Прикладная математика и механика. Том 52, вып. 6, 1988

УДК 531.19 + 533.7 + 536

СВЯЗЬ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ ЭНТРОПИИ И ВЕРОЯТНОСТИ

Бердичевский В. Л.

Рассматриваются эргодические гамильтоновы системы с произвольным числом степеней свободы n. Выводится соотношение, связывающее функцию распределения характеристик системы с энтропией. Показано, что при $n \to \infty$ оно переходит в формулу Эйнштейна [1]. Приведен вариационный принцип для функции распределения, переходящий при $n \to \infty$ в принцип максимальной неопределенности. Дана формулировка принципа максимума энтропии для гамильтоновых систем.

1. Термодинамика гамильтоновых систем. В соответствии с больцмановской программой обоснования термодинамики соотношения термодинамики могут быть получены в результате осреднения уравнений Гамильтона. Первый нетривиальный вопрос, который при этом возникает,— это вопрос об интерпретации энтропии в терминах механики. Ответ Больцмана был таков:

$$S = k \ln W \tag{1.1}$$

где k — постоянная, связанная с выбором единиц измерения, W — число микросостояний, соответствующих заданному макросостоянию. Формула (1.1) имеет большое эвристическое значение, однако носит не вполне завершенный характер, так как понятие числа микросостояний для гамильтоновой системы довольно туманно. Окончательный ответ был найден Гиббсом [2] и впоследствии с новых позиций исследован Герцем [3] (результаты Гиббса и Герца в современных терминах воспроизведены ниже).

Эйнштейн [1] предложил следующую интерпретацию формулы Больцмана (1.1). Пусть $z_1, \ldots, z_k$ — параметры, описывающие термодинамическую систему, $S(z_1, \ldots, z_k)$ — энтропия системы. В состоянии термодинамического равновесия параметры системы флуктуируют и имеют некоторую плотность функции распределения $f(z_1, \ldots, z_k)$. Согласно [1]

$$f(z_1, \ldots, z_k) = \mathrm{const} \cdot \exp S(z_1, \ldots, z_k) \tag{1.2}$$

Предэкспонента определяется из условия нормировки функции распределения. Соображения [1, 4], указывающие на справедливость формулы (1.2), относятся к системам с большим числом степеней свободы n и параметрам, мало отклоняющимся от средних значений. Ниже для эргодических гамильтоновых систем получена точная формула, справедливая для любых n и флуктуаций произвольной амплитуды. Формула Эйнштейна (1.2) получается из точной в пределе при $n \to \infty$.

Рассматриваемая проблема тесно связана с происходящим в настоящее время переосмыслением основ статистической механики. Раньше считалось общепризнанным, что закономерности термодинамики и статистической механики обусловлены большим числом степеней свободы механической системы, совершающей сложное стохастическое движение. Вопрос о том, что же существенно на самом деле — большое n или стохастичность, не возникал, так как физически интересных примеров систем со стохастическим поведением и конечным n не было (за исключением, пожалуй, геодезического потока на многообразиях отрицательной кривизны, оставшегося вне поля зрения физиков). Открытие таких систем (см. [5—9]) делает указанный вопрос весьма существенным. Формулируемые ниже утверждения показывают, что эргодические гамильтоновы системы с любым, в том числе и малым, n в полной мере соответствуют представлениям как равновесной термодинамики, так и статистической механики. При этом одни утверждения (типа формулы Эйнштейна и принципа максимальной неопределенности) требуют некоторой модификации, а у других из нескольких формулировок, склеивающихся в пределе при $n \to \infty$, надо выбрать одну универсальную, справедливую при всех n (к ним относится определение энтропии и второе начало термодинамики).

Начнем с изложения необходимых фактов из теории гамильтоновых систем.

Эргодические гамильтоновы системы. Рассмотрим механическую систему с обобщенными координатами q^i $(i = 1, \ldots, n)$ и обобщенными импульсами p_i. Пусть $H(p, q, y)$ — функция Гамильтона, $y = (y^1, \ldots, y^s)$ — внешние параметры, изменение которых соответствует изменению внешних условий. Система описывается уравнениями Гамильтона

$$(1.3) \qquad \frac{dp_i}{dt} = -\frac{\partial H(p, q, y)}{\partial q^i}, \quad \frac{dq^i}{dt} = \frac{\partial H(p, q, y)}{\partial p_i}$$

Будем считать сначала, что значения параметров y фиксированы. Тогда уравнения (1.3) имеют первый интеграл $H(x, y) = \text{const}$ (через x дальше обозначаются точки фазового пространства переменных p, q), и каждая траектория, начавшаяся на поверхности уровня энергии $H(x, y) = \text{const}$, лежит на ней целиком. Поверхности уровня предполагаются компактными и ограничивающими конечный объем.

Пусть Σ — некоторая поверхность уровня энергии. Каждая точка x на Σ за время t переходит вдоль траектории системы (1.3) в некоторую точку x_t, соответственно каждая область A на Σ — в некоторую область A_t. Евклидовы площади областей A и A_t, вообще говоря, различны, однако, как можно установить при помощи теоремы Лиувилля (см., например, [10]), сохраняется величина $\int_A |\nabla_x H|^{-1} d\sigma$, где $d\sigma$ — евклидов элемент площади, а модуль вектора $\nabla_x H = (\partial H / \partial x^i)$ понимается также в евклидовом смысле. Поэтому если ввести нормированную на единицу меру области A по формуле

$$(1.4) \qquad \mu(A) = \int_A |\nabla_x H|^{-1} d\sigma \Big/ \int_\Sigma |\nabla_x H|^{-1} d\sigma$$

то она будет инвариантна при сдвигах вдоль траекторий системы (1.3).

