

УДК 536.75
ББК 22.317
М 29

Рецензенты:

кафедра математической физики Уральского государственного университета им. А.М. Горького (зав. кафедрой - проф., д-р физ.-мат. наук А.О. Иванов);
ст. науч. сотр., д-р физ.-мат. наук В.Н. Скоков (Институт теплофизики УрО РАН)

Мартюшев Л.М.

М 29 ПРИНЦИП МАКСИМАЛЬНОСТИ ПРОИЗВОДСТВА ЭНТРОПИИ В ФИЗИКЕ И СМЕЖНЫХ ОБЛАСТЯХ / Л.М. Мартюшев, В.Д. Селезнев.
Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ-УПИ, 2006. 83 с.

ISBN 5-321-00860-4

О стремлении энтропии к максимуму при релаксации изолированной системы к равновесию (второе начало термодинамики) известно с середины XIX века. Однако в XX веке стали появляться независимые теоретические и прикладные работы, указывающие на то, что и производство энтропии максимизируется при неравновесных процессах (так называемый принцип максимума производства энтропии – МЕРР). Вместе с тем разрозненность публикаций и неосведомленность о работах друг друга различных научных групп, занимающихся этой темой, привела к существенному замедлению признания и использования МЕРР более широким кругом исследователей. Целью настоящей работы является суммирование и анализ проведенных исследований, связанных с МЕРР. В первой и второй главах рассмотрены термодинамические и статистические основания принципа (в том числе связь МЕРР со вторым началом термодинамики и принципом Пригожина), а в третьей – различные существующие приложения принципа для анализа неравновесных систем.

Монография представляет собой отредактированный русскоязычный перевод нашей работы (*Physics Reports. 2006. Vol.426, №1. P.1-45*) и рассчитана на студентов старших курсов, аспирантов и научных работников.

УДК 536.75
ББК 22.317

ISBN 5-321-00860-4

© ГОУ ВПО «Уральский государственный
технический университет - УПИ», 2006
© Л.М. Мартюшев, В.Д. Селезнев, 2006

ОГЛАВЛЕНИЕ

| | |
|---|----|
| Введение | 4 |
| 1. Принцип максимума производства энтропии в неравновесной термодинамике | 8 |
| 1.1. Основы линейной неравновесной термодинамики | 8 |
| 1.2. Критическое рассмотрение и развитие подхода Циглера | 13 |
| 1.2.1. Формулировка принципа Циглера | 13 |
| 1.2.2. Некоторые доводы к обоснованию принципа Циглера | 16 |
| 1.2.3. Получение принципа Онзагера из принципа Циглера | 18 |
| 1.2.4. Принцип максимума производства энтропии и второе начало термодинамики | 19 |
| 1.2.5. О возможном «парадоксе» использования вариационного подхода | 20 |
| 1.2.6. Соотношение принципов максимума производства энтропии Циглера и минимума производства энтропии Пригожина | 21 |
| 1.3. Краткие выводы по первой части | 23 |
| 2. Принцип максимума производства энтропии в неравновесной статистической физике | 24 |
| 2.1. Принцип максимума производства энтропии в кинетической теории газов | 24 |
| 2.2. Принцип максимума производства энтропии в общей статистической теории неравновесных процессов | 30 |
| 2.3. Наиболее вероятная траектория эволюции и информационный подход к обоснованию МЕРР | 36 |
| 2.3.1. Метод наиболее вероятного пути эволюции | 36 |
| 2.3.2. Введение в формализм Э. Джейнса | 38 |
| 2.3.3. Вариационный принцип для наиболее вероятного состояния | 40 |
| 2.3.4. Второй вывод принципа максимума производства энтропии, использующий подход Джейнса | 42 |
| 2.4. Краткие выводы по второй части | 45 |
| 3. Применение МЕРР в различных областях науки | 46 |
| 3.1. Использование МЕРР в гидродинамике. Перенос в атмосфере и океане | 46 |
| 3.1.1. Конвективный перенос. Подход Г. Палтриджа | 46 |
| 3.1.2. Статистическое описание турбулентного движения | 53 |
| 3.2. Использование МЕРР при изучении неравновесной кристаллизации и других превращений в твердых телах | 56 |
| 3.3. МЕРР в задачах переноса электрического заряда, излучения и т.п. | 64 |
| 3.4. Вариационные принципы в химии и биологии | 67 |
| 3.4.1. Принципы Бергло и Шахпаронова | 67 |
| 3.4.2. Законы развития биологических систем | 70 |
| Заключение | 74 |
| Библиографический список | 76 |

Кто выиграл время, тот выиграл все.
Ж. Б. Мольер

Введение

Понятия энтропии и ее производства при равновесных и неравновесных процессах не только составляют основу современной термодинамики и статистической физики, но также всегда были в центре различных мировоззренческих дискуссий об эволюции окружающего нас мира, направлении течения времени и т.п. Этими вопросами занимались очень многие выдающиеся ученые, среди которых были Р. Клаузиус, Л. Больцман, Дж. Гиббс, Л. Онзагер. Как следствие в настоящее время имеются тысячи книг, обзоров и статей, посвященных свойствам энтропии различных систем. В настоящей монографии рассмотрены закономерности поведения производства энтропии при неравновесных процессах. Тема эта не новая. Почему же возникла необходимость в данной работе?

Стремление найти некую универсальную функцию, экстремум которой определял бы развитие системы, существовало всегда. Определенных успехов удалось достигнуть в оптике (принцип Ферма), в механике (принцип наименьшего действия и др.) и ряде других дисциплин. Энтропии, которой практически с момента ее появления придавали некий полумистический смысл в “управлении миром”, исторически выпала роль величины, описывающей развитие неравновесных, диссипативных процессов. Большая заслуга в этом принадлежит двум ученым: Р. Клаузиусу, который в 1854–1862 годах ввел в физику понятие энтропии и выдвинул известную концепцию о тепловой смерти Вселенной, и И. Пригожину. Последний в 1947 году доказал так называемый принцип минимума производства энтропии и затем многие годы потратил на развитие и популяризацию аппарата неравновесной термодинамики и своего принципа для описания всевозможных неравновесных процессов, встречающихся в физике, химии и биологии. Его принцип имеет достаточно узкую область применимости (на что указывал и сам Пригожин, и его оппоненты), однако это не помешало тому, что в современной литературе сложились, по сути, два крайних мнения. Часть ученых абсолютизировали принцип, считая его способным в той или иной мере описывать всевозможные неравновесные процессы. Другие же, видя его слабые стороны и не прекращавшиеся попытки Пригожина и последователей к его обобщению, стали очень скептически относиться к возможности формулировки с помощью энтропии универсальных принципов, которым бы подчинялись столь многообразные и непохожие друг на друга неравновесные процессы.

Значительно менее известным (даже среди специалистов, занимающихся физикой неравновесных процессов) является так называемый принцип максимума производства энтропии (MEPP). Этот, как следует из названия,

антипод принципа Пригожина очень долго находился в тени своего более знаменитого близнеца. МЕРР независимо выдвигался и использовался несколькими учеными на протяжении XX столетия как при разработке общих теоретических вопросов термодинамики и статистической физики, так и для решения конкретных задач. Суть этого принципа состоит в том, что неравновесная система развивается так, чтобы максимизировать свое производство энтропии при заданных внешних ограничениях. Строгая формулировка, истоки и следствия этого принципа будут подробно проанализированы ниже, здесь же отметим два принципиальных момента о связи МЕРР с двумя другими наиболее известными утверждениями об энтропии.

1. Второе начало термодинамики в той формулировке, в которой его дал Клаузиус, утверждает, что при адиабатическом процессе энтропия (S) конечного состояния больше или равна энтропии начального. Если говорить на языке производства энтропии (σ), то это значит, что $\sigma \geq 0$. Очевидно, что в этом случае МЕРР является существенно новым, дополнительным утверждением, говорящим, что производство энтропии не просто положительно, но и стремится к максимуму. Таким образом, помимо направления эволюции, следующей из формулировки Клаузиуса, мы располагаем информацией о скорости движения системы. Вместе с тем, если использовать статистическую интерпретацию энтропии, следующую из работ Больцмана и Гиббса, энтропия не только имеет тенденцию к увеличению, но будет увеличиваться до максимального значения, допускаемого наложенными ограничениями. Конечное (равновесное) состояние является в этой связи наиболее вероятным, описываемым максимальным числом микросостояний. Такая статистическая интерпретация второго начала позволяет рассматривать МЕРР как естественное обобщение формулировки Клаузиуса-Больцмана-Гиббса второго начала и даже в некоторых случаях как следствие. Действительно, рассмотрим изолированную систему в некотором неравновесном состоянии. Через некоторое время (порядка времени релаксации) эта система придет в равновесие, и при этом из массы возможных состояний она окажется в том, для которого энтропия будет максимальна. Как следствие изменение энтропии за выбранный промежуток времени будет также максимальным среди возможных, а значит, в силу изолированности системы, максимальным станет и производство энтропии. На подобную связь второго начала термодинамики и МЕРР указывали и ранее (см., например [1–3]).

2. Связь принципа о минимуме производства энтропии и МЕРР не столь простая, она была предметом оживленных дискуссий и будет рассмотрена в п.1.2.6. Здесь отметим следующее. Это абсолютно разные вариационные принципы, в которых хотя и ищется экстремум одной и той же функции – производства энтропии, но при этом используются различные ограничения и различные параметры варьирования. Эти принципы не нужно противопоставлять, так как они применимы к различным этапам эволюции неравновесной системы. Стоит также отметить, что и сам Пригожин неоднократно говорил и приводил примеры, когда поведение неравновесной

системы противоположно его принципу минимума (эффект Бенара, структурная неустойчивость при биохимической эволюции) [4, 5], однако считал, что это возможно лишь для систем вдали от равновесия.

Как будет показано в настоящей работе, именно МЕРР, а не принцип Пригожина, по видимому, может претендовать на роль универсального принципа, которому подчинена эволюция неравновесных, диссипативных систем. Данный обзор – первая обобщающая работа по данной теме. Эта работа представляется очень важной еще и потому, что существующая разрозненность публикаций по этой теме, неосведомленность о работах друг друга различных научных групп¹, занимающихся этим принципом, приводит к существенному торможению признания и более широкого использования МЕРР в различных областях науки.

В первых двух главах мы постараемся достаточно подробно показать существующую в настоящее время основу этого принципа – как термодинамическую, так и статистическую, а в третьей – разнообразные области, где МЕРР был ранее использован. Причем, что особенно интересно и важно, многие исследователи, применяя МЕРР, не были осведомлены об общих подходах, существующих в теории и изложенных нами в первых главах. Они исходили исключительно из здравого смысла и полезности принципа для решения неких частных специфических проблем, существующих как в физике, так и в смежных дисциплинах – химии и биологии. Общим для этих работ являлось лишь то, что МЕРР оказывался тем недостающим звеном, которое позволяло понять эволюцию неравновесной системы. В силу разнообразия представленного материала и нежелания менять традиционные, сложившиеся обозначения величин, при чтении каждого раздела необходимо внимательно следить за тем, что в нем понимается под тем или иным символом. В заключении работы мы приведем выводы и сформулируем те вопросы, которым, по нашему мнению, следует уделить внимание в будущих исследованиях.

Поскольку одной из целей книги являлось привлечение внимания широкого круга людей, работающих в различных областях науки, мы вынуждены были при изложении материала исходить в первую очередь из максимальной доступности и стремиться к относительной простоте в изложении. В некоторых случаях это привело к потере необходимой строгости и исключению из обзора некоторых деталей². Представляется, что такое изложение материала, относящегося к столь различным областям физики и смежных дисциплин, в настоящее время является наиболее разумным.

Необходимо здесь также отметить, что в этой монографии мы сознательно сконцентрировались лишь на критериях эволюции неравновесных систем, прямо связанных с энтропией и МЕРР. Это соответствует нашему желанию показать, что идея о связи энтропии с эволюцией неравновесных

¹ Важные результаты по этой теме публиковались не только на английском, но и на других языках (русском, немецком и французском).

² Эти недостатки при желании можно устранить, если обратиться к оригинальным работам, ссылки на которые имеются.

систем, существующая уже более 150 лет, по-прежнему достойна внимания и является очень полезной. Также мы считаем, что МЕРР относительно прост, красив и естественен в сравнении с другими, в избытке существующими гипотезами-критериями, которые, в большинстве своем, представляют лишь некие математические конструкции, физически не очевидные и не наглядные.

1. Принцип максимума производства энтропии в неравновесной термодинамике

В первом разделе этой части монографии мы введем необходимые понятия и рассмотрим некоторые существующие вариационные принципы построения неравновесной термодинамики, в том числе и принцип Пригожина. Во втором разделе будет рассмотрен подход Г. Циглера, основанный на дедуктивном построении неравновесной термодинамики с помощью МЕРР.

