.3) допускают такую возможность, когда высшие МКК при $n \geqslant 2$ фактически не зависят от сил, т. е. силы не влияют на термостат и на определяемые термостатом параметры шумовых источников в ланжевеновских уравнениях для потоков. В таком случае

$$L(x) = -\frac{\partial}{\partial I}\,\{\tilde{K}_1(I;\,x) - \tilde{K}_1(I;\,0)\} + L_0, \quad L_0 \equiv L(0); \tag{8.7}$$

$$\frac{\partial}{\partial I}\tilde{K}_1(I;\,x)\,W_0(I) + \beta x I W_0(I) = 0. \tag{8.8}$$

Естественное решение уравнения (8.8) имеет вид

$$\tilde{K}_\alpha(I;\,x) = \tilde{K}_\alpha(I;\,0) + A_{\alpha\beta}(I)\,x_\beta; \tag{8.9}$$

$$\frac{\partial}{\partial I_\gamma}A_{\gamma\alpha}(I)\,W_0(I) + \beta\,I_\alpha W_0(I) = 0. \tag{8.10}$$

Соответствующее нелинейное стохастическое уравнение Ланжевена

$$\frac{d}{dt} I_\alpha = K_\alpha(I) + A_{\alpha\beta}(I) x_\beta + f_\alpha(t; I), \quad \langle f_\alpha(t; I) \rangle = 0,$$

где шумовой источник f_α не зависит от x и остается таким же, как и в равновесии. Заметим, что для самих макропеременных Q, сопряженных с x, такая ситуация невозможна, т. к. из (5.8) следует, что в нелинейном случае $K_n(Q; x)$, $n \geqslant 2$ всегда существенно зависят от x.

Имея марковскую модель, нетрудно найти уравнение переноса и коэффициенты диффузии. Для этого нужно воспользоваться формулой

$$\langle \exp\left[\int_0^t u(\tau) I(\tau) d\tau\right] \rangle_x = \int dI \overleftarrow{\exp}\left\{\int_0^t \left[L(x) + u(\tau) I\right] d\tau\right\} W(I; x), \tag{8.11}$$

которая аналогична формуле (2.3). Из (8.11) имеем

$$D(u; x) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{u^n}{n!} D_n(x) = \lim_{t \to \infty} \frac{1}{t} \ln \int e^{t[L(x)+uI]} W(I; x) dI. \tag{8.12}$$

Очевидно, что $D(u; x)$ совпадает с наибольшим собственным числом оператора $L + uI$, т. е. является решением задачи на собственное значение

$$(L(x) + uI) W_u(I; x) = D(u; x) W_u(I; x). \tag{8.13}$$

Можно показать, что такое наибольшее действительное собственное число всегда существует, а соответствующая собственная функция основного состояния $W_u(I; x) \geqslant 0$.

Предположим теперь, что нас интересуют, в первую очередь, не потоки, а некоторые другие, внутренние, переменные $B_\alpha(t)$. Предположим также что $B_\alpha(t)$ можно приближенно рассматривать как марковскую совокупность. Для построения марковской модели флуктуации $B(t)$ в СНС используем обобщенную ФДТ (2.8), в которой, как говорилось в разд. 2, Q можно заменить на любые другие переменные. Обозначим через μ_α индексы временной четности переменных B_α, а через y_α — сопряженные с ними силы. Мы считаем, что силы $y_\alpha = \mathrm{const}$ не нарушают равновесия, а лишь сдвигают его параметры. Таким образом, СНС возникает благодаря действию сил x, которые сопряжены с неограниченно диффундирующими макропеременными $Q(t)$. Обозначим через $L(y;\ x)$ кинетический оператор процесса $B(t)$:

$$L(y;\ x) \equiv L\left(y;\ x;\ B;\ \frac{\partial}{\partial B}\right) \equiv \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n!}\left(\frac{\partial}{\partial B}\right)^n K_n(B;\ y;\ x).$$