Гамильтонова система называется эргодической, если у нее нет других инвариантных мер. Условие эргодичности представляет по существу наиболее компактную формулировку того, что (почти) каждая траектория системы обматывает всю изоэнергетическую поверхность и не может уместиться ни на какой ее части.

Для эргодических гамильтоновых систем справедлива теорема Биркгофа — Хинчина (см. [7, 10]): среднее по времени и среднее по мере совпадают, т. е. для любой функции $\varphi(x)$ и (почти) любой траектории

$$(1.5) \qquad \lim_{\theta \to \infty} \frac{1}{\theta} \int_0^\theta \varphi(x_t)\, dt = \int_\Sigma \varphi(x) |\nabla_x H|^{-1} d\sigma \Big/ \int_\Sigma |\nabla_x H|^{-1} d\sigma$$

Как правило, доказательство эргодичности конкретных механических систем, встречающихся в механике и физике, представляет крайне сложную математическую проблему (полученные к настоящему времени результаты собраны в [7]), поэтому в основу построения статистической механики вместо других гипотез физического характера, которые все равно приходится делать, можно положить предположение об эргодичности рассматриваемой системы, имея в виду те следствия, к которым оно приводит.

Энтропия. Термин «энтропия» используется в научной литературе в нескольких различных смыслах (упомянем соответствующие понятия в феноменологической термодинамике, теории информации, теории динамических систем, топологии). Поставим целью определить энтропию гамильтоновой системы так, чтобы она наиболее точно соответствовала энтропии феноменологической термодинамики. Для этого рассмотрим пример — адиабатически изолированный сосуд с газом. В качестве микроскопической модели газа возьмем следующую гамильтонову систему: большое число абсолютно твердых шаров, соударяющихся абсолютно упруго между собой и со стенками сосуда. Шары моделируют молекулы газа, а упругие соударения со стенками соответствуют предположению об адиабатической изолированности системы. Будем медленно менять объем сосуда V. При этом над газом совершается работа и его энергия E меняется. В соответствии с законами термодинамики существует функция $S(E, V)$, называемая энтропией, которая в таком процессе постоянна.

В гамильтоновой системе изменению объема соответствует медленное изменение параметров y, входящих в функцию Гамильтона, а энтропии — функция энергии системы E и параметров y, которая не меняется при медленном изменении y. В теории гамильтоновых систем такие функции называют адиабатическими инвариантами. У эргодических гамильтоновых систем имеется адиабатический инвариант — объем Γ области фазового пространства, ограниченный поверхностью $H(x, y) = E$:

$$\Gamma(E, y) = \int\limits_{H(x,y)\leqslant E} d^{2n}x \tag{1.6}$$

Это утверждение фактически содержится в результатах Гиббса [2] и было заново установлено и впервые использовано как основное исходное утверждение статистической механики Герцем [3, 11] (см. также [12]). Точную математическую формулировку и доказательство можно извлечь из теоремы об осреднении Аносова [13], независимо оно дано в [14]. Все остальные адиабатические инварианты-функции от Γ (это утверждение анонсировано в [14]).

Итак, энтропия гамильтоновой системы — это некоторая функция от Γ, ее вид устанавливается ниже.

Температура. Вычислим среднее значение вдоль траектории системы (обозначаемое символом $\langle\cdot\rangle$) величины $x_i\partial H/\partial x_j$ (индексы i, j, снабжающие величину x, пробегают значения $1, \ldots, 2n$). В соответствии с (1.5)

$$\left\langle x_i \frac{\partial H}{\partial x_j}\right\rangle = \int\limits_{\Sigma} x_i \frac{\partial H}{\partial x_j} |\nabla_x H|^{-1} d\sigma \Big/ \int\limits_{\Sigma} |\nabla_x H|^{-1} d\sigma \tag{1.7}$$

$(\partial H/\partial x_j)\,|\nabla_x H|^{-1}$ — компоненты единичного вектора внешней нормали к Σ, поэтому в числителе в (1.7) можно перейти от интегрирования по поверхности к интегрированию по объему по формуле Стокса. Интеграл по объему равен $\Gamma\delta_{ij}$. Для знаменателя в (1.7) можно установить соотношение

$$\frac{\partial\Gamma(E, y)}{\partial E} = \int_{\Sigma} |\nabla_x H|^{-1} d\sigma \tag{1.8}$$

Поэтому для среднего значения $\langle x_i \partial H/\partial x_j \rangle$ получим

$$\left\langle x_i \frac{\partial H}{\partial x_j} \right\rangle = \frac{\Gamma}{\partial\Gamma/\partial E} \delta_{ij} \tag{1.9}$$

Формула (1.9) содержит много важной информации. Дальше потребуется лишь одно ее следствие, которое получается, если в качестве x_i в (1.9) подставить импульсы:

$$\left\langle p_1 \frac{\partial H}{\partial p_1} \right\rangle = \ldots = \left\langle p_n \frac{\partial H}{\partial p_n} \right\rangle = \frac{\Gamma}{\partial\Gamma/\partial E} \tag{1.10}$$

Для квадратичных по импульсам функций Гамильтона величина $\langle p_1 \partial H/\partial p_1 \rangle$ имеет смысл удвоенной кинетической энергии, приходящейся на первую степень свободы, а равенство (1.10) означает, что у эргодических гамильтоновых систем средняя кинетическая энергия, приходящаяся на каждую степень свободы, одинакова. Эту величину, по определению, и назовем температурой системы T.