1.1. Основы линейной неравновесной термодинамики

Первый закон термодинамики, или закон сохранения энергии, утверждает, что тепло δQ , подведенное к системе, расходуется на работу δW , совершаемую системой над внешними телами, и изменение внутренней энергии системы dU [5, 6]

$$\delta Q = \delta W + dU. \quad (1.1)$$

Второй закон термодинамики, имеющий много формулировок [5, 6], говорит о существовании у всякой равновесной термодинамической системы однозначной функции состояния – энтропии S :

$$TdS = \delta Q, \quad (1.2)$$

где T – температура.

Применительно к неравновесным процессам в изолированной системе второе начало термодинамики утверждает о невозможности уменьшения энтропии. Понятие энтропии является одним из центральных в термодинамике, и анализ поведения этой функции или ее производных оказывается, как будет показано ниже, очень важным.

Большинство процессов, происходящих вокруг нас, являются неравновесными, и для того, чтобы использовать соотношение типа (1.2), вводится предположение о локальном равновесии. Условием справедливости этого предположения является возможность выделить два характерных времени – время установления равновесия во всей системе и время установления равновесия в некотором малом по отношению к размерам изучаемой системы объеме, причем первое время должно быть существенно больше второго. К каждому такому элементу оказывается возможным применение соотношения типа (1.2). Предположение о локальном равновесии, конечно, является очень сильным, однако для многих систем оно оказывается справедливым [5, 6].

Изменение энтропии со временем t в локальном единичном объеме можно записать в следующем виде [5–8]:

$$\frac{ds}{dt} = \sigma - \operatorname{div}(\mathbf{j}_s), \quad (1.3)$$

$$\sigma = \sum_i X_i J_i, \quad (1.4)$$

где s – плотность энтропии; σ – плотность производства энтропии³ (на основании второго начала термодинамики производство энтропии всегда больше или равно нулю); \mathbf{j}_s – вектор плотности потока энтропии, аддитивно зависящий от термодинамических плотностей потоков J_i ; X_i – термодинамические силы (индекс i в зависимости от условий задачи используется для обозначения как различных потоков, так и компонент векторов).

Теоретически обобщая эмпирические законы, установленные Ж. Фурье, Г. Омом, А. Фиком и А. Навье, в 1931–1932 годах Л. Онзагер предложил линейную связь между термодинамическими потоками и силами [5–9] в виде

$$J_i = \sum_k L_{ik} X_k, \quad (1.5)$$

$$L_{ik} = L_{ki}, \quad (1.6)$$

где L_{ik} – матрица кинетических коэффициентов, не зависящих от J_i и X_k .

Соотношения (1.5) и (1.6) составляют основу аппарата линейной неравновесной термодинамики. С их помощью замыкается система уравнений переноса энергии, импульса и массы, что и позволяет ее решать. Необходимо подчеркнуть, что приведенные выражения справедливы только в случае относительно небольших термодинамических сил (в этом случае связь между термодинамическими потоками и силами можно приближенно считать линейной). Однако круг задач, которые удастся решить в рамках этого простого формализма, оказывается достаточно широким. Вместе с тем известны примеры, где расчет с использованием линейных соотношений (1.5)–(1.6) может оказаться некорректным (в частности, при рассмотрении химических реакций).

В 1931 году Л. Онзагер предложил вариационный принцип, из которого могут быть получены соотношения линейной неравновесной термодинамики (1.5)–(1.6) [6, 9]. Таким образом, он дал первую дедуктивную формулировку линейной неравновесной термодинамики. Формулировка этого принципа в соответствии с [9] следующая: если заданы величины необратимых сил X_i , то истинные потоки J_i максимизируют выражение $[\sigma(X_i, J_k) - \Phi(J_i, J_k)]$, т.е.

³ Ниже для краткости будет называться производством энтропии.

$$\delta_J [\sigma(X_i, J_k) - \Phi(J_i, J_k)]_X = 0, \quad (1.7)$$

где

$$\Phi(J_i, J_k) = \frac{1}{2} \sum_{i,k} R_{ik} J_i J_k. \quad (1.8)$$

Здесь и далее $\delta_J [\dots]_X$ обозначает вариацию выражения в квадратных скобках по J при постоянных X ; Φ – потенциал рассеяния (постулируется, что $\Phi > 0$); R_{ik} – матрица коэффициентов (как будет показано далее, обратная матрице L_{ik}).

Получим (1.5)–(1.6) из (1.7)–(1.8).

Прежде всего покажем, что тензор R_{ik} можно считать симметричным. Поскольку произвольный тензор R_{ik} всегда можно представить как сумму симметричного тензора S_{ik} и антисимметричного A_{ik} , то выражение (1.8) примет вид

$$\Phi = \frac{1}{2} \sum_{i,k} (S_{ik} J_i J_k + A_{ik} J_i J_k). \quad (1.9)$$

Если рассмотреть второе слагаемое и перегруппировать в нем члены, то, используя положение, что для антисимметричного тензора $A_{ii} = 0$ и $A_{ik} = -A_{ki}$, легко увидеть следующее: антисимметричная часть тензора R_{ik} не дает вклада в потенциал рассеяния (1.9). Таким образом, тензор R_{ik} , входящий в Φ , симметричен ($R_{ik} = R_{ki}$).

Подставляя в (1.7) выражения (1.4) и (1.8) и заменяя вариацию производной по соответствующим потокам, получим

$$\frac{\partial}{\partial J_j} \left[\sum_i X_i J_i - \frac{1}{2} \sum_{i,k} R_{ik} J_i J_k \right]_X = 0. \quad (1.10)$$

После дифференцирования (1.10) преобразуется к виду

$$X_j = \frac{1}{2} \sum_k (R_{jk} + R_{kj}) J_k = \sum_k R_{jk} J_k. \quad (1.11)$$

Поскольку Φ является положительно определенной квадратичной формой, решение уравнения (1.11) относительно неизвестных J_k существует и единственно:

$$J_j = \sum_k R_{jk}^{-1} X_k \equiv \sum_k L_{jk} X_k. \quad (1.12)$$

Здесь введено обозначение $R_{jk}^{-1} \equiv L_{jk}$. Поскольку R_{ik} – симметричная матрица, то и обратная ей матрица R_{jk}^{-1} также будет симметричной.

Таким образом, показано, что из вариационной формулировки (1.7)–(1.8) можно получить соотношения (1.5) и (1.6).

Как было показано выше, выражение $[\sigma(X_i, J_k) - \Phi(J_i, J_k)]$ имеет единственную экстремальную точку (1.11) или (1.12). Поскольку Φ является однородной квадратичной положительно определенной функцией потоков, то найденная точка является точкой максимума.

Вариационный принцип Онзагера сформулирован в пространстве термодинамических потоков. Альтернативная формулировка этого принципа в пространстве сил была дана И. Дьярмати [9, 10]. Его формулировка следующая: если заданы величины термодинамических потоков J_i , то истинные необратимые силы X_i максимизируют выражение $\sigma(X_i, J_i) - Y(X_i, X_k)$, т.е.

$$\delta_X [\sigma(X_i, J_i) - Y(X_i, X_k)]_J = 0, \quad (1.13)$$

$$Y(X_i, X_k) = \frac{1}{2} \sum_{i,k} L_{ik} X_i X_k, \quad (1.14)$$

где $Y(X_i, X_k) > 0$ – потенциал рассеяния в силовом представлении.

Поскольку производство энтропии – симметричная билинейная форма, то, как показал Дьярмати, формулировки (1.7)–(1.8) и (1.13)–(1.14) эквивалентны.

Рассмотрим теперь принцип (теорему) Пригожина (или принцип минимального порождения энтропии), который формулируется следующим образом [8]:

Пусть в системе выполняются (1.5)–(1.6), поддерживаются постоянными необратимые силы X_i ($i=1, \dots, j$; $j < n$, n – число сил в системе) и производство энтропии в системе минимально. Тогда потоки с номерами $i=j+1, \dots, n$, сопряженные нефиксированным силам, исчезают.

Доказательство его достаточно просто [8]. Необходимо подставить в (1.4) выражения (1.5) и (1.6) и продифференцировать по нефиксированным силам. Полученные выражения с точностью до констант равны потокам с номерами $j+1, \dots, n$ и, следовательно, равны нулю, так как производство энтропии, по условию теоремы, минимально.

Следствием данного утверждения является то, что рассматриваемая Пригожиным система является стационарной.

Часто рассматривают и доказывают несколько иную формулировку принципа Пригожина [6, 10]: в стационарном неравновесном состоянии, совместимом с внешними ограничениями (постоянные необратимые силы X_i ,

где $i=1, \dots, j; j < n$, n – число сил в системе), производство энтропии в системе минимально, если выполняются (1.5) и (1.6).

Из приведенного выше видно, что теорема Пригожина является простым следствием принципа Онзагера–Дьярмати, так как с помощью этого принципа мы получаем соотношения (1.11) и (1.12), а уже используя их и дополнительные ограничения, получаем результат Пригожина.

Необходимо отметить, что существуют и другие вариационные формулировки линейной неравновесной термодинамики (см., например, [6, 10, 11]), которые в той или иной мере эквивалентны приведенным выше.

Аппарат линейной неравновесной термодинамики находит широкое применение в связи с тем, что:

1) благодаря соотношениям (1.5) становится возможным решение системы уравнений переноса массы, импульса и энергии, так как число уравнений в этом случае равно числу неизвестных;

2) становится возможным описание перекрестных потоков (посредством недиагональных коэффициентов L_{ik}) химических, электрических и других кинетических процессов, характерных для широкого круга физических, химических и биологических систем;

3) имеется возможность получения дополнительной информации о значениях кинетических коэффициентов (например, соотношений взаимности (1.6));

4) наличие величин (например, производства энтропии), которые имеют экстремальные значения в неравновесном состоянии, также позволяет получать дополнительные сведения о системе.

Таким образом, в области своей применимости линейная неравновесная термодинамика очень полезна. Необходимо отметить, что в связи с тем, что линейная неравновесная термодинамика позволяла описывать большинство технологических проблем, с которыми сталкивались в первой половине XX века, развитие и популяризация нелинейной неравновесной термодинамики происходили крайне медленно и рассматривались многими скорее как теоретическая причуда. Известно, что для описания системы линейной неравновесной термодинамикой необходимо, чтобы термодинамические силы имели малое значение. Однако иногда это условие оказывается слишком грубым, в частности при рассмотрении химических реакций. Как следствие линейная неравновесная термодинамика не в состоянии объяснять и описывать многие, часто принципиальные проблемы, с которыми столкнулись сегодня. Это, например, самоорганизация, колебательные процессы и т.п.

О возможном обобщении термодинамики Онзагера (линейной термодинамики) на нелинейный случай на основе принципа максимума производства энтропии будет рассказано в следующем разделе.

1.2. Критическое рассмотрение и развитие подхода Циглера

1.2.1. Формулировка принципа Циглера

Будем работать в пространстве потоков $\{J_k\}$ и будем считать, что нам известен вид выражения для производства энтропии (1.4) в этом пространстве. Нашей основной задачей является нахождение X_k как функции $\{J_k\}$. Считается, что в системе существует локальное равновесие.

В рассматриваемом случае выражение (1.4) приобретает вид

$$\sigma(J_i) = \sum_k X_k(J_i) J_k. \quad (1.15)$$

Для нахождения явного вида $X_k(J_k)$ Г. Циглер (1957–1983) предложил принцип максимума производства энтропии [1, 12–15]:

Если задана необратимая сила X_i , то истинный поток J_i , удовлетворяющий вспомогательному уравнению $\sigma(J_i) = \sum_i X_i J_i$, дает максимум производства энтропии (1.15).

Похожий принцип изначально возник и широко использовался в теории пластичности, где он носит название принципа максимума скорости диссипации механической энергии, или принципа Мизеса [12, 16, 17]: скорость диссипации механической энергии в единице объема при пластическом деформировании имеет максимальное значение для действительного напряженного состояния среди всех напряженных состояний, допускаемых данным условием пластичности (скорость деформации считается фиксированной) [17]. Циглер, по сути, обобщил данный принцип теории пластичности на всю неравновесную термодинамику [1, 13].

Для изолированных систем $ds/dt = \sigma$, и принцип максимального производства энтропии отражает тот факт, что изолированная система стремится к состоянию с максимальной энтропией кратчайшим возможным способом (наискорейшим образом). На рис. 1.1 представлен иллюстрирующий пример возможного поведения системы с энтропией S во времени t .