Обозначим через $W(B;\ y;\ x)$ неравновесное распределение и положим

$$W_0(B) \equiv W(B;\ 0;\ 0),$$

$$W_y(B) \equiv W(B;\ y;\ 0) = W_0(B)\, e^{\beta y B}\, \theta^{-1}(\beta y). \tag{8.14}$$

$$W_y(B) = W_{\mu y}(\mu B), \quad \theta(v) \equiv \int e^{vB} W_0(B)\, dB,$$

где W_o и W_y — равновесные распределения в отсутствии сил, приводящих систему в СНС. Тогда из (2.8) получим следующее соотношение симметрии для кинетического оператора:

$$L\left(y;\ x;\ B;\ \frac{\partial}{\partial B}\right) W_y(B) =$$

$$= W_y(B)\left\{L^+\left(\mu y;\ \varepsilon x;\ \mu B;\ \mu\frac{\partial}{\partial B}\right) + \beta x Y(B)\right\}, \tag{8.15}$$

где функция $Y(B)$ представляет соответствующее микроскопическому равновесному распределению условное среднее значение потоков при заданных B:

$$Y_\alpha(B) \equiv \langle I_\alpha \rangle^B, \qquad Y(\mu B) = -\varepsilon Y(B). \tag{8.16}$$

В частности, если потоки являются динамическими функциями переменных B, $I = I(B)$, то $Y(B) = I(B)$. Формула (8.15) дает простое обобщение формул (5.7), (8.1). Заметим, что функция $Y(B)$ может зависеть также и от y, поскольку от y зависит оператор Лиувилля и фазовая функция потоков[12].

---

[12] Поскольку $L(x) x_\alpha Q_\alpha = L(0) x_\alpha Q_\alpha$ (см. разд. 2), то функции $Y_\alpha(B)$ (B) в (8.15) можно считать независящими от x. Точнее, комбинация $x_\alpha Y_\alpha(B)$ зависит от x всегда линейно.

Конкретный вид этой функции определяется микроскопической моделью системы. В случае

$$Y(B) = I(B) \tag{8.17}$$

из марковской модели можно найти функцию $D(u;\ x)$ с помощью формул, подобных (8.11)—(8.13). Вместо (8.13) придем к уравнению

$$[L(0;\ x) + uI(B)]\,W_u(B) = D(u;\ x)\,W_u(B). \tag{8.18}$$

Формулы (8.16), (8.17) предполагают, что $B(t)$ и $I(t)$ меняются в одинаковом масштабе времени. Нетрудно рассмотреть, снова с помощью обобщенной ФДТ (2.8) и ее вариантов, такой случай, когда $B(t)$—значительно более медленные переменные, чем потоки (точнее, флуктуации потоков в СНС). Результат имеет вид

$$L\left(\mu y;\ \varepsilon x;\ \mu B;\ \mu \frac{\partial}{\partial B}\right) W_y(B) =$$

$$= W_y(B)\left\{L^+\left(y;\ x;\ B;\ \frac{\partial}{\partial B}\right) + \Delta(B;\ y;\ x)\right\}, \tag{8.19}$$

$$\Delta(B;\ y;\ x) \equiv \frac{1}{\tau_0} \ln \left\langle \exp\left\{-\beta \int_0^{\tau_0} x I(t)\,dt\right\}\right\rangle_{x,\,y}^{B},$$

где под τ_μ и τ_m понимается соответственно время корреляции потоков в СНС и время корреляции переменных $B(t)$. При желании нетрудно установить связь между функциями Δ и $D(u;\ x)$.

Вернемся к формуле симметрии (8.15) и отметим, что она, как и (8.1), допускает возможность, когда индуцирующие СНС силы не влияют на термостат в том смысле, что МКК при $n \geqslant 2$ не зависят от x. Тогда подобно (7.7)—(7.10) имеем

$$L(y;\ x) = L_y - \frac{\partial}{\partial B_\alpha} A_{\alpha\beta}(B)\,x_\beta, \quad L_y \equiv L(y;\ 0)\,; \tag{8.20}$$

$$\frac{\partial}{\partial B_\gamma} A_{\gamma\alpha}(B)\,W_y(B) + \beta Y_\alpha(B)\,W_y(B) = 0,$$

$$A_{\alpha\beta}(B) = \mu_\alpha \varepsilon_\beta A_{\alpha\beta}(\mu B), \tag{8.21}$$

где $\dot{A}_{\alpha\beta}$ и Y_α могут зависеть, помимо $\bar{B}$, и от y. Марковская модель (8.20), (8.21) очень проста. Функции $A_{\alpha\beta}$, Y_α могут быть, в принципе, вычислены в микроскопической теории, а необратимая, или термодинамическая часть L_y полного кинетического оператора (8.20) в СНС такая же, как в равновесии.