Сравнение равенства $T = \Gamma\,(\partial\Gamma/\partial E)^{-1}$ и термодинамического соотношения

$$1/T = \partial S\,(E, y)/\partial E \tag{1.11}$$

показывает, что формула (1.11) будет иметь место для гамильтоновых систем, если энтропию системы определить равенством

$$S = \ln\Gamma\,(E, y) + \mathrm{const} \tag{1.12}$$

В учебниках по статистической механике, как правило, дается другое определение энтропии: $S = \ln\,(\Delta E \partial\Gamma/\partial E)$, где ΔE — некоторый, специальным образом определенный интервал энергии. Для «правильных» систем при $n \to \infty$ это определение совпадает с (1.12), но для конечных n они различны. Статистическая механика, основанная на формуле (1.12), была изложена Герцем в учебнике [11], однако, к сожалению, это не оказало влияния на современный облик статистической механики. Из двух десятков известных автору курсов статистической механики только в [15] приводится формула (1.12) (без упоминания об адиабатической инвариантности Γ), а в [16] она обсуждается в одной задаче. В противоположность этому соотношения (1.7)—(1.10) содержатся практически во всех курсах, правда, вперемежку с фактами, справедливыми только для больших n.

2. Функция распределения параметров. Рассмотрим какую-нибудь характеристику системы Φ, являющуюся гладкой функцией обобщенных координат и импульсов: $\Phi = \Phi\,(x)$. Вероятность того, что значения Φ лежат в интервале $(z, z + dz)$, равная доле времени, которую проводит в этом интервале функция $\Phi\,(x_t)$, равна интегралу (1.4), в котором A следует понимать часть поверхности Σ, выделяемую неравенствами $z \leqslant \Phi\,(x) \leqslant z + dz$. Этот факт можно вывести из теоремы Биркгофа — Хинчина (1.5) (см., например, [10]). Обозначим $\Gamma\,(E, z, y)$ объем области в фазовом пространстве, ограниченной поверхностями $H\,(x, y) \leqslant E$, $\Phi\,(x) \leqslant z$ (предполагается, что гиперповерхности $\Phi(x) = z$ трансверсальны поверхностям уровня энергии $H\,(x, y) = E$), и пусть $f\,(z)$ — плотность функции распределения величины Φ.

Справедлива формула

$$f(z) = \frac{\partial^2\Gamma\,(E, z, y)}{\partial E \partial z} \Big/ \frac{\partial\Gamma\,(E, y)}{\partial E} \tag{2.1}$$

Функция $f(z)$ зависит, разумеется, от E и y, однако это не отмечается в обозначениях.

Прежде чем привести доказательство (2.1), сделаем несколько предварительных замечаний. Когда x меняется в области $H(x, y) \leqslant E$, величина $\Phi(x)$ изменяется в пределах $[z^-, z^+]$, $z^- = \min\limits_{x:\,H(x,y)\leqslant E} \Phi(x)$, $z^+ = \max\limits_{x:\,H(x,y)\leqslant E} \Phi(x)$. Поэтому функция $\Gamma(E, z, y)$ равна нулю при $z \leqslant z^-$. При $z \geqslant z^+$ ограничение $\Phi(x) \leqslant z$ выполняется для всех x внутри изоэнергетической поверхности, поэтому функция $\Gamma(E, z, y)$ постоянна по z и равна $\Gamma(E, y)$. Следовательно, как и должно быть, $f(z) = 0$ при $z \leqslant z^-$ или $z \geqslant z^+$. Далее, интегрируя (2.1) по z, убеждаемся, что условие нормировки выполнено:

$$(2.2) \qquad \int\limits_{-\infty}^{+\infty} f(z)\,dz = \int\limits_{z^-}^{z^+} \frac{\partial^2\Gamma(E, z, y)}{\partial E \partial z}\,dz \Big/ \frac{\partial\Gamma(E, y)}{\partial E} = 1$$

Докажем (2.1). Рассмотрим объем области, заключенный между поверхностями $H(x, y) = E$, $H(x, y) = E + \Delta E$, $\Phi(x) = z$, $\Phi(x) = z + \Delta z$. Он равен, очевидно, $\Gamma(E + \Delta E,\ z + \Delta z, y) - \Gamma(E,\ z + \Delta z, y) - (\Gamma(E + \Delta E,\ z, y) - \Gamma(E,\ z, y)) = \Delta E \Delta z \partial^2\Gamma/\partial E \partial z$. С другой стороны, этот же объем равен $f(z)\,\Delta z \Delta E \partial\Gamma(E, y)/\partial E$. Приравнивая обе величины, получим (2.1).