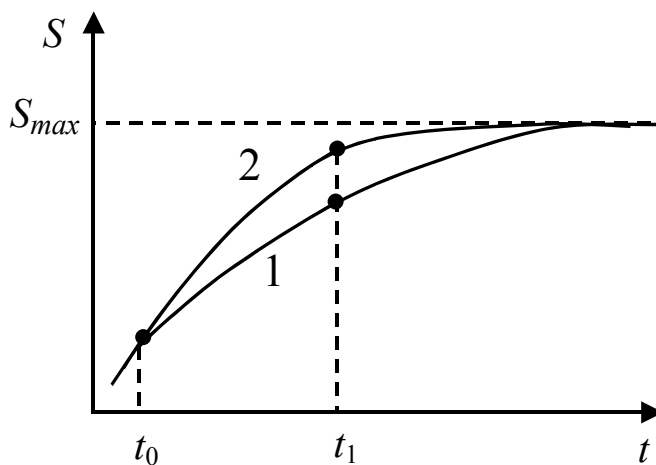


Рис.1.1. Изменение энтропии S во времени t в случае наличия двух возможных траекторий развития (возможны два термодинамических потока при заданной силе)

В математической форме принцип максимального производства энтропии можно представить как

$$\delta_J \left[\sigma(J_k) - \mu(\sigma(J_k) - \sum_i X_i J_i) \right]_X = 0, \quad (1.16)$$

где μ – множитель Лагранжа. Как уже указывалось, индексы могут обозначать как различные термодинамические силы (потоки), так и их пространственные компоненты.

Принцип, приведенный выше, можно также сформулировать и в силовом пространстве для случая, когда производство энтропии зависит только от X_k и потоки заданы, т.е. записать аналоги выражений (1.15)–(1.16) простым переобозначением J на X .

Геометрически (1.16) интерпретируется следующим образом. Производство энтропии в пространстве потоков представляет собой некоторую поверхность $\sigma(J_k)$. Эта поверхность пересекается плоскостью $\sum_i X_i J_i$, и на линии их пересечения выбирают потоки, максимизирующие $\sigma(J_k)$. На рис. 1.2 приведен простейший вид производства энтропии для случая только двух термодинамических потоков.

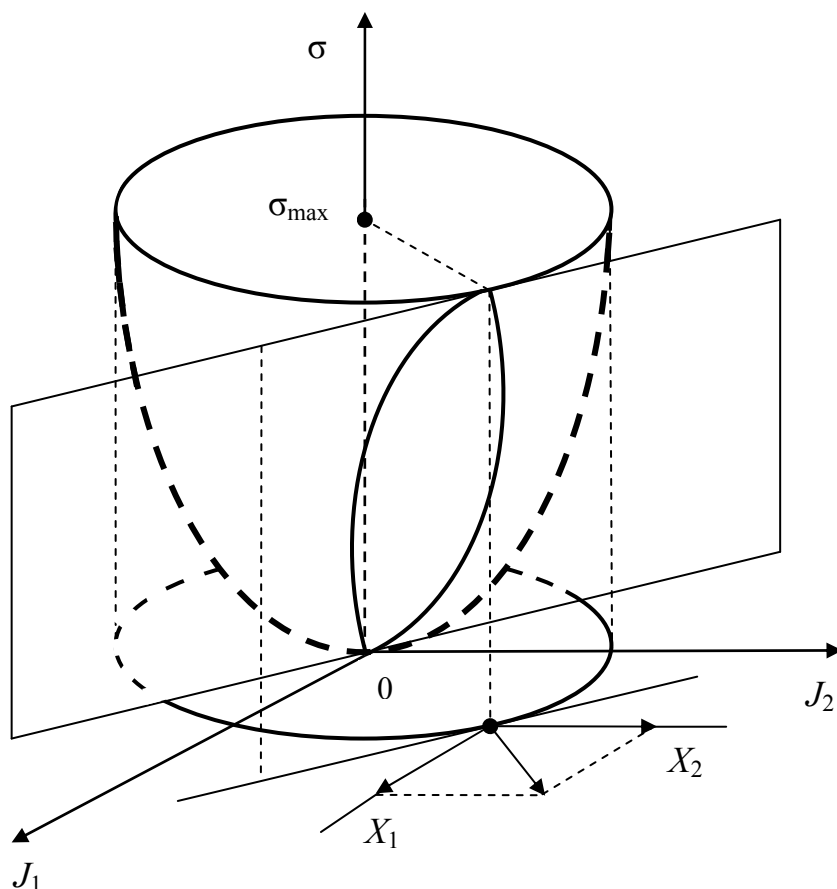


Рис. 1.2. Простейший вид диссипативной поверхности σ при линейном необратимом процессе. Здесь J_1, J_2 – компоненты вектора потока, 0 – точка, соответствующая равновесному состоянию

Основываясь на сформулированном принципе, можно найти явное выражение для термодинамической силы. Для этого преобразуем (1.16):

$$\begin{cases} \left[\frac{\partial}{\partial J_i} \left[\sigma(J_k) - \mu \left(\sigma(J_k) - \sum_i X_i J_i \right) \right] \right]_{X, \mu} = 0, \\ \left[\frac{\partial}{\partial \mu} \left[\sigma(J_k) - \mu \left(\sigma(J_k) - \sum_i X_i J_i \right) \right] \right]_{X, J} = 0. \end{cases} \quad (1.17)$$

Поскольку силы предполагаются заданными, то (1.17) можно переписать в виде

$$\begin{cases} \frac{\partial \sigma(J_k)}{\partial J_i} - \mu \left(\frac{\partial \sigma(J_k)}{\partial J_i} - X_i \right) = 0, \\ \sigma(J_i) = \sum_i X_i J_i. \end{cases} \quad (1.18)$$

Обозначив $\lambda = (\mu - 1)/\mu$, перепишем первое выражение (1.18) как

$$X_i = \lambda \partial \sigma / \partial J_i, \quad (1.19)$$

где коэффициент пропорциональности λ получаем, используя второе выражение (1.18):

$$\lambda = \sigma \left(\sum_i \frac{\partial \sigma}{\partial J_i} J_i \right)^{-1}. \quad (1.20)$$

Выражения (1.19) и (1.20) получили название условия ортогональности, так как геометрически они означают, что термодинамическая сила X_i , соответствующая скорости J_i , ортогональна поверхности $\sigma(J_k) = \text{const}$ (линии на рис.1.2). Аналог условия ортогональности в теории пластичности носит название ассоциированного закона [17].

Связь между потоками и силами, задаваемая (1.19)–(1.20), не является однозначной. В частном случае, когда (1.19)–(1.20) имеют единственное решение (заданному вектору X соответствует только один вектор J), условие ортогональности определяет лишь одну экстремальную точку. Можно доказать, что эта точка будет соответствовать максимуму производства энтропии [1, 13]. Впрочем, это ясно и из геометрических соображений⁴ ($\sigma \geq 0$ и, исходя из наложенных ограничений, производство энтропии не может быть бесконечно большим; следовательно, естественно ожидать, что единственный найденный

⁴ См. например, рис. 1.2.

экстремум соответствует именно максимуму). В этом частном случае принцип максимальности производства энтропии и условие ортогональности эквивалентны. В общем случае условие ортогональности, очевидно, определяет все экстремальные точки соответствующего участка поверхности $\sigma(J_k)$, тогда как вариационный принцип выбирает лишь ту, в которой значение производства энтропии принимает наибольшее значение.

Несмотря на то, что принцип максимальности производства энтропии был постулирован, приведем некоторые доводы для его обоснования.

1.2.2. Некоторые доводы к обоснованию принципа Циглера

Пусть производство энтропии является в математическом смысле достаточно гладкой функцией потоков (1.19). Разложим ее в ряд и ограничимся линейными членами в разложении⁵.

$$\delta\sigma = \sum_i \frac{\partial\sigma}{\partial J_i} \delta J_i.$$

С другой стороны, если считать, что термодинамические силы не изменяются при варьировании, то, согласно определению (1.4), изменение производства энтропии можно записать в виде

$$\delta\sigma = \sum_i X_i \delta J_i.$$

Согласно двум последним выражениям, можно определить силы следующим образом:

$$X_i = \lambda \partial\sigma / \partial J_i,$$

где значение λ можно найти, как и ранее, используя (1.4).

Более строго условие ортогональности удастся обосновать для сравнительно узкого класса функций, определяющих производство энтропии. Пусть производство энтропии $\sigma(J_i)$ является однородной функцией степени r , тогда, согласно теореме Эйлера (см., например, [18]), справедливо следующее:

$$r \sigma = \sum_i \frac{\partial\sigma}{\partial J_i} J_i$$

или

⁵ Это возможно, если описываемая неравновесная система находится не слишком далеко от равновесия.

$$\sigma = \frac{1}{r} \sum_i \frac{\partial \sigma}{\partial J_i} J_i. \quad (1.21)$$

Сравнивая последнее выражение с $\sigma(J_i) = \sum_i X_i J_i$, естественно и наиболее просто выбрать (определить) термодинамические силы в виде⁶

$$X_i = \frac{1}{r} \frac{\partial \sigma}{\partial J_i}. \quad (1.22)$$

Видно, что (1.21) и (1.22) совпадают с (1.19) и (1.20), однако важно отметить, что величина λ в данном случае оказывается равной постоянному значению $1/r$.

Покажем теперь переход от условия ортогональности (1.22) к вариационному принципу (1.16). Для этого преобразуем последнее выражение к виду

$$\frac{\partial}{\partial J_i} \left[r \sum_i X_i J_i - \sigma(J_k) \right]_{X,r} = 0. \quad (1.23)$$

Пусть $r = \mu/(\mu-1)$, где μ – некоторое число. Тогда (1.23) и (1.4) можно представить в виде

$$\begin{cases} \left[\frac{\partial}{\partial J_i} \left[\sigma(J_k) - \mu \left(\sigma(J_k) - \sum_i X_i J_i \right) \right] \right]_{X,\mu} = 0, \\ \left[\frac{\partial}{\partial \mu} \left[\sigma(J_k) - \mu \left(\sigma(J_k) - \sum_i X_i J_i \right) \right] \right]_{X,J} = 0. \end{cases} \quad (1.24)$$

Выражение (1.24), очевидно, совпадает с (1.16), т.е. из доказанного условия ортогональности в случае однородных функций можно получить вариационный принцип.

Рассмотрим простейший вид производства энтропии как однородной функции степени два:

$$\sigma = \sum_{i,k} R_{ik} J_i J_k. \quad (1.25)$$

Как показано выше [см. (1.8)–(1.9)], тензор, входящий в σ , симметричный: $R_{ik} = R_{ki}$. Тогда, используя соотношение ортогональности (1.22), находим выражение для сил

⁶ В рамках неравновесной термодинамики выбор термодинамических сил и потоков в общем случае не однозначен (подробнее см. п.1.2.5).

$$X_k = \frac{1}{2} \sum_i (R_{ik} + R_{ki}) J_i = \sum_i R_{ki} J_i. \quad (1.26)$$

Таким образом, (1.26) совпало с (1.11), т.е. производство энтропии вида (1.25), согласно принципу Циглера, соответствует случаю линейной термодинамики Онзагера (1.5)–(1.6).

Итак, основные соотношения линейной неравновесной термодинамики можно получить из принципа Циглера, выбрав σ в виде однородной функции степени два.

Отметим интересную особенность. В рассматриваемом случае производство энтропии является однородной функцией, и, как показано выше, условие ортогональности может быть относительно строго обосновано при помощи свойств однородных функций (а не выведено с помощью постулата Циглера). Поскольку (1.26) определяет единственный набор термодинамических потоков, то условие ортогональности и принцип максимума производства энтропии эквивалентны. Следовательно, мы показали, что для неравновесных процессов, описываемых линейной неравновесной термодинамикой, в системе при заданных силах всегда происходит максимизация производства энтропии.

В заключение необходимо особо подчеркнуть, что в общем случае строгое обоснование принципа Циглера в рамках одних лишь термодинамических представлений на основе достаточно простых и интуитивно физически понятных положений представляется нам крайне затруднительным либо невозможным.

1.2.3. Получение принципа Онзагера из принципа Циглера

Покажем, что в линейном случае из принципа Циглера можно получить принцип Онзагера. В этом случае, как показано выше, производство энтропии – квадратичная функция потоков (1.25). Подставляя (1.25) в (1.17), принцип Циглера перепишем в виде

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial}{\partial J_i} \left[\sum_{i,k} R_{ik} J_i J_k - \mu \left(\sum_{i,k} R_{ik} J_i J_k - \sum_i X_i J_i \right) \right]_{X,\mu} = 0, \\ \sum_{i,k} R_{ik} J_i J_k = \sum_i X_i J_i. \end{array} \right. \quad (1.27)$$

Из первого соотношения (1.27) можно получить

$$X_i = \frac{2(\mu-1)}{\mu} \sum_k R_{ik} J_k. \quad (1.28)$$

Подставляя (1.28) во второе соотношение (1.27), получим, что $2(\mu-1)/\mu=1$, т.е. $\mu=2$. В результате (1.27) можно переписать в виде

$$\delta_J \left[\sum_{i,k} R_{ik} J_i J_k - 2 \left(\sum_{i,k} R_{ik} J_i J_k - \sum_i X_i J_i \right) \right]_X = 0. \quad (1.29)$$

Приведем подобные и, с учетом (1.4), перепишем (1.29):

$$\delta_J \left[\sigma - \frac{1}{2} \sum_{i,k} R_{ik} J_i J_k \right]_X = 0. \quad (1.30)$$

Здесь второе слагаемое совпадает с потенциалом рассеяния в представлении через потоки (1.8):

$$\delta_J [\sigma(X_i, J_k) - \Phi(J_i, J_k)]_X = 0. \quad (1.31)$$

Таким образом, из принципа Циглера можно получить вариационный принцип Онзагера (1.7).