Подчеркнем принципиальную разницу между ФДС (5.7) и ФДС (8.1), (8.15), (8.19), которую вносит второй член в фигурных скобках. Формула (5.7) эквивалентна условию детального баланса и выражает временную симметрию равновесных флуктуаций. Формула (8.1) или (8.15) не может быть сведена к такому условию и утверждает, что флуктуации в СНС всегда асимметричны во времени. Эта формула устанавливает симметрию между двумя СНС, получающимися друг из друга инверсией времени. Мерой асимметрии неравновесных флуктуаций служит величина рассеиваемой в СНС мощности $\varkappa I$.

9. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Подведем кратко итоги первой части работы. Основной результат, на котором базируется развитая флуктуационно-диссипационная теория,—соотношения временной симметрии для вероятностного функционала произвольных макропеременных (обобщенная ФДТ). Установлена обобщенная ФДТ как для системы, динамически возбуждаемой из равновесного состояния, так и для системы, эволюционирующей из неравновесного, термически возбужденного, состояния. Оба варианта теоремы являются прямым следствием обратимости микроскопического движения, но ведут непосредственно к необратимости макроскопической эволюции. «Динамический» вариант теоремы утверждает, что внутренняя энергия неравновесной системы всегда больше (при фиксированной температуре термостата), чем в равновесии, т. е. первоначально равновесная система не может совершать в среднем положительную работу. Согласно «термическому» варианту теоремы, энтропия, вычисленная по отношению к любому набору макропеременных, монотонно возрастает со временем. Однако микроскопическая энтропия сохраняется. На макроуровне этот факт выражается вытекающим из обобщенной ФДТ равенством

$$\langle e^{-\Delta S} \rangle = 1, \tag{9.1}$$

согласно которому среднее значение прироста энтропии $\langle \Delta S \rangle \geqslant 0$ жестко связано с флуктуациями ΔS. Отсюда многочисленные соотношения между конкретными диссипативными и флуктуационными параметрами макропеременных. Эти соотношения должны, подобно законам сохранения, строго выполняться в любой модели процессов в термодинамических системах (и равенство (9.1) можно трактовать как «закон сохранения микроскопической энтропии»). Выполнение этого требования гарантирует отсутствие противоречий выбранной модели с термодинамикой.