Если имеется несколько независимых характеристик системы $\Phi_1(x), \ldots, \Phi_k(x)$, то, обозначая $\Gamma(E, z_1, \ldots, z_k, y)$ объем области, выделяемый ограничениями $H(x, y) \leqslant E$, $\Phi_1(x) \leqslant z_1, \ldots, \Phi_k(x) \leqslant z_k$, совершенно аналогично приходим к следующей формуле для плотности функции распределения величин $\Phi_1, \ldots, \Phi_k$:

$$(2.3) \qquad f(z_1, \ldots, z_k) = \frac{\partial^{k+1}\Gamma(E, z_1, \ldots, z_k, y)}{\partial E \partial z_1 \ldots \partial z_k} \Big/ \frac{\partial\Gamma(E, y)}{\partial E}$$

Сравнение точных равенств (1.12) и (2.3) подсказывает следующую программу обоснования формулы Эйнштейна. Числитель в (2.3) можно рассматривать как объем $[2n - (k + 1)]$-мерной области, выделяемой ограничениями $H = E$, $\Phi_1 = z_1, \ldots, \Phi_k = z_k$. Если удастся построить вспомогательную гамильтонову систему, совершающую в этой области эргодическое движение, то объем должен быть пропорционален $\exp S$, где S — энтропия вспомогательной системы, и мы придем к формуле (1.2). Фактически, как показано ниже, адиабатическим инвариантом будет величина $\partial^k\Gamma(E, z, y)/\partial z_1 \ldots \partial z_k$, поэтому

$$(2.4) \qquad \frac{\partial^k\Gamma(E, z, y)}{\partial z_1 \ldots \partial z_k} = \exp S(E, z, y)$$

и правильная формула имеет вид

$$(2.5) \qquad f(z) = \frac{1}{\partial\Gamma(E, y)/\partial E} \frac{\partial}{\partial E} \exp(S(E, z, y)$$

Ее можно переписать также в форме, делающей очевидной связь с формулой Эйнштейна

$$(2.6) \qquad f(z) = (\partial\Gamma(E, y)/\partial E)^{-1} \exp S(E, z, y) + \ln S_E)$$

где $S_E \equiv \partial S(E, z, y)/\partial E$. Для типичных гамильтоновых систем статистической механики при $n \to \infty$ энтропия растет пропорционально n, а обратная температура S_E ограничена, поэтому величиной $\ln S_E$ можно пренебречь по сравнению с S и (2.6) переходит в формулу Эйнштейна (1.2).

Перейдем к доказательству равенства (2.5).

3. Энтропия гамильтоновых систем с ограничениями. Рассмотрим систему с функцией Гамильтона $H(x, y)$ и ограничениями $\Phi_1(x) = z_1, \ldots$

$\ldots, \Phi_k(x) = z_k$. Если $\Phi_\alpha(x)$ $(\alpha = 1, 2, \ldots, k)$ зависят только от координат, то это — обычные кинематические ограничения. Если $\Phi_\alpha(x)$ зависят также от импульсов, то соответствующие ограничения, вообще говоря, неголономны. Теория таких систем изучается в вакномной механике (см. [17]). Траектории системы находятся из решения системы уравнений (по повторяющимся индексам суммирования)

$$\frac{dp_i}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial q^i} - \lambda^\alpha \frac{\partial \Phi_\alpha}{\partial q^i}, \quad \frac{dq^i}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p_i} + \lambda^\alpha \frac{\partial \Phi_\alpha}{\partial p_i} \tag{3.1}$$

Множители Лагранжа λ^α — искомые функции времени, определяемые из условий $d\Phi_\alpha/dt = 0$. Эти условия, используя (3.1), можно переписать в форме

$$\frac{d\Phi_\alpha}{dt} = [\Phi_\alpha, H] + \lambda^\beta [\Phi_\alpha, \Phi_\beta] = 0 \tag{3.2}$$

где $[,]$ — скобка Пуассона. Уравнения (3.2) можно рассматривать как систему линейных уравнений относительно λ^α. Будем предполагать, что определитель системы (3.2) отличен от нуля:

$$\det \| [\Phi_\alpha, \Phi_\beta] \| \neq 0 \tag{3.3}$$

Тогда λ^α в силу (3.2) будут универсальными функциями координат фазового пространства и система (3.1) станет обычной автономной системой дифференциальных уравнений.

Условие (3.3) накладывает существенные ограничения на выбор параметров системы. В частности, их число k должно быть четным, так как матрица с элементами $[\Phi_\alpha, \Phi_\beta]$ кососимметрична и ее определитель тождественно равен нулю при нечетных k.

Если λ^α определены из (3.2), то функции Φ_α являются первыми интегралами системы (3.1). Кроме того, имеется также интеграл энергии, поскольку

$$dH/dt = \lambda^\alpha [H, \Phi_\alpha] \tag{3.4}$$

и, сворачивая (3.2) с λ^α и учитывая, что в силу антисимметрии $[\Phi_\alpha, \Phi_\beta]$ их свертка с симметричным объектом $\lambda^\alpha\lambda^\beta$ равна нулю, получим, что равна нулю и правая часть в (3.4).