1.2.4. Принцип максимума производства энтропии и второе начало термодинамики

О связи МЕРР, дополненного статистическими аргументами Больцмана-Гиббса, со вторым началом термодинамики уже говорилось во введении. Рассмотрим здесь лишь вопрос о возможности получения из МЕРР второго начала, причем будем использовать исключительно термодинамическую интерпретацию энтропии и ее производства.

При доказательстве того, что найденное с помощью условий ортогональности производство энтропии является не минимальным, а максимальным, было использовано второе начало термодинамики (п.1.2.1). Однако если изначально постулировать принцип максимума производства энтропии, второе начало термодинамики можно получить как следствие.

Следуя [13], будем считать, что производство энтропии как функция потоков является выпуклым, а принцип максимума должен давать взаимно однозначное соответствие между потоками и силами. Будем пользоваться геометрической интерпретацией принципа (см. п.1.2.1 и рис.1.2). Поскольку производство энтропии является выпуклой функцией, стремящейся к нулю при стремлении потоков к нулю, то вся поверхность $\sigma(J_i)$ будет лежать либо выше, либо ниже плоскости $\sigma(J_i)=0$, т.е. $\sigma(J_i)$ является знакоопределенной. Предположим, что $\sigma(J_i) \leq 0$. При произвольных значениях сил линия пересечения поверхности $\sigma(J_i)$ и плоскости $\sum_i X_i J_i$ будет лежать в

отрицательной области и максимальное значение производства энтропии, соответствующее этой линии, будет равно нулю. Однако в этой точке теряется однозначное соответствие между потоками и силами (любой силе соответствует нулевой поток). Таким образом, предположение об отрицательности производства энтропии приводит к противоречию, и в итоге доказано, что $\sigma(J_i) > 0$.

Следовало бы обратить внимание, что даже без предположений о выпуклости и однозначности, используемых Циглером, второе начало термодинамики можно получить в качестве следствия МЕРР. Действительно, пусть в некоторой воображаемой системе производство энтропии может принимать значения меньше нуля при некоторой заданной силе. Тогда на основании постулируемого принципа физически реализуемый поток будет такой, чтобы производство энтропии было наибольшим, т.е. производство энтропии системы будет равно максимальному, положительному числу из возможных. Если предположить, что система не сможет найти ни одного потока, удовлетворяющего заданной силе, такого, чтобы производство энтропии было больше нуля, тогда у системы *всегда* есть вариант принять значение потока равным нулю (см. рис. 1.2). В этом случае производство энтропии будет равно нулю, и это значение в данном экстравагантном примере будет максимальным. В этой связи на основании принципа максимума производства энтропии никогда не может быть физически реализуемых состояний с отрицательным производством энтропии.

1.2.5. О возможном «парадоксе» использования вариационного подхода

При вариационном построении неравновесной термодинамики конкретный вид производства энтропии постулируется. В выборе же потоков и сил при таком подходе существует некоторый произвол. Проиллюстрируем его для случая, когда в системе действуют две силы X_1 и X_2 , которые являются известными функциями потоков J_1 и J_2 .

Производство энтропии такой системы, по определению (1.15), запишется в виде

$$\sigma(J_1, J_2) = X_1(J_1, J_2)J_1 + X_2(J_1, J_2)J_2. \quad (1.32)$$

Будем находить силы из условия ортогональности (1.19)–(1.20), обозначив их X_1^* и X_2^* :

$$X_k^* = \lambda \partial \sigma / \partial J_k; \quad k=1,2, \quad (1.33)$$

$$\lambda = \sigma \left(\sum_{k=1}^2 \frac{\partial \sigma}{\partial J_k} J_k \right)^{-1}. \quad (1.34)$$

Преобразуя (1.33)–(1.34) с учетом (1.32), можно получить соответственно

$$X_1^* = X_1 + \Delta / J_1, \quad (1.35)$$

$$X_2^* = X_2 - \Delta / J_2, \quad (1.36)$$

$$\Delta = -\frac{\lambda J_1 J_2}{\sigma} \left(X_1 J_1 \frac{\partial X_1}{\partial J_2} - X_2 J_2 \frac{\partial X_2}{\partial J_1} + X_1 J_2 \frac{\partial X_2}{\partial J_2} - X_2 J_1 \frac{\partial X_1}{\partial J_1} \right). \quad (1.37)$$

Силы X_1 и X_2 , входящие в выражение (1.32), и силы X_1^* и X_2^* , определяемые из условия ортогональности, отличаются на величину Δ (невязка), деленную на соответствующий поток. Видно, что оба набора сил удовлетворяют выражению для производства энтропии (1.32).

Приравняв невязку к нулю, можно найти условие, при котором набор сил определяется однозначно по известному производству энтропии:

$$X_2(J_1, J_2) \frac{\partial \sigma(J_1, J_2)}{\partial J_1} = X_1(J_1, J_2) \frac{\partial \sigma(J_1, J_2)}{\partial J_2}. \quad (1.38)$$

Уравнение (1.38) определяет класс функций производства энтропии, для которых силы, определенные с помощью (1.32) и с помощью условий ортогональности, совпадают. Выявление и анализ данных функций представляет отдельную очень интересную задачу. Отметим лишь, что в случае квадратичной функции производства энтропии (1.25) условие (1.38) выполняется, когда справедливы соотношения взаимности Онзагера.

Указанная особенность также была отмечена в [19]. Изложенный здесь вывод является не недостатком или даже опровержением подхода, предложенного Циглером, а скорее особенностью всей неравновесной термодинамики, которая изначально строится на уравнениях баланса энтропии, энергии, импульса и вещества, а также на первых двух законах термодинамики.

1.2.6. Соотношение принципов максимума производства энтропии Циглера и минимума производства энтропии Пригожина

С первого взгляда на название может возникнуть ощущение того, что два принципа абсолютно противоречат друг другу. Однако это не так. Как видно из вышеизложенного, с помощью принципа Циглера можно построить дедуктивным образом как линейную, так и нелинейную термодинамику. Из этого принципа как частный случай (п.1.2.3) следует вариационный принцип Онзагера, справедливый только для линейной неравновесной термодинамики. Уже из принципа Онзагера–Дьярмати как частное утверждение, справедливое для стационарных процессов при наличии свободных сил, следует принцип минимума производства энтропии Пригожина (см. п.1.1). Таким образом,

область применимости принципа Пригожина несравненно уже области применимости принципа Циглера⁷.

Указанные отличия можно объяснить также и менее формализованным языком. Пусть рассматривается система с производством энтропии известного вида. Тогда, если заданы термодинамические силы (потоки), исходя из принципа Циглера, система будет так подстраивать свои термодинамические потоки (силы), чтобы производство энтропии было максимальным. Если производство энтропии – квадратичная функция, то в результате такой подстройки (п.1.2.2) связь между потоками и силами установится в виде (1.5). Далее, если система оказывается в стационарном слабонеровновесном состоянии, но часть термодинамических сил остается свободной, то сформировавшиеся по Циглеру потоки (соотношения (1.5)) начнут уменьшать термодинамические силы, а те в свою очередь – потоки до минимума производства энтропии. Таким образом, наблюдается некоторая иерархия процессов: на малых временах система максимизирует производство энтропии при данных фиксированных силах в рассматриваемый временной момент, и в результате оказываются справедливы линейные соотношения (1.5), на большом масштабе времени система варьирует свободными термодинамическими силами для уменьшения производства энтропии.

Остановимся еще на одном важном вопросе, относящемся к этой теме. Какова скорость стремления неравновесной системы к своему конечному состоянию? Как говорилось в п.1.2.1 (рис.1.1), из принципа максимума производства энтропии следует, что скорость стремления системы к состоянию с максимальной энтропией наибольшая. Система в каждый момент времени так подбирает свой поток при фиксированных силах (потоках), чтобы изменение энтропии было наибольшим и соответственно движение к конечному состоянию происходило наискорейшим образом. В зависимости от специфики рассматриваемой системы такая подстройка параметров может происходить как непрерывно, так и скачкообразно (в точках бифуркации). В последнем случае одной силе может соответствовать одновременно несколько потоков, из которых выбирается тот, который удовлетворяет принципу. Математически это не противоречит принципу, так как связь между потоками и силами в общем случае неоднозначна [см. (1.19)–(1.20)]. Как происходит выбор между различными состояниями, удовлетворяющими (1.19)–(1.20), – требует дополнительного изучения⁸. Заметим, что следствие данной неоднозначности

⁷ Из изложенного следует, что МЕРР применим как для линейных, так и нелинейных систем. Поэтому часто существующее мнение (см., например [20]) о том, что принцип Пригожина справедлив для линейных, а МЕРР – для нелинейных систем, не справедливо. Конечно, к наиболее интересным следствиям МЕРР необходимо отнести рассмотрение именно нелинейных систем.

⁸ В этой связи интересны работы Савады [3, 21–23], в которых независимо высказана гипотеза, что состояние с максимальным производством энтропии является наиболее устойчивым к возмущениям среди всех возможных (метастабильных) состояний. Для подтверждения своего постулата он привел результаты собственных компьютерных расчетов диссипативных структур при электроконвекции, при нелинейных химических реакциях (Брюсселятор) и при кристаллическом росте. Подобные выводы можно найти также в работе

между потоками и силами не было рассмотрено в работах Циглера (который рассматривал лишь взаимно однозначный случай).

1.3. Краткие выводы по первой части

Формулируя свой принцип, Циглер в основном руководствовался целью дедуктивного построения неравновесной термодинамики, справедливой как в линейном, так и в нелинейном случае. Главная идея его подхода в том, что природа так распоряжается предоставленной ей свободой при заданных термодинамических силах и законе диссипации, чтобы максимизировать производство энтропии. Главный результат в том, что ему удалось в качестве следствия из принципа получить все известные ранее результаты для линейного случая и второе начало термодинамики.

Надо признать, что изложение материала Циглером носило достаточно формализованный, теоретический характер, а в качестве примеров использования принципа им были предложены лишь некоторые задачи теории пластичности и химической кинетики [1, 13–15], для решения которых существуют также и альтернативные методы. Это, а также недостаточная изученность нелинейных явлений и наличие в самой термодинамике иных вариационных формулировок, справедливых для нелинейного случая (например, принцип Био [10, 11]), привели к тому, что принципу Циглера не придали должного значения, и он не получил широкой известности. Однако, по сравнению с другими вариационными формулировками термодинамики, применимыми к нелинейной области, формулировка Циглера, как нам кажется, наиболее удачна и проста. Доказательством этого служит то, что многими исследователями до и после работ Циглера независимо интуитивно высказывались схожие утверждения. Однако их построения не обладали таким законченным и общим видом, как это проведено в работах Циглера, и являлись лишь утверждениями, способными помочь при решении какой-то конкретной проблемы. Сами принципы высказывались скорее исходя из здравого смысла и полезности для решения тех или иных задач, а не общей логики построения неравновесной термодинамики (более подробно см. главу 3).

По результатам термодинамического рассмотрения МЕРР возникает естественный вопрос о том, как проявляет себя этот принцип на микроскопическом уровне. Ответу на этот вопрос посвящена вторая глава настоящей работы.

[24], где проводятся расчеты океанических течений. Обсуждение вопроса об использовании МЕРР для отбора наиболее устойчивого состояния из нескольких возможных при неравновесных процессах можно найти в п.3.2.

2. Принцип максимума производства энтропии в неравновесной статистической физике

В этой части будет рассмотрен МЕРР с позиции различных направлений современной неравновесной статистической физики: кинетической теории газов, теории случайных процессов, теории линейной реакции и т.д.

2.1. Принцип максимума производства энтропии в кинетической теории газов

Задача кинетической теории газов состоит в определении функции распределения частиц по их координатам и скоростям и вычислении с ее помощью всех необходимых характеристик системы (коэффициентов переноса, потоков и т.п.). Кратко напомним основы теории.

Рассмотрим одноатомный достаточно разреженный газ в неравновесном состоянии, свойства которого могут быть выражены через одночастичную функцию распределения $f(\mathbf{r}, \mathbf{c}, t)$, где \mathbf{r} – радиус-вектор частицы; \mathbf{c} – вектор скорости частицы; t – время. Полное изменение $f(\mathbf{r}, \mathbf{c}, t)$ со временем можно записать как [25–28]:

$$\frac{df}{dt} = \frac{\partial f}{\partial t} + \left(\mathbf{c} \frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}} \right) + \frac{1}{m} \left(\mathbf{F} \frac{\partial f}{\partial \mathbf{c}} \right) = I(f), \quad (2.1)$$

где $\left(\mathbf{c} \frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}} \right) + \frac{1}{m} \left(\mathbf{F} \frac{\partial f}{\partial \mathbf{c}} \right)$ – изменение функции распределения благодаря движению частиц в поле внешних сил без столкновений (m – масса молекулы, \mathbf{F} – внешняя сила, действующая на молекулы); $I(f)$ – интеграл столкновений, характеризующий изменение функции распределения за счет столкновений молекул.