Из сказанного ясна принципиально важная роль флуктуационно-диссипационных соотношений (ФДС) как средства построения и критерия правильности различных моделей термодинамических систем. Особенно эффективны ФДС при конструировании и анализе марковских стохастических моделей (замкнутых статистически относительно некоторого набора макропеременных) и сопряженных с ними гидродинамических моделей. С одной стороны, ФДС определяют принципиальную, каноническую, структуру гидродинамических уравнений, с другой стороны—дают общий рецепт введения флуктуационных источников в заданные нелинейные феноменологические уравнения. Выше мы построили довольно общую марковскую модель открытой системы. Нужно помнить также, что с помощью ФДС на основе микроскопической теории могут быть, в принципе, рассчитаны коэффициенты переноса. Наконец, ФДС служат источником вариационного принципа нелинейной теории необратимых процессов (см. вторую часть работы). Предпринимавшиеся различными авторами попытки непосредственного обобщения вариационного формализма линейной термодинамики на нелинейный случай к желаемому успеху не привели и, как видно с точки зрения ФДС, совершенно не случайно. Дело в том, что в нелинейном случае скалярная диссипативная функция, определяющая эволюцию системы (аналогично лагранжиану в механике), не может быть построена из одних только феноменологических кинетических характеристик системы, но должна включать также флуктуационные характеристики. Отсюда ясна необходимость явного учета флуктуаций в нелинейной (даже феноменологической) теории и фундаментальное значение ФДС для формулировки общих принципов и анализа конкретных задач нелинейной теории необратимых и флуктуационных процессов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Владимирский В. В.—ЖЭТФ, 1942, т. 12, с. 199.
2. Bernard W., Callen H. B. —Rev. Mod. Phys., 1959, v. 31, p. 1017.
3. Стратонович Р. Л.—ЖЭТФ, 1960, т. 39, с. 1647.
4. Ефремов Г. Ф —ЖЭТФ, 1966, т. 51, с. 156; 1968, т. 54, с. 2322.
5. Стратонович Р. Л —ЖЭТФ, 1970, т. 58, с. 1612.
6. Ефремов Г Ф —Радиофизика, 1972, т 15, с. 1207.
7. Ефремов Г. Ф. Диссертация, Горький, 1973
8. Крупенников Н. А. Диссертация, М., 1974.
9. Бочков Г. Н., Кузовлев Ю. Е.—ЖЭТФ, 1977, т. 72, с. 238.
10. Бочков Г. Н., Кузовлев Ю. Е.—ЖЭТФ, 1979, т. 76, с. 1071.
11. Стратонович Р. Л.—Вестник МГУ, серия физ.-астрон., 1962, № 5, с. 16.
12 Стратонович Р Л —Вестник МГУ, серия физ.-астр , 1967, № 4, с. 84.
13. Стратонович Р. Л —Радиофизика, 1970, т. 13, с. 1512.
14. Стратонович Р Л.—Теор. и мат. физика, 1978, т. 36, с. 74
15. Климонтович Ю. Л. Кинетическая теория неидеального газа и неидеальной плазмы.—М : Наука, 1975
16. Малахов А. Н. Кумулянтный анализ негауссовских случайных процессов и их преобразования —М : Советское радио, 1978.
17. Зубарев Д Н Неравновесная статистическая термодинамика.—М.. Наука, 1971.
18. Зубарев Д. Н, Хазанов А. М.—Теор. и мат. физика, 1978, т. 34, с. 69.
19. Кубо Р.—В сб : Вопросы квантовой теории необратимых процессов. М., 1962.
20. Стратонович Р. Л.—Вестник МГУ, серия физ.-астр , 1969, № 1, с. 40, 1970, № 5, с. 479; 1970, № 6, с. 699, 1971, № 1, с. 3.
21. Феллер В. Введение в теорию вероятностей и ее приложения. т. 2,—М.: Мир, 1967.
22. Prigogine I., Glansdorff P. —Physica, 1964, v. 30, p. 351; 1965, v. 31, p. 1242.
23. Гленсдорф П., Пригожин И. Термодинамическая теория структуры, устойчивости и флуктуаций—М.: Мир, 1973.
24. Бочков Г. Н., Кузовлев Ю. Е.—Письма в ЖЭТФ, 1979, т. 30, № 1.
25. Климонтович Ю. Л. Кинетическая теория электромагнитных процессов.—М.: Наука, 1980.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Герман Николаевич Бочков

Юрий Евгеньевич Кузовлев

НЕЛИНЕЙНЫЕ ФЛУКТУАЦИОННО-ДИССИПАЦИОННЫЕ СООТНОШЕНИЯ И СТОХАСТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ В НЕРАВНОВЕСНОЙ ТЕРМОДИНАМИКЕ

Сдано в набор 1 07.80 Подписано в печать 23.06.80. МЦ 00704.
Формат $60\times84^1/_{16}$. Бумага писчая. Гарнитура литературная.
Печать высокая. Объем 3,25 п л. Тираж 120 экз. Заказ № 997. Бесплатно.

Горьковский ордена Трудового Красного Знамени
научно-исследовательский радиофизический институт (НИРФИ)
г. Горький, 603600. ГПС-51, ул. Лядова, 25/14. тел. 38-90-91, д 5—09.

Горьковская городская типография областного управления издательств,
полиграфии и книжной торговли, ул. Свердлова, 37.