Будем предполагать, что уравнения (3.1) не имеют других первых интегралов, кроме H и Φ_α, и движение в слоях $H = \mathrm{const}$, $\Phi_\alpha = \mathrm{const}$ эргодическое. Примем также, что фазовый объем не меняется при движении вдоль траекторий системы (3.1), т. е.

$$\frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} + \frac{\partial \dot{q}^i}{\partial q^i} = \frac{\partial}{\partial p^i}\left(-\frac{\partial H}{\partial q^i} - \lambda^\alpha \frac{\partial \Phi_\alpha}{\partial q^i}\right) + \\ + \frac{\partial}{\partial q^i}\left(\frac{\partial H}{\partial p_i} + \lambda^\alpha \frac{\partial \Phi_\alpha}{\partial p_i}\right) = 0$$

Это соотношение можно переписать в форме

$$[\lambda^\alpha, \Phi_\alpha] = 0 \tag{3.5}$$

Здесь λ^α — функции координат и импульсов, определяемые из системы линейных уравнений (3.2). Равенство (3.5) по условию выполняется тождественно и, следовательно, накладывает дополнительные ограничения на возможный выбор функций Φ_α.

Найдем инвариантную меру на слоях $H = \mathrm{const}$, $\Phi_\alpha = \mathrm{const}$. Введем функции $\Psi_\mu(x)$ $(\mu = 1, \ldots, m,\ m = 2n - (k + 1))$ так, чтобы величины $E = H(x, y)$, $z_\alpha = \Phi_\alpha(x)$, $\zeta_\mu = \Psi_\mu(x)$ можно было рассматривать как криволинейные координаты в фазовом пространстве. Преобразование координат $x \to (\zeta, E, z)$ можно обратить и записать в виде $x^i = x^i(\zeta, E, z, y)$. Обозначим Δ якобиан этого преобразования

$$(3.6) \qquad \Delta = e_{i_1 \ldots i_m j j_1 \ldots j_k} \frac{\partial x^{i_1}}{\partial \zeta_1} \cdots \frac{\partial x^{i_m}}{\partial \zeta_m} \frac{\partial x^j}{\partial E} \frac{\partial x^{j_1}}{\partial z_1} \cdots \frac{\partial x^{j_k}}{\partial z_k}$$

Здесь $e_{i_1 \ldots j_k}$ — символы Леви-Чивиты. Поскольку фазовый объем $d^{2n}x$ инвариантен при сдвиге вдоль траекторий, а dE, $dz_1, \ldots, dz_k$ также неизменны, из равенства $d^{2n}x = \Delta d^m \zeta dE d^k z$ видим, что инвариантная мера будет $\Delta d^m \zeta$. Она, очевидно, не меняется при любой взаимнооднозначной замене координат $\zeta \leftrightarrow \zeta'$. Средние по времени для каждой функции $\varphi(x)$ в силу эргодичности совпадают со средним по инвариантной мере

$$(3.7) \qquad \langle \varphi(x) \rangle = \int \varphi \Delta \, d^m \zeta / \int \Delta \, d^m \zeta$$

Пусть параметры y^a $(a = 1, \ldots, s)$ медленно меняются. Найдем скорость изменения энергии системы. Из (3.1) имеем

$$(3.8) \qquad \frac{dH}{dt} = \frac{\partial H}{\partial y^a} \frac{dy^a}{dt}$$

Осредняя уравнение (3.8) по времени, в силу эргодичности системы получим

$$(3.9) \qquad \frac{dE}{dt} = \left\langle \frac{\partial H}{\partial y^a} \right\rangle \frac{dy^a}{dt}$$

Формула (3.9) может быть строго обоснована при помощи теоремы об осреднении Аносова [13].

Покажем, что равенство (3.9) означает неизменность во времени величины

$$(3.10) \qquad \frac{\partial^k \Gamma(E, z, y)}{\partial z_1 \ldots \partial z_k} = \int d^m \zeta \int_0^E dE \Delta$$

имеющей смысл объема области, расположенной на $(2n - k)$-мерной поверхности $\Phi_\alpha(x) = z_\alpha$ и ограниченной поверхностью $H(x, y) \leqslant E$ (для простоты принято, что объем области $H = 0$ равен нулю).

Обозначим Δ_a правую часть (3.6), в которой величина $\partial x^i / \partial E$ заменена на $\partial x^i / \partial y^a$. Поскольку $\partial x^i / \partial y^a + \partial x^i / \partial E \cdot \partial H / \partial y^a = 0$, справедливо равенство $\Delta_a = -\Delta \partial H / \partial y^a$.

Непосредственной подстановкой проверяется тождество

$$(3.11) \qquad \partial \Delta / \partial y^a = \partial \Delta_a / \partial E$$

Продифференцируем (3.10) по y^a. Используя (3.11), имеем

$$(3.12) \qquad \frac{\partial^{k+1} \Gamma(E, z, y)}{\partial z_1 \ldots \partial z_k \partial y^a} = \int d^m \zeta \int_0^E dE \frac{\partial \Delta}{\partial y^a} = \int d^m \zeta \int_0^E dE \frac{\partial \Delta_a}{\partial E} = \int \Delta_a \, d^m \zeta = - \int \Delta \frac{\partial H}{\partial y^a} d^m \zeta$$

Кроме того, как следует из (3.10),

$$(3.13) \qquad \frac{\partial^{k+1} \Gamma(E, z, y)}{\partial z_1 \ldots \partial z_k \partial E} = \int \Delta \, d^m \zeta$$

Среднее $\langle \partial H/\partial y^a \rangle$ находим при помощи (3.7), (3.12) и (3.13)

$$\left\langle \frac{\partial H}{\partial y^a} \right\rangle = - \frac{\partial^{k+1}\Gamma(E, z, y)}{\partial z_1 \ldots \partial z_k \partial y^a} \Bigg/ \frac{\partial^{k+1}\Gamma(E, x, y)}{\partial z_1 \ldots \partial z_k \partial E} \tag{3.14}$$

Из (3.9) и (3.14) следует доказываемое утверждение.