Если средняя длина свободного пробега частиц много больше радиуса действия межмолекулярных сил, то, с одной стороны, можно учитывать только парные столкновения, а с другой – воспользоваться гипотезой молекулярного хаоса. Предполагая также, что столкновения являются мгновенными актами, происходящими в одной точке пространства, интеграл столкновений можно записать в виде [25–28]

$$I(f) = \iiint (f' f'_* - f f_*^*) g b db d\varepsilon dc^*, \quad (2.2)$$

где f, f_* – функции распределения частиц со скоростями \mathbf{c} и \mathbf{c}^* до столкновения, $f = f(\mathbf{r}, \mathbf{c}, t)$, $f_* = f(\mathbf{r}, \mathbf{c}^*, t)$; f', f'_* – функции распределения частиц со скоростями $\mathbf{c}', \mathbf{c}'^*$ после столкновения (эти скорости могут быть выражены

через скорости частиц до столкновения с помощью закона столкновения), $f' = f(\mathbf{r}, \mathbf{c}', t)$, $f_*' = f(\mathbf{r}, \mathbf{c}'^*, t)$; $g = |\mathbf{c} - \mathbf{c}^*|$ – относительная скорость сталкивающихся молекул. Интегрирование в (2.2) происходит по прицельному расстоянию b , азимутальному углу ε и по всем возможным скоростям одной из сталкивающихся молекул.

Уравнение (2.1) с интегралом столкновения (2.2) называют уравнением Больцмана.

Если состояние газа близко к равновесному, а отношение длины свободного пробега к характерному размеру задачи мало, то уравнение (2.2) часто упрощают [25–27]. Считается, что в этом случае искомая функция распределения близка к локальной равновесной максвелловской функции f_0 :

$$f = f_0(1 + \Phi(\mathbf{c})), \quad |\Phi_i| \ll 1, \quad (2.3)$$

где $f_0 = n \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp \left(- \frac{mC^2}{2kT} \right)$ – локально равновесная функция

распределения частиц с массой частиц m , имеющих температуру $T(\mathbf{r}, t)$, собственную (тепловую) скорость $C(\mathbf{r}, t)$ и числовую плотность частиц $n(\mathbf{r}, t)$. Функция $\Phi(\mathbf{c})$ должна подчиняться условиям нормировки, следующим из предположения о локальном равновесии, при котором она не должна давать вклад в плотность, среднюю скорость и температуру:

$$\int f_0 \Phi d\mathbf{c} = \int f_0 \Phi C d\mathbf{c} = \int f_0 \Phi \frac{mC^2}{2} d\mathbf{c} = 0, \quad (2.4)$$

где $\mathbf{C} = \mathbf{c} - \mathbf{u}$; \mathbf{u} – локальная гидродинамическая скорость.

В этом случае, используя (2.3) и (2.4), интеграл столкновения (2.2) удается записать в виде [25–27]:

$$I(f) = \iiint f_0 f_0^* (\Phi' + \Phi_*' - \Phi - \Phi_*) g b db d\varepsilon d\mathbf{c}^* = -\hat{\Omega}\Phi, \quad (2.5)$$

где используются обозначения для функций Φ подобные приведенным выше для f . Для компактности последующих преобразований здесь также введен интегральный оператор $\hat{\Omega}$.

Используя (2.5), можно получить следующие свойства оператора $\hat{\Omega}$ [25–27, 29]:

- 1) оператор $\hat{\Omega}$ – линеен, т.е.

$$\hat{\Omega} (\lambda F + \mu G) = \lambda \hat{\Omega} F + \mu \hat{\Omega} G, \quad (2.6)$$

где λ, μ – некоторые числа, а F и G – некоторые функции от тех же переменных, что и Φ ;

2) оператор $\hat{\Omega}$ – самосопряжен, т.е.

$$\int F \hat{\Omega} G dc^* = \int G \hat{\Omega} F dc^* .$$

Если ввести так называемые интегральные скобки $\int F \hat{\Omega} G dc^* \equiv [F, \hat{\Omega} G]$, то приведенное свойство можно переписать как

$$[F, \hat{\Omega} G] = [G, \hat{\Omega} F]; \quad (2.7)$$

$$3) [G, \hat{\Omega} G] \geq 0. \quad (2.8)$$

Линеаризованное с помощью (2.3) уравнение (2.1) с интегралом столкновения (2.5) можно переписать в виде

$$Z = -\hat{\Omega} \Phi, \quad (2.9)$$

где символом Z обозначена левая часть линеаризованного уравнения (2.1).

Умножим левую и правую части (2.9) на Φ и проинтегрируем по c . Тогда, используя введенные выше обозначения, можно записать

$$[\Phi, Z] = -[\Phi, \hat{\Omega} \Phi]. \quad (2.10)$$

Рассмотрим следующий вариационный принцип (см., например, [25–27, 29–33]): Из всех функций, подчиняющихся условию (2.10), функция Φ , максимизирующая $[\Phi, \hat{\Omega} \Phi]$, является решением (2.9).

Приведем доказательство. Пусть существует любая другая функция Y , не являющаяся решением уравнения (2.9), но удовлетворяющая условию (2.10):

$$-[Y, \hat{\Omega} Y] = [Y, Z]. \quad (2.11)$$

Тогда исходя из (2.8) для функции $\Phi - Y$ можно записать

$$[\Phi - Y, \hat{\Omega} (\Phi - Y)] \geq 0. \quad (2.12)$$

Поскольку оператор $\hat{\Omega}$ линеен и самосопряжен (2.6–2.7), то (2.12) можно преобразовать к виду

$$[\Phi, \hat{\Omega} \Phi] + [Y, \hat{\Omega} Y] - [\Phi, \hat{\Omega} Y] - [Y, \hat{\Omega} \Phi] = [\Phi, \hat{\Omega} \Phi] + [Y, \hat{\Omega} Y] - 2[Y, \hat{\Omega} \Phi] \geq 0. \quad (2.13)$$

При помощи (2.9), (2.11) неравенство (2.13) переписывается в виде

$$\begin{aligned}
[\Phi, \hat{\Omega}\Phi] + [Y, \hat{\Omega}Y] + 2[Y, Z] &= [\Phi, \hat{\Omega}\Phi] + [Y, \hat{\Omega}Y] - 2[Y, \hat{\Omega}Y] = \\
&= [\Phi, \hat{\Omega}\Phi] - [Y, \hat{\Omega}Y] \geq 0.
\end{aligned}
\tag{2.14}$$

Таким образом, доказано, что для любой пробной функции Y , удовлетворяющей условию (2.11), справедливо неравенство

$$[\Phi, \hat{\Omega}\Phi] \geq [Y, \hat{\Omega}Y]. \tag{2.15}$$

Доказанный вариационный принцип широко используют для решения линейаризованного уравнения Больцмана [25–27]. Алгоритм вычислений при этом следующий:

1) вводят пробную функцию Y , построенную из известных функций φ_i , содержащих некоторое число произвольных параметров варьирования a_i :

$$Y = \sum_i a_i \varphi_i. \tag{2.16}$$

В качестве φ_i выбирают полиномы Эрмита и т.д., но наиболее удобными считаются присоединенные полиномы Лежандра (или полиномы Сонина), поскольку их применение оказывается наиболее экономичным с точки зрения простоты алгебраических преобразований [27];

2) подставляя (2.16) в функционалы $[Y, \hat{\Omega}Y]$, $[Y, Z]$ находят значения параметров a_i , дающие экстремум $[Y, \hat{\Omega}Y]$ при условии (2.10);

3) исходя из доказанного вариационного принципа, найденная таким образом функция Y дает лучшее приближение к истинному решению уравнения Больцмана.

Полученное с помощью данного метода решение линейаризованного уравнения Больцмана может затем использоваться для вычисления кинетических коэффициентов на основе стандартных методов [25–27].

В рассмотренном выше виде вариационный принцип выступает лишь как некоторый математический прием приближенного решения линейаризованного уравнения Больцмана. Поскольку существуют и иные методы решения этого уравнения, то может сложиться мнение о второстепенности и физической бессодержательности принципа. Однако это не так [29–31]. Умножим уравнение (2.1) с учетом линейаризованного интеграла столкновения (2.5) на величину $-k \cdot \ln f$ и проинтегрируем по всему пространству скоростей. В результате можно получить

$$\frac{\partial s}{\partial t} + \operatorname{div} j_s = k[\Phi, \hat{\Omega}\Phi], \tag{2.17}$$

где s – локальная плотность энтропии газа, $s = -k \int f \ln f dc$; j_s – плотность потока энтропии, $j_s = -k \int cf \ln f dc$; k – константа Больцмана.

Если использовать сложившуюся в неравновесной термодинамике терминологию, то правую часть (2.17) можно назвать плотностью локального производства энтропии σ , т.е.

$$\sigma = k[\Phi, \hat{\Omega}\Phi]. \quad (2.18)$$

Таким образом, доказанный выше принцип можно сформулировать следующим образом: *в неравновесных газовых системах функция распределения по скоростям такова, что при заданных градиентах температуры, концентрации и средней скорости плотность производства энтропии является максимальной.*

Можно сформулировать этот принцип, используя термодинамический формализм, в котором производство энтропии $\sigma(J_i)$ равно $\sum_k X_k J_k$ [29–32].

Поскольку температура, концентрация и т.п. в каждой точке системы заданы, то известны и соответствующие термодинамические силы X_k (градиенты температуры, концентрации и т.п.). Поэтому максимизация производства энтропии (2.15) происходит при постоянных силах. В результате термодинамическая формулировка принципа следующая:

$$\delta_{\Phi, \mu} \left\{ \sigma(\Phi) + \mu \left(\sigma(\Phi) - \sum_k X_k J_k(\Phi) \right) \right\}_X = 0, \quad (2.19)$$

где множитель Лагранжа μ введен для того, чтобы учесть дополнительное ограничение на искомую функцию Φ в соответствии с (2.10).

Видно, что математическая запись этого принципа формально аналогична записи принципа Циглера (см. предыдущую главу), однако в (2.19) варьирование в действительности происходит не по потокам J_k , как у Циглера, а по функции распределения.

Отметим одно следствие (2.19). Как известно [29–31], производство энтропии в линейном приближении в случае фиксированных сил оказывается функцией только кинетических коэффициентов L_{ik} : $\sigma = L_{ik} X_i X_k$. Поэтому, находя функцию распределения по скоростям, максимизирующую производство энтропии, мы в действительности максимизируем кинетические коэффициенты L_{ik} .

Вариационный принцип для решения уравнения Больцмана первыми предложили и использовали Д. Энског (1917) [32] и Е. Хелунд (1939) [33]. В 1948 г. М. Колер [31] сформулировал подобный вышеизложенному принцип с

несколько другими дополнительными условиями, которые, по его мнению, являются более физически наглядными. По его расчетам оба принципа приводят к одним и тем же результатам для кинетических коэффициентов. М. Колер, по-видимому, – один из первых, кто использовал вариационный подход для описания транспорта электронов в металлах (здесь необходимо также упомянуть работу [34]). Дж. Займан (1956) [29–31] был первым, кто дал термодинамическую интерпретацию вариационного принципа и приписал ему статус физического закона, а не просто математического приема решения уравнения Больцмана. В своей статье [30] он высказывает идею о том, что Н-теорема Больцмана является своего рода доказательством второго начала термодинамики и, по аналогии, рассматриваемая вариационная теорема указывает на существование достаточно общего утверждения о поведении производства энтропии в неравновесных системах (принципа максимума производства энтропии). Также им указывается, что некоторые схожие, более частные высказывания делались для механических систем Дж. Рэлеем (1896) [35], а для электрических – Дж. Джинсом (1920) [36].

В настоящее время изложенный вариационный принцип считается одним из основных и эффективных методов решения уравнения Больцмана не только в классических газовых системах [25–27], но и при изучении электронного и фононного переноса в твердых телах [29–31, 37–39]⁹. Имеются различные обобщения данного принципа (для нелинейной области и т.д.), однако представляя собой некие математические конструкции и не будучи столь наглядными и интуитивно физически понятными, они не получили широкого распространения¹⁰. Рассмотрение этих принципов выходит за рамки настоящей книги.