Определяя энтропию системы с ограничениями $S(E, z, y)$ как $\ln \partial^k\Gamma(E, z, y)/\partial z_1 \ldots \partial z_k$, т. е. логарифм объема области на поверхности $\Phi_\alpha = z_\alpha$, ограниченной поверхностью $H(x, y) = E$, получим формулу (2.5).

Замечание. Можно ввести так называемую условную энтропию, для которой имеет место формула Эйнштейна (1.2) (см. [18, 19]). Определение условной энтропии по существу эквивалентно постулированию формулы Эйнштейна и связь условной энтропии с динамикой системы не вполне ясна.

Обсудим теперь, насколько существенны предположения, сделанные при выводе (2.5). Если отказаться от условия инвариантности фазового объема (3.5),то в случае общего положения величина (3.10) не была бы адиабатическим инвариантом; адиабатический инвариант можно построить, но в него войдет фазовая плотность ρ — решение уравнения $\partial(\rho \dot{p}_i)/\partial p_i + \partial(\rho \dot{q}^i)/\partial q^i = 0$, и соотношение (2.5) выглядело бы сложнее. Более существенным является условие (3.3). Рассмотрим простейшую систему, для которой это условие не выполняется— систему с одним ограничением $\Phi(x) = z$. Отметим, что величина $[\Phi, H] \not\equiv 0$, иначе в исходной системе был бы дополнительный интеграл $\Phi = \text{const}$ и она не была бы эргодической на поверхностях $H = \text{const}$. Выпустим траекторию из точки на поверхности $H = E$, $\Phi = z$. В случае общего положения $[\Phi, H] \neq 0$ в этой точке и, так как $d\Phi/dt = [\Phi, H]$, траектория сойдет с поверхности $\Phi = z$. Траектория останется на поверхности только в том случае, если начальная точка лежит на подмногообразии $[\Phi, H] = 0$. Таким образом возвращаемся к случаю с четным числом ограничений $\Phi_1 = \Phi = z$, $\Phi_2 = [\Phi, H] = 0$.

Возникает вопрос, как связать функцию распределения одного параметра с энтропией. По-видимому, при помомщи соотношения типа (2.5) это сделать невозможно. Во всяком случае не видно, как сконструировать соответствующую вспомогательную гамильтонову систему. Однако всегда можно поступать таким образом: ввести наряду с исследуемым параметром Φ_1 еще один Φ_2 так, чтобы $[\Phi_1, \Phi_2] \neq 0$ и было выполнено равенство (3.5) (этого можно достичь, определяя, например, Φ_2 из уравнения $[\Phi_1, \Phi_2] = 1$), затем найти энтропию $S(E, z_1, z_2, y)$ и по ней, используя формулу (2.5), построить функцию распределения $f(z_1, z_2)$. Проинтегрировав последнюю по z_2, найдем связь функции распределения параметра z_1 с энтропией.

4. Пример: газ под поршнем. Рассмотрим адиабатически изолированный сосуд с газом, закрытый поршнем. На поршень действует заданная сила P. Координата поршня a флуктуирует; требуется найти ее функцию распределения. По указанному выше рецепту будем строить функцию распределения двух величин, одна из которых координата поршня a, а в качестве второй возьмем импульс поршня A. Функция Гамильтона системы «газ + поршень» есть $G = H(p, q, a) + Pa + A^2/(2m)$, где $H(p, q, a)$ — функция Гамильтона частиц газа, m — масса поршня, $H \geqslant 0$, $P \geqslant 0$, $a \geqslant 0$. Движение системы происходит на поверхности $G \equiv E$ в фазовом пространстве переменных $\{p, q, A, a\}$. Положим $\Phi_1 = a$, $\Phi_2 = A$, при этом $[\Phi_1, \Phi_2] = 1$ и система уравнений (3.2) принимает вид: $\lambda^2 = -A/m$, $\lambda^1 = -P - \partial H/\partial a$; условия (3.5) выполнены тождественно.

Найдем энтропию системы с заданными значениями Φ_1 и Φ_2. Для этого на плоскости в фазовом пространстве $\{p, q, A, a\}$, определяемой уравнениями $a = a_0$, $A = A_0$, надо взять область $G \leqslant E$ и вычислить логарифм ее объема Г. Объем Г, очевидно, равен объему области в пространстве переменных $\{p, q\}$, ограниченной поверхностью $H(p, q, a_0) = E - Pa_0 - A_0^2/(2m)$. Поэтому энтропия системы с ограничениями выражается через] энтропию газа в сосуде $S_g(E, a)$ по формуле $S(E, a, A) = Sg(E - Pa - A^2/(2m), a)$. В соответствии с (2.5)

$$f(a, A) = \text{const} \frac{\partial}{\partial E} \exp S_g (E - Pa - A^2/(2m), a) \tag{4.1}$$

Функция распределения координат поршня находится интегрированием (4.1).

$$f(a) = \text{const} \int\limits_0^{\sqrt{2m(E-Pa)}} \frac{\partial}{\partial E} \exp S_g (E - Pa - A^2/(2m), a)\, dA \tag{4.2}$$

Обе формулы (4.1) и (4.2) справедливы как для большого числа частиц газа под поршнем (классической газовой динамики), так и для малого числа частиц. В первом случае из (4.2) можно получить гауссово распределение, во втором случае оно не имеет места, при этом флуктуации положения поршня будут не малы, а среднее значение не совпадает с наиболее вероятным.

5. Вариационные принципы для функции распределений. Рассмотрим стационарную точку функционала (параметр y у энтропии опускается)

$$I(E(z)) = \int \exp S(E(z), z)\, d^k z$$

на множестве функций $E(z)$, $f(z)$, удовлетворяющих условиям

$$\int E(z) f(z)\, d^k z = E, \quad \int f(z)\, d^k z = 1, \quad f(z) \geqslant 0 \tag{5.1}$$

Функция $f(z)$, соответствующая стационарной точке функционала I, как легко проверить, удовлетворяет равенству (2.5).

Укажем соответствующую двойственную формулировку. Обозначим через $R(\lambda, z)$ преобразование Юнга — Фенхеля функции $\exp S(E, z)$ по энергии E

$$R(\lambda, z) = \sup_E (\lambda E - \exp S(E, z))$$

В стационарной точке функционала

$$\int R(\eta f(z), z)\, d^k z - E\eta$$

по всем числам η и функциям $f(z)$, удовлетворяющим второму ограничению (5.1), выполняется равенство (2.5).

Сформулированные утверждения для систем в термостате в пределе $n \to \infty$ переходят в известный в статистической механике принцип максимальной неопределенности.

6. Принцип максимума энтропии для гамильтоновых систем. В связи с изложенным возникает вопрос, можно ли указать аналог принципа Гиббса (принципа максимума энтропии) для эргодических гамильтоновых систем при любом выборе параметров Φ_α и при конечном n. Ниже дан положительный ответ на этот вопрос (фактически обсуждается стационарность энтропии), однако в соответствующем вариационном принципе фигурирует другая энтропия — не энтропия системы при фиксированных значениях параметров, входящая в формулу (2.5), а энтропия системы при фиксированных средних значениях параметров. Для последней соотношение (2.5) уже не имеет места.

Наложим на систему с функцией Гамильтона $H(x, y)$ ограничения

$$\frac{1}{\theta} \int\limits_0^\theta \Phi_\alpha(x_t)\, dt = \bar{z}_\alpha \tag{6.1}$$

Уравнения, описывающие систему, имеют вид (3.1), где λ^α — числа, определяемые из условий (6.1). При изменении θ система (3.1) сохраняет свою форму, однако меняются значения чисел λ^α. Если устремить θ к бесконечности, то левая часть (6.1) перейдет в среднее значение функций Φ_α вдоль траектории $\langle\Phi_\alpha\rangle$, а множители Лагранжа λ^α будут определяться из уравнений

$$\langle \Phi_\alpha \rangle = \bar{z}_2 \tag{6.2}$$

Предположим, что гиперповерхности $G \equiv H(x, y) + \lambda^\alpha (\Phi_\alpha (x) - \bar{z}_\alpha) = E$ компактны и ограничивают конечный объем $\Gamma (E, \lambda, \bar{z})$ (для упрощения записи зависимость $\Gamma (E, \lambda, \bar{z})$ от y не отмечается в обозначениях, поскольку для дальнейшего она не существенна). Это предположение выделяет некоторую область допустимых значений постоянных λ^α, $\bar{z}_\alpha$. Обозначим D область тех значений λ^α, $\bar{z}_\alpha$, в которой также $\partial\Gamma/\partial E \neq 0$.

Пусть движение на гиперповерхностях $G = \text{const}$ эргодическое. Аналогично (3.12) доказываются равенства

$$\frac{\partial\Gamma (E, \lambda, \bar{z})}{\partial\lambda^\alpha} = -\int\limits_{G=E} \frac{\Phi_\alpha (x) - \bar{z}_\alpha}{|\nabla_x G|}\, d\sigma, \quad \frac{\partial\Gamma (E, \lambda, \bar{z})}{\partial E} = \int\limits_{G=E} \frac{d\sigma}{|\nabla_x G|} \tag{6.3}$$

Кроме того, в соответствии с теоремой Биркгофа — Хинчина

$$\langle \Phi_\alpha \rangle = \int\limits_{G=E} \Phi_\alpha |\nabla_x G|^{-1}\, d\sigma \Big/ \int\limits_{G=E} |\nabla_x G|^{-1}\, d\sigma \tag{6.4}$$

Из (6.3) и (6.4) видно, что соотношения для определения λ^α (6.2) можно переписать в форме $\partial\Gamma (E, \lambda, \bar{z})/\partial\lambda^\alpha = 0$. Таким образом, искомые значения λ^α представляют стационарные точки функции $\Gamma (E, \lambda, \bar{z})$ по λ^α. Предположим, что в D имеется одна стационарная точка $\lambda_0 (E, \bar{z})$, и определим энтропию системы при фиксированных средних значениях параметров по формуле $S (E, \bar{z}) = \ln \Gamma (E, \lambda_0 (E, \bar{z}), \bar{z})$. Эта величина является, очевидно, адиабатическим инвариантом.