В заключение подчеркнем еще раз следующее. Кинетический подход и, в частности, результаты анализа уравнения Больцмана являются одними из основных при микроскопической аргументации второго закона термодинамики. Однако, как показано в данной главе, имеется еще одна особенность этого уравнения, на которую ранее обращалось меньше внимания. Решение уравнения Больцмана подчиняется МЕРР – термодинамическому принципу, который теоретически ввел в наиболее законченном виде Г. Циглер, по существу обобщив опытные факты. Это позволяет надеяться на то, что МЕРР является не просто “игрой разума” теоретиков, необходимой им для обобщенной формулировки термодинамики либо вариационного решения уравнения Больцмана, а закономерностью, присущей природе.

⁹ Дальнейшее расширение области применения этого подхода (например, для решения нелинеаризованного уравнения Больцмана при отсутствии локального равновесия или при решении задач о взаимодействии газа с поверхностью) представляется авторам интересным и плодотворным [40].

¹⁰ Для примера можно рекомендовать ознакомиться с работами [41, 42]. В последней также содержится мнение, что связь между производством энтропии и вариационным принципом для решения кинетического уравнения в общем случае может быть не столь близкой.

2.2. Принцип максимума производства энтропии в общей статистической теории неравновесных процессов

Для относительно плотных систем с сильным межчастичным взаимодействием классическая кинетическая теория, кратко изложенная выше, оказывается не применимой. Как следствие возникает задача создания неравновесной микроскопической теории, способной описать подобные системы. Одной из основных задач такой теории является вывод уравнений переноса энергии, импульса, массы и т.д., а также расчет кинетических коэффициентов для различных систем (газов, жидкостей, твердых тел) непосредственно из уравнений классической и квантовой механики. Такая статистическая теория стала интенсивно развиваться начиная с середины XX века (см. [43–47]).

Одним из основоположников этого общего подхода можно считать Л. Онзагера (1931), которым было высказано следующее утверждение: *временная эволюция флуктуации данной физической величины в равновесной системе происходит в среднем по тем же законам, что и изменение соответствующей макроскопической переменной в неравновесной системе* [47–51]. Смысл данного допущения состоит в том, что система, находясь в неравновесном состоянии, “не знает”, как она в него попала – благодаря флуктуации или благодаря внешнему воздействию, и поэтому ее последующая реакция должна быть одинаковой. В результате релаксация неравновесной системы вблизи равновесия и рассасывание флуктуаций будет происходить по одним и тем же законам.

Считая, что затухание флуктуаций величин a_i вблизи равновесного состояния происходит по линейным законам (пропорционально термодинамическим силам) и предполагая, что возникающие в системе флуктуации являются эргодическими, можно получить не только соотношения взаимности, но и выразить кинетические коэффициенты L_{ij} через временные корреляционные функции для скоростей изменения соответствующих величин \dot{a}_i [48–50]:

$$L_{ij} \sim \int_0^{\infty} \langle \dot{a}_i(t) \dot{a}_j(0) \rangle dt, \quad (2.20)$$

где под $\langle \dots \rangle$ понимается усреднение по равновесному ансамблю флуктуаций с функцией распределения $P(\mathbf{a})$:

$$P(\mathbf{a}) \sim \exp\left(-\frac{\Delta S(\mathbf{a})}{k}\right), \quad (2.21)$$

где k – постоянная Больцмана; $\Delta S(\mathbf{a})$ – изменение энтропии при флуктуации, $\Delta S(\mathbf{a}) = S_{eq} - S$; S_{eq} – энтропия системы в равновесии; $\mathbf{a}(a_1, \dots, a_i, \dots, a_j, \dots)$ – набор величин, характеризующий систему.

Физический смысл формулы (2.20) следующий: чем дольше существует флуктуация (медленнее затухает корреляционная функция), тем больше кинетический коэффициент [46].

Покажем, основываясь на гипотезе Онзагера, как можно получить утверждение о максимальности производства энтропии при релаксации неравновесной изолированной системы к равновесию [52]¹¹. Пусть в момент времени t_0 система находилась в неравновесном состоянии с энтропией S_0 . Предположим, что к последующему моменту времени t ($t - t_0$ – существенно больше, чем время одного столкновения, но меньше времени релаксации) система может перейти в одно из состояний, обладающих энтропиями S_1, \dots, S_N (причем $S_1 < \dots < S_N$)¹², и поскольку процесс самопроизвольный, то часть S_i будет больше S_0 . В соответствии с идеологией подхода Онзагера и формулой (2.21) наиболее вероятным переходом рассматриваемой системы будет переход в состояние с S_N . Дело в том, что каждое из состояний S_1, \dots, S_N можно рассматривать так же, как флуктуацию¹³, но вероятность ее появления тем больше, чем ближе энтропия рассматриваемой системы к равновесной ($S_{eq} - S_N$ минимально). В результате величина $(S_N - S_0)/(t - t_0)$ будет максимально возможной, а следовательно, система эволюционирует, подчиняясь принципу максимума производства энтропии.

Современная теория неравновесных процессов характеризуется большим разнообразием подходов, однако основные идеи, заложенные в них, достаточно близки (см. [43–47]). Кратко остановимся на одном из таких подходов (методе неравновесного статистического оператора), широко используемом в настоящее время, особо выделив моменты, непосредственно связанные с темой настоящей работы.

В качестве основы выбирается полученное для классических систем¹⁴ уравнение Лиувилля [43–46]:

¹¹ Несколько иной, основанный на (2.21) вывод МЕРР предложен в работе Х. Вуу [53]. Он предположил, что вероятность перехода из одного состояния в другое имеет несколько более сложный, чем (2.21) вид. Целью этого являлось обоснование того, что вариационный принцип Онзагера [см. (1.7)–(1.8)] можно использовать в тех случаях, когда имеется неустойчивость и происходит структурообразование. Согласно Вуу, максимизируется так называемое обобщенное производство энтропии, которое в линейном случае сводится к обычному (термодинамическому) производству энтропии.

¹² Число этих состояний и значения их энтропии, естественно, определяются как начальным состоянием, так и временем t .

¹³ Строго говоря, вопрос о справедливости такого утверждения требует дополнительного изучения.

¹⁴ Ниже будут рассмотрены лишь классические системы, однако приведенные уравнения могут быть легко обобщены и для квантовых систем [43–46].

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + iL\rho = 0, \quad (2.22)$$

где $\rho(q,p,t)$ – фазовая функция распределения многих частиц; q и p – координата и импульс системы в $6N$ -мерном фазовом пространстве; t – время; i – мнимая единица; L – линейный оператор Лиувилля, определяемый через скобки Пуассона в виде

$$iL\varphi = \{ \varphi, H \} = \sum_k \left(\frac{\partial \varphi}{\partial q_k} \frac{\partial H}{\partial p_k} - \frac{\partial \varphi}{\partial p_k} \frac{\partial H}{\partial q_k} \right), \quad (2.23)$$

где φ – некоторая функция, а H – гамильтониан системы, $H=H(q,p,t)$.

Существенной проблемой, стоящей при построении неравновесной статистической механики на основе (2.22), является то, что необходимо получить необратимые во времени уравнения переноса из обратимого уравнения Лиувилля. Подробное рассмотрение этого принципиального вопроса выходит за тему настоящей работы, поэтому лишь отметим, что переход к необратимости осуществляется благодаря отказу от полноты описания, заложенной в функции распределения, и переходу к более сокращенному описанию неравновесных состояний [43–46]. Как следствие будем считать, что неравновесное макроскопическое состояние описывается лишь набором наблюдаемых величин $\langle P_m \rangle^t$, являющихся средними значениями соответствующих базисных динамических переменных P_m (например, энергия, число частиц, импульс). Будем далее искать такие решения ρ уравнения (2.22), которые зависят лишь от этих наблюдаемых. Очевидно, что величины $\langle P_m \rangle^t$ не определяют однозначно распределение ρ . Выберем из всего множества то распределение, которое соответствует принципу максимума информационной энтропии (естественно, при заданных $\langle P_m \rangle^t$)¹⁵. В результате можно получить так называемое квазиравновесное распределение ρ_q в виде

$$\rho_q(t) = \exp(-\Phi(t) - \sum_m F_m(t) P_m), \quad (2.24)$$

где $\Phi(t)$ – функция Масье-Планка, определяемая из условий нормировки:

$$\Phi(t) = \ln \left(\int \exp \left\{ - \sum_m F_m(t) P_m \right\} d\Gamma \right), \quad (2.25)$$

а лагранжевы множители $F_m(t)$ подбираются из так называемого условия самосогласования (истинные средние набора величин P_m должны быть равны их квазиравновесным средним):

¹⁵ Про этот принцип будет подробно рассказано в п. 2.3.2, здесь же необходимо лишь отметить, забегая вперед, что из принципа максимума информационной энтропии можно напрямую получить принцип максимума производства энтропии (см. пп.2.3.3-2.3.4).

$$\langle P_m \rangle^t = \langle P_m \rangle_q^t \equiv \int \rho_q P_m d\Gamma. \quad (2.26)$$

Здесь интегрирование происходит по всему фазовому объему и $d\Gamma = dqdp/(N!h^{3N})$, где N – число частиц; h – постоянная Планка.

Таким образом, исходя из (2.26) средние значения по квазиравновесному ансамблю (2.24) совпадают с истинными значениями макроскопических наблюдаемых.

Предположим далее, что в некоторый начальный момент времени t' выполняется равенство

$$\rho(t') = \rho_q(t'). \quad (2.27)$$

Тогда формальное решение (2.22) имеет вид [44, 45]

$$\rho(t) = \exp^{-i(t-t')L} \rho_q(t'). \quad (2.28)$$

Из-за существенной неустойчивости классических фазовых траекторий поведение макроскопической системы на не слишком малых интервалах времени не должно зависеть от микроскопических деталей ее начального состояния. Поэтому необходимо исключить существенную зависимость (2.28) от начальных условий. Следуя [44, 45], сделаем предположение, что эволюция с равной вероятностью может начинаться из любого состояния $\rho_q(t')$ в интервале от t_0 до t и истинное неравновесное распределение $\rho(t)$ равно среднему по начальным моментам времени t' от распределения (2.28):

$$\rho(t) = \frac{1}{t-t_0} \int_{t_0}^t e^{-i(t-t')L} \rho_q(t') dt'. \quad (2.29)$$

Необходимо отметить, что $\rho(t)$ входит в обе части (2.29), так как параметры квазиравновесного распределения, стоящего справа, определяются из условия самосогласования (2.26). Выражение (2.29) можно преобразовать к виду [44, 45]:

$$\rho(t) = \lim_{\varepsilon \rightarrow +0} \varepsilon \int_{-\infty}^t e^{-\varepsilon(t-t')} e^{-i(t-t')L} \rho_q(t') dt'. \quad (2.30)$$

Интересно отметить [44, 45], что допредельное статистическое распределение $\varepsilon \int_{-\infty}^t e^{-\varepsilon(t-t')} e^{-i(t-t')L} \rho_q(t') dt'$ удовлетворяет уравнению

Лиувилля с бесконечно малым источником в правой части, который нарушает симметрию уравнения (2.22) относительно обращения времени:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + iL\rho = -\varepsilon\{\rho(t) - \rho_q(t)\}. \quad (2.31)$$

Хотя источник стремится к нулю ($\varepsilon \rightarrow 0$), он отбирает “запаздывающие решения” уравнения Лиувилля, описывающие необратимую эволюцию системы.

Соотношения (2.30)–(2.31) составляют основу так называемого метода неравновесного статистического оператора, с помощью которого в зависимости от выбора базисных переменных можно получить кинетические, гидродинамические или релаксационные уравнения, описывающие эволюцию неравновесной системы на различных масштабах времени [43–46]. Необходимо также подчеркнуть, что идеи, положенные в основу излагаемого метода, а также большинство получающихся уравнений во многом подобны идеям и результатам других существующих подходов к построению общей теории неравновесных процессов из первых принципов [43–46].

В случае, когда воздействие (возмущение, нарушающее равновесие) оказывается достаточно слабым, общие уравнения, полученные с помощью (2.30)–(2.31) [43–46], можно упростить, найдя лишь линейные по возмущению поправки к равновесным значениям величин (так называемая теория линейной реакции)¹⁶. Пусть возмущение (добавочное слагаемое к гамильтониану невозмущенной системы) может быть представлено в виде¹⁷

$$-\sum_j h_j B_j, \quad (2.32)$$

где h_j – некоторые стационарные (выбираются исключительно для простоты) внешние поля, а B_j – сопряженные им динамические переменные. Например, при рассмотрении системы в магнитном поле в качестве h_j можно выбрать компоненты вектора напряженности, а в качестве B_j – проекции магнитного момента. В этом случае, используя (2.24)–(2.26), (2.30)–(2.31), как показано в [45], можно получить стационарные уравнения для параметров отклика (реакции) системы F_n на возмущение (2.32) в виде

$$\Psi_m = \sum_n D_{mn} F_n, \quad (2.33)$$

¹⁶ Как показано в [43–45], метод Кубо, широко используемый в теории линейной реакции, и метод неравновесного статистического оператора дают подобные выражения для соответствующих неравновесных величин, однако второй метод более удобен при решении конкретных задач.

¹⁷ Здесь рассматриваются лишь так называемые механические возмущения, однако данный подход естественным образом может быть обобщен и на случай так называемых термических возмущений [43–45].

где D_{mn} – обобщенная вероятность перехода (аналог интеграла столкновения); ψ_m – так называемый дрейфовый член, причем

$$D_{mn} = \langle P_m; \dot{P}_n \rangle_{i\varepsilon}, \quad \psi_m = \sum_j \langle P_m; \dot{B}_j \rangle_{i\varepsilon} h_j. \quad (2.34)$$

В последнем выражении использованы следующие обозначения:

$$\langle A; B \rangle_{i\varepsilon} = \int_0^{\infty} e^{-\varepsilon t} (A(t), B) dt, \quad \varepsilon \rightarrow +0; \quad (A, B) = \langle \Delta A \Delta B \rangle_{eq};$$

$$A(t) = e^{itL} A; \quad \Delta A = A - \langle A \rangle_{eq}; \quad \Delta B = B - \langle B \rangle_{eq}; \quad \langle \varphi \rangle_{eq} = \int \varphi \rho_{eq} d\Gamma,$$

где ρ_{eq} – равновесная фазовая функция распределения.

Для решения полученных уравнений (2.33) можно использовать вариационный принцип, во многом напоминающий принцип, изложенный в п. 2.1 для решения линеаризованного уравнения Больцмана. Действительно, пусть $\{F'_m\}$ – пробный набор параметров отклика, которые удовлетворяют условию (см. (2.33)):

$$\sum_m F'_m \psi_m = \sum_{mn} F'_m D_{mn} F_n. \quad (2.35)$$

Тогда можно сформулировать и доказать следующий принцип [45]¹⁸: *параметры отклика, являющиеся решениями (2.33), максимизируют среди всех функций $\{F'_m\}$, подчиняющихся условию (2.35), производство энтропии системы, равное $\sum_j \langle \dot{B}_j \rangle^t h_j$ с точностью до положительного постоянного множителя.*

Данный принцип существенно перекрывает результаты, рассмотренные в п. 2.1, так как здесь также происходит отбор потоков (параметров отклика), максимизирующих производство энтропии при заданных силах, однако уже не делается никаких предположений относительно разреженности системы. Впервые подобное обобщение было сделано Х. Накано (1959–1960), который указал не только на максимум производства энтропии, но и на максимизацию при этом коэффициентов переноса, вычисляемых с помощью теории линейной реакции [54–56]. По-видимому, независимо от Накано подобное обобщение вариационного метода решения уравнения Больцмана было проведено в 1985 г. и отражено в работе [57].

¹⁸ Он оказывается справедлив не только в рассматриваемом классическом, стационарном случае, но и в квантовом, нестационарном.

Приведенные в п. 2.1–2.2 результаты представляют по сути различные методы решения с помощью МЕРР определенных уравнений, построенных при помощи статистических моделей вещества. Хотя это и предоставляет микроскопические аргументы для обоснования данного принципа, однако вопрос о причинах существования подобной закономерности остается открытым. Если говорить о микроскопических причинах второго начала термодинамики, то можно сказать, что в силу неустойчивости движения в системе из многих частиц, в ней реализуются все возможные микросостояния и с течением времени система частиц приходит в состояние с максимальным их числом. Возникает вопрос, нет ли в основе МЕРР подобной логики? В следующем разделе будет рассказано о попытках ответить на этот вопрос.

2.3. Наиболее вероятная траектория эволюции и информационный подход к обоснованию МЕРР

Поскольку неравновесная эволюция системы является слишком сложной и, как правило, неустойчивой, то ее микроскопические характеристики оказывается возможным рассматривать как случайные величины. Для нахождения распределений этих величин в равновесии в статистической физике привлекается принцип максимума энтропии. При описании неравновесных процессов знание распределений случайных величин в данный момент времени оказывается недостаточным, поскольку важно знать дополнительно еще и скорость (вероятность) перехода системы из одного состояния в другое. Для нахождения этой величины необходим дополнительный постулат. Нельзя ли использовать некий аналог второго начала термодинамики, введя, подобно энтропии Больцмана, некую величину (например, энтропию эволюции или вероятностей траектории, либо производство энтропии), и из ее максимума определять вероятности перехода? Рассмотрим этот вопрос более подробно ниже.

2.3.1. Метод наиболее вероятного пути эволюции

Метод наиболее вероятного пути эволюции для описания неравновесных стационарных систем предложили А. Филюков и В. Карпов (в 1967-1968 гг.) [58–60]. Этот подход очень интересен и тесно связан с темой данной книги. Хотя работы Филюкова и Карпова не привлекли должного внимания в свое время, представляется, что предложенный и развитый ими аппарат перекликается с подходами, появившимися намного позже (например, Р. Девар (2003)) и вызвавшими заметный резонанс (подробнее см. п. 2.3.4).

Опишем сущность их подхода. Пусть имеется неравновесная система и в ней устанавливается стационарный поток. Для простоты рассмотрения считается, что эволюция системы может быть математически описана цепью Маркова с дискретным временем и конечным числом состояний системы.

Обозначим через $p_{ij}(\tau)$ условную вероятность перехода за время шага τ из состояния i в состояние j , а через p_i – стационарную вероятность состояния i .

В случае стационарных цепей Маркова, введенные вероятности должны удовлетворять следующим равенствам:

$$\sum_i p_i p_{ij} = p_j, \quad (2.36)$$

$$\sum_j p_{ij} = 1, \quad \sum_i p_i = 1. \quad (2.37)$$

Как показано в работе А. Хинчина (1953) [61]¹⁹, достаточно длинные траектории всегда можно разбить на два класса. Все траектории первого класса обладают равными вероятностями P вида:

$$P = \exp(-sH), \quad (2.38)$$

где s – длина марковской цепи (число шагов); H – так называемая энтропия эволюции на один шаг:

$$H = -\sum_i \sum_j p_i p_{ij} \ln(p_{ij}). \quad (2.39)$$

Число этих траекторий равно $\exp(sH)$. Про второй класс траекторий известно, что сумма вероятностей этих траекторий при выборе достаточно большого s можно сделать произвольно малой.

Для описания неравновесных систем уже нельзя ограничиться знанием вектора $\{p_i\}$ и необходимо знать всю матрицу значений $\{p_{ij}\}$. Как известно, если система находится в термодинамическом равновесии, то $\{p_i\}$ находится из максимума равновесной энтропии системы. Возникает вопрос: существует ли здесь некоторая функция из экстремума, которой можно было бы определить $\{p_{ij}\}$? Авторы отвечают утвердительно и приводят следующие доводы.

Пусть по результатам некоторых измерений известно k средних величин (средняя энергия, средний поток тепла и т.д.) F_l , $l=1..k$. Наблюдаемая эволюция системы соответствует некоторой траектории марковской цепи. Проведенные измерения удовлетворяют уравнениям вида

$$f_l(\{p_i\}, \{p_{ij}\}) = F_l. \quad (2.40)$$

Возьмем другую траекторию марковской цепи с такими же средними по времени. С макроскопической точки зрения эти системы не различимы, так как результаты опытов (2.40) для них совпадают. Назовем подобные траектории адекватными, а остальные – неадекватными.

¹⁹ По существу, А. Хинчин (1953) обобщает и математически строго воспроизводит результаты, приведенные К. Шенноном (1948) [62].

Выберем некоторую стохастическую матрицу, удовлетворяющую (2.40), а в остальном произвольную. Эта матрица определяет множество траекторий, которые, как уже говорилось, распадаются на два класса. Все траектории первого класса, если они достаточно длинные, почти равновероятны. Для них среднее по времени (траектории) совпадает со средним по ансамблю и так как для элементов матрицы $\{p_{ij}\}$ справедливо (2.40), то именно траектории первого класса являются адекватными. При выборе другой стохастической матрицы, также удовлетворяющей (2.40), но с большей N , число траекторий первого класса увеличится и, в результате, доля адекватных траекторий тоже увеличится. Для наблюдателя все адекватные траектории одинаковы, но для того, чтобы они стали равноправными и для процесса, необходимо так выбрать стохастическую матрицу, чтобы все адекватные траектории попали в первый класс. Это достигается максимизацией (2.39) при условиях (2.40). Конечно, данное утверждение справедливо лишь для стационарных систем, у которых τ намного меньше времени наблюдения.

Филоков и Карпов также показали, что из предложенного ими критерия в предельном случае равновесия должен следовать критерий максимальной обычной энтропии, и определили явный вид стохастической матрицы вероятностей в квазиравновесных условиях и в условиях далеких от равновесия для системы, связанной с двумя термостатами. Необходимо отметить, что прямого перехода к МЕРР в этой статье нет, и авторы даже и не ставили перед собой такую задачу. Вместе с тем просматривается тесная связь между введенной ими энтропией эволюции на один шаг и производством энтропии, что делает данную работу крайне интересной и полезной в рамках обсуждаемой здесь темы.

2.3.2. Введение в формализм Э. Джейнса

Изложим здесь основные идеи построения фундамента статистической физики на основе информационной энтропии, следуя подходу, предложенному в наиболее законченной форме Э.Т. Джейнсом (1957) [2, 63–67]²⁰. Этот подход широко используется в настоящее время для обоснования МЕРР.

Пусть $p(x)$ функция распределения многомерной случайной величины x . Эта функция пока неизвестна, и основной задачей является ее определение на основе имеющейся информации о данной системе. Допустим, что мы располагаем лишь информацией о некоторых средних значениях $\langle A_m \rangle$ ²¹:

$$\langle A_m \rangle = \int A_m(x) p(x) dx, \quad m=1, \dots, M. \quad (2.41)$$

Исходя из условия нормировки, для функции распределения можно также записать

²⁰ Тексты большинства работ Джейнса доступны на сайте <http://bayes.wustl.edu/etj>

²¹ Например, о средней энергии в системе, числе частиц.

$$\int p(x)dx = 1. \quad (2.42)$$

Очевидно, что условий (2.41) и (2.42) в общем случае может не хватить для нахождения $p(x)$. В этом случае, согласно Джейнсу, наиболее объективный (непредвзятый)²² способ – определить функцию распределения с помощью максимизации так называемой информационной энтропии S_I ²³:

$$S_I = -\int p(x) \ln p(x) dx. \quad (2.43)$$

Максимизация S_I с использованием дополнительных условий (2.41) и (2.42) проводится традиционно при помощи множителей Лагранжа λ_m , и приводит к следующим результатам:

$$p(x) = \frac{1}{Z} \exp \left\{ - \sum_{m=1}^M \lambda_m A_m(x) \right\}, \quad (2.44)$$

$$Z = \int \exp \left(- \sum_{m=1}^M \lambda_m A_m(x) \right) dx, \quad (2.45)$$

где параметры λ_m могут быть определены из условий (2.41).

Полученные формулы полностью разрешают поставленную задачу и позволяют легко находить функции распределения для микроканонического, канонического и других ансамблей²⁴, используя в качестве (2.41) условия, характеризующие каждый из перечисленных равновесных ансамблей (см., например [45, 63])²⁵. Также показывается, что в равновесном случае при соответствующем выборе случайных величин x максимум информационной энтропии совпадает с энтропией Гиббса и может быть отождествлен с термодинамической энтропией.

По-видимому, первым идею построения функций распределения с помощью алгоритма, напоминающего приведенный выше, предложил В. Элсассер (1937) [68]. Однако в наиболее строгом, обоснованном и законченном виде это было сделано Джейнсом через двадцать лет (работы К. Шеннона, имеющие принципиальное значение для данного формализма, появились лишь в 1948 г. [62, 69]). Этот же ученый показал глубокую связь и преемственность своего подхода как к классическим работам Бернулли,

²² Такая оценка не будет содержать дополнительной информации, которая не следует из имеющихся данных.

²³ Очевидно, что энтропия Гиббса является частным случаем информационной энтропии для классических (квантовых) ансамблей, представляющих макроскопическое состояние системы многих частиц.

²⁴ С их помощью можно найти другие характеристики системы, не известные изначально.

²⁵ В этом случае (2.45) представляет собой не что иное, как выражение для статистической суммы.

Лапласа по теории вероятности и статистике, так и трудам по физике и теории информации (в особенности Дж. Гиббса и К. Шеннона) [65, 66].

Сделаем несколько замечаний относительно данного подхода.

1. Рассматриваемый подход представляется наиболее простым и удобным способом построения статистической термодинамики (классической и квантовой), основанным, по сути, на одной гипотезе и лишенным ряда сложностей (эргодическая гипотеза и т.д.) [2, 45, 63–67, 70].

2. Хотя изначально теория информации создавалась с помощью некоторых понятий статистической физики, в настоящее время, следуя Джейнсу, можно принять информационный подход за основу при построении статистической физики. При этом формализм статистической механики оказывается некоей последовательностью действий, следуя которой мы имеем возможность получить наилучшую, объективную оценку при наличии существенной ограниченности наших знаний о микромире (это статистическая методика предупреждения возможных ошибок) [45, 70].

3. Подход Джейнса имеет как своих сторонников, так и оппонентов. Критический анализ этого подхода не является целью настоящей монографии (частично он содержится в работах [66, 71–73]. Отметим здесь лишь один момент [63, 73]. Находя средние значения²⁶ с помощью функции распределения (2.44), можно делать предсказания, допускающие сравнение с экспериментом. Если предсказания неопределенны или не сбываются, то это означает, что ограничений (2.41) либо недостаточно, либо они были выбраны частично, либо полностью неверно, что в конечном счете может быть следствием существования некоторого нового закона, которому подчиняется рассматриваемая система.

4. Существенным достоинством формализма Джейнса является возможность его обобщения при изучении неравновесных систем²⁷. В литературе имеются различные направления этого его использования, начиная от описания релаксационных процессов (связанных с термодинамикой необратимых процессов, формулами Грина-Кубо и т.п.) [2, 65–67, 71, 74, 75] и кончая описанием самоорганизации и неравновесных фазовых переходов [73]. В связи с такой универсальностью принципа максимума информационной энтропии Г. Хакен присвоил ему “титул” второго начала синергетики²⁸ [73].

Руководствуясь целью данной работы, рассмотрим ниже две работы (В. Джонс (1983) и Р. Девар (2003)) [76, 77], в которых формализм Джейнса используется для обоснования принципа максимума производства энтропии.

2.3.3. Вариационный принцип для наиболее вероятного состояния

В 1983 В. Джонс [76] рассмотрел с точки зрения формализма Джейнса соотношение принципов минимума производства энтропии Пригожина и

²⁶ Имеются в виду “новые” средние значения, отличные от (2.41).

²⁷ Одна из таких возможностей была показана в п. 2.2.

²⁸ Видимо, имелась в виду некоторая схожесть его со вторым началом термодинамики.

максимума производства энтропии Колера (см. п. 2.1). Вывод Джонса о том, что принцип Пригожина является частным случаем принципа максимума производства энтропии, не столь важен (он был рассмотрен нами в п. 1.2.6). Однако связь подходов Джейнса и Колера, отмеченная автором, представляет интерес и будет рассмотрена ниже. Сразу необходимо оговориться: эта часть работы [76] очень лаконичная и излишне краткая, что приводит к возможности ее неоднозначной трактовки. Ниже мы постараемся донести, как нам кажется, основную идею Джонса.

Определим внешнее производство энтропии²⁹ σ_e обычным макроскопическим способом: $\sigma_e = \sum_i X_i J_i$ (где X_i и J_i – сопряженные термодинамические силы и потоки). Также определим так называемое внутреннее производство энтропии $\sigma_i(\theta)$, где θ – микроскопические параметры, описывающие внутреннее состояние системы (например, функция распределения молекул в системе). Пусть X_i фиксируются и поддерживаются постоянными. Система будет эволюционировать из некоторого начального состояния Σ_0 к стационарному состоянию, с параметрами θ^* за время порядка времени релаксации системы τ . Необходимо отметить также, что для любого стационарного неравновесного состояния внутреннее и внешнее производство энтропии должны быть равны, т.е. $\sigma_i(\theta^*) = \sum_i X_i J_i(\theta^*)$. Рассмотрим теперь данный процесс согласно “информационной философии” Джейнса. Имеется информация о системе (значения X_i , характеризующие внешние условия, равенство $\sigma_i(\theta^*) = \sum_i X_i J_i(\theta^*)$, начальное состояние Σ_0), которой явно не достаточно, чтобы однозначно определить характеристики стационарного состояния через время τ . Поэтому среди всех возможных конечных состояний, включающих и Σ_0 , состояние с наибольшей информационной энтропией выбрать наиболее предпочтительно (мы совершим наименьшую ошибку на основе тех знаний, которыми располагаем). В результате система по прошествии времени τ окажется в состоянии с наибольшей энтропией, или что то же, производство энтропии ее будет максимально возможным. С помощью подобных рассуждений, по мнению Джонса, можно прийти к принципу Колера (п. 2.1) без использования предположения о разреженности системы.

Очевидно, что приведенные Джонсом рассуждения нельзя признать строгими, по крайней мере, по следующим причинам. Во-первых, распределение, максимизирующее информационную энтропию, является “истинным” только тогда, когда учтен полный набор действительных ограничений на варьируемые параметры. Однако в работе вопрос о полноте рассмотренных ограничений при движении из состояния Σ_0 вообще не обсуждается. Во-вторых, остается неясным вопрос – почему из максимальной информационной энтропии следует максимальность обычной термодинамической энтропии, т.е. $\tau \sigma_i(\theta^*)$. И наконец, в-третьих, необходимо отметить, что включение Σ_0 в число возможных состояний, среди которых происходит максимизация энтропии, весьма спорно (на систему наложены

²⁹ Название “внешнее производство энтропии” связано, по-видимому, с тем, что σ_e получается при рассмотрении потока энтропии через границу рассматриваемой системы.

новые граничные условия X_i), однако ее исключение может привести к тому, что выбранное после максимизации состояние будет иметь меньшую энтропию, чем в состоянии Σ_0 .

2.3.4. Второй вывод принципа максимума производства энтропии, использующий подход Джейнса

Через двадцать лет после работы Джонса (п. 2.3.3) Р. Девар (2003) [77] опубликовал другой вывод принципа максимума производства энтропии с помощью формализма Джейнса. Примечательно, что результаты этой работы появились в том же журнале, что и статья Джонса, но, по-видимому, Девар не знал о ее существовании. Стимулом для обоснования принципа максимума производства энтропии послужили для Девара исследования Г. Палтриджа, касающиеся физики атмосферы (подробный анализ их будет приведен в п. 3.1). Вывод, сделанный им, представляется более строгим и математически формализованным по сравнению с подходом, рассмотренным в предыдущем пункте, поэтому приведем его.

Пусть имеется неравновесная стационарная открытая система (объемом V и с границей Ω). Пусть векторы $d(x,t)$ и $F^n(x,t)$ характеризуют соответственно внутренние макропараметры системы (например, внутреннюю энергию, массу) и их потоки (нормальные составляющие) через границу Ω (x и t – координата рассматриваемого элемента системы и время). По аналогии с равновесным случаем, использующим понятие микросостояния, здесь будем использовать понятие “микроскопический путь” – изменение микросостояния со временем. Пусть имеется дискретный спектр возможных путей Γ , число которых ограничено в связи с наложенными на систему граничными условиями, законами сохранения и т.д. В соответствии с процедурой Джейнса наиболее вероятная макроскопическая история (реализуемая наибольшим числом микроскопических путей) находится максимизацией информационной (путевой) энтропии вида

$$S_I = -\sum_{\Gamma} p_{\Gamma} \ln p_{\Gamma}, \quad (2.46)$$

где p_{Γ} – вероятность микроскопического пути Γ .

Будем обозначать среднее значение величины X за интервал времени τ как $\bar{X} = \frac{1}{\tau} \int_{\tau_0}^{\tau} X(t) dt$, а среднее в пространстве возможных микроскопических путей – как $\langle X \rangle = \sum_{\Gamma} p_{\Gamma} X_{\Gamma}$, где X_{Γ} – значение X для пути Γ .

Максимизацию (2.46) на интервале времени от начального (обозначим его как 0) до τ , согласно [77], будем проводить следующим образом.

Будем считать, что фиксировано начальное распределение $\langle d(x,0) \rangle$ и средние за интервал τ потоки через границу – $\langle \overline{F^n} \rangle$ ³⁰. Используя также локальные законы сохранения, связывающие $d(x,t)$ и $F^n(x,t)$, с помощью максимизации (2.46) можно найти p_Γ , являющейся в общем случае функцией от множителей Лагранжа $\lambda(x)$ (см. подробнее [77]):

$$p_\Gamma = \frac{1}{Z} \exp(A_\Gamma), \quad (2.47)$$

$$Z = \sum_\Gamma \exp(A_\Gamma), \quad (2.48)$$

где A_Γ – так называемое действие вдоль пути Γ , которое можно преобразовать к виду [77]

$$A_\Gamma(\lambda) = \frac{1}{2} \int_V \lambda (d_{\Gamma(0)} + d_{\Gamma(\tau)}) dx + \frac{\tau \sigma_\Gamma}{2}, \quad (2.49)$$

где $d_{\Gamma(0)}$ и $d_{\Gamma(\tau)}$ – значения d в начале и конце траектории Γ ; σ_Γ – усредненная за интервал τ функция от λ , которая, если ввести локальную температуру и химический потенциал, имеет смысл среднего в течение времени τ производства энтропии при движении по траектории Γ .

Проведенная максимизация (пока еще не окончательная) позволяет записать:

$$S_{I,\max}(\lambda) = -\sum_\Gamma p_\Gamma \ln p_\Gamma = \ln Z(\lambda) - \langle A(\lambda) \rangle. \quad (2.50)$$

Выше при выводе было использованы выражения (2.46), (2.47), а также то, что $\sum_\Gamma p_\Gamma = 1$.

Преобразуем соотношение (2.48), представив сумму по всем путям от $\exp(A_\Gamma)$ как произведение $W(\langle A \rangle)$ – числа путей, дающих вклад в расчет среднего значения $\langle A \rangle$, на $\exp(\langle A \rangle)$ ³¹. В результате

$$Z = \sum_\Gamma \exp(A_\Gamma) \approx W \exp(\langle A \rangle). \quad (2.51)$$

³⁰ Поскольку рассматривается система в стационарном состоянии, то этих величин должно быть достаточно для описания макроскопического поведения системы в течение всего интервала τ .

³¹ По-видимому, Девар использует аналог теоремы о среднем, используемой при вычислении определенных интегралов, однако в этом случае необходимо было бы использовать не $\exp(\langle A \rangle)$, а $\langle \exp(A) \rangle$.

Используя (2.50) и (2.51), получим

$$S_{I,\max}(\lambda) \approx \ln W(\langle A(\lambda) \rangle). \quad (2.52)$$

Согласно (2.49) действие A_Γ представляет собой сумму двух частей обратимой A_Γ^{rev} (симметричной относительно обратного направления пути Γ) и необратимой A_Γ^{irr} (асимметричной относительно смены направления, при этом происходит смена знака $\tau\sigma_\Gamma/2$ на противоположный). Из всех возможных траекторий именно траектории с необратимым действием необходимо учитывать для расчета среднего значения A_Γ (так как, например, при наличии циклических траекторий, в результате которых точка фазового пространства не перемещается, рассмотрение траекторий с A_Γ^{rev} приводит к существенной ошибке при вычислении среднего)³². Поэтому

$$S_{I,\max}(\lambda) \approx \ln W(\langle A^{irr}(\lambda) \rangle). \quad (2.53)$$

Далее Девар производит максимизацию $S_{I,\max}(\lambda)$ по λ ³³, что, следуя (2.53), равносильно максимизации $W(\langle A^{irr}(\lambda) \rangle)$. Предполагая далее³⁴, что $W(\langle A^{irr}(\lambda) \rangle)$ – возрастающая функция A^{irr} , в работе [77] делается вывод, что $\langle \sigma(\lambda) \rangle$ также максимизируется ($A_\Gamma^{irr} = \tau\sigma_\Gamma/2$). Таким образом, Девар показывает, как из процедуры максимизации по Джейнсу можно получить принцип максимума производства энтропии.

Работа Девара, представляющая собой попытку связать максимум информационной энтропии траекторий с МЕРР, безусловна полезна. Однако ее никак нельзя назвать работой, в которой эта проблема решена. Действительно, как видно из приведенного, вывод Девара нельзя считать строгим³⁵. Более того, приведенные допущения, особенно последние, можно воспринимать как дополнительные существенные гипотезы.

³² Пояснение в скобках добавлено нами, в оригинальной работе никаких комментариев не приводится.

³³ По существу, это соответствует варьированию $\langle d(x,0) \rangle$ и $\langle F^n \rangle$.

³⁴ Это никак не обосновывается.

³⁵ Совсем недавно Р. Девар привел новый, более строгий вывод МЕРР, также основываясь на формализме Джейнса, с использованием так называемых антисимметричных ограничений [78]. Он показывает связь этого принципа с флуктуационной теоремой и условиями ортогональности (напоминающими введенные ранее Циглером (см. п. 1.2.1)).

2.4. Краткие выводы по второй части

Принцип максимума производства энтропии, введенный феноменологически Циглером как вблизи, так и вдали от равновесия, имеет статистическое подтверждение только в случае небольшого отклонения от равновесия (линейное возмущение). Наиболее строго это проделано для разреженных систем, описываемых уравнением Больцмана. В литературе имеется также обобщение этого подхода на произвольные конденсированные системы (методы линейной реакции, неравновесного статистического оператора). Особенно важным является то, что математические формулировки МЕРР как на термодинамическом (Г. Циглер), так и на кинетическом (М. Колер) уровне практически совпадают.

Имеется