Справедлив следующий вариационный принцип: истинным средним значениям параметров Φ_α соответствует стационарная точка энтропии $S (E, \bar{z})$ по $\bar{z}$.

Для доказательства заметим, что функцию $\Gamma (E, \lambda, \bar{z})$ можно представить в форме $\Gamma (E, \lambda, \bar{z}) = \Gamma_0 (E + \lambda^\alpha \bar{z}_\alpha, \lambda)$, где $\Gamma_0 (E, \lambda)$ — объем области фазового пространства, ограниченный поверхностью $H (x, y) + \lambda^\alpha \Phi_\alpha (x) = E$. Поэтому уравнения для λ_0 имеют вид

$$\left.\frac{\partial\Gamma_0}{\partial E}\bar{z}_\alpha + \frac{\partial\Gamma_0}{\partial\lambda^\alpha}\right|_{E+\lambda_0^\alpha \bar{z}_\alpha,\ \lambda_0} = 0 \tag{6.5}$$

Выпишем условие стационарности $S (E, \bar{z})$ по $\bar{z}$

$$\frac{1}{\Gamma}\left[\frac{\partial\Gamma_0}{\partial E}\lambda_0^\alpha + \left(\frac{\partial\Gamma_0}{\partial E}\bar{z}_\beta + \frac{\partial\Gamma_0}{\partial\lambda^\beta}\right)\frac{\partial\lambda_0^\beta}{\partial\bar{z}_\alpha}\right] = 0 \tag{6.6}$$

Из (6.5) и (6.6) следует, что в стационарной точке по $\bar{z}$ $\lambda_0{}^\alpha = 0$, поэтому $G = H$ и, согласно (6.4), $\langle\Phi_\alpha\rangle$ совпадают с истинными (т. е. вдоль траекторий исходной системы) средними значениями Φ_α.

Обратим внимание, что энтропия при фиксированных средних значениях параметров в отличие от энтропии при фиксированных значениях параметров имеет смысл для любого (не обязательно четного) числа параметров, при этом ограничения типа (3.5) также несущественны.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Эйнштейн А.* Теория опалесценции в однородных жидкостях и жидких смесях вблизи критического состояния // Собр. науч. тр. М.: Наука, 1966. Т. 3. С. 216—236.
2. *Гиббс Дж.* Термодинамика. Статистическая механика // М.: Наука, 1982. С. 476—477.
3. *Hertz P.* Uber die mechanischen Grundlagen der Thermodynamik // Ann. d. Phys. Vierte Folge. 1910. Bd. 33. H. 2. N 12. S. 222—274; B. 33. H. 3. № 13. S. 537—552.
4. *Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.* Теоретическая физика. Т. 5. Статистическая физика. М.: Наука, 1964. 567 с.
5. Странные аттракторы / Ред. Я. Г. Синая, Л. П. Шильникова. М.: Мир, 1981. 253 с.
6. *Лихтенберг А., Либерман М.* Регулярная и стохастическая динамика. М.: Мир, 1984. 528 с.
7. Итоги науки и техники. Сер. Современные проблемы математики. Т. 2. Динамические системы / Под ред. Я. Г. Синая. М.: ВИНИТИ, 1985. 310 с.
8. *Заславский Г. М.* Стохастичность динамических систем. М.: Наука, 1984. 271 с.

9. *Неймарк Ю. И., Ланда П. С.* Стохастические и хаотические колебания. М.: Наука, 1987. 423 с.
10. *Уленбек Дж., Форд Дж.* Лекции по статистической механике. М.: Мир, 1965. 307 с.
11. *Weber R. H., Gans R.* Repertorium der Physik (beatbeited von R. H. Weber und P. Hertz). B. 1. T. 2. Leipzig: Teubner, 1916. 613 s.
12. *Levi-Civita T.* Drei Vorlesungen über adiabatischen Invarianten // Abh. Math. Sem. Univ. Hamburg. 1928. B. 6. S. 323—366.
13. *Аносов Д. В.* Осреднение в системах обыкновенных дифференциальных уравнений с быстроколеблющимися решениями // Изв. АН СССР. Сер. мат. 1960. Т. 24. № 5. С. 721—742.
14. *Kasuge T.* On the adiabatic theorem for the Hamiltonian systems of differential equations in the classical mechanics, I, II, III // Proc. Japan. Acad. 1961. V. 37. N 7. P. 366—382.
15. *Терлецкий Я. П.* Статистическая физика. М.: Высш. шк., 1966. 235 с.
16. *Кубо Р.* Статистическая механика. М.: Мир, 1967. 452 с.
17. *Арнольд В. И., Козлов В. В., Нейштадт А. И.* Математические аспекты классической и небесной механики // Итоги науки и техники. Сер. Современные проблемы математики. Динамические системы. М.: ВИНИТИ, 1985. Т. 3. 303 с.
18. *Климонтович Ю. Л.* Статистическая физика. М.: Наука, 1982. 608 с.
19. *Стратонович Р. Л.* Нелинейная неравновесная термодинамика. М.: Наука, 1985. 479 с.

Москва

Поступила в редакцию 21.I.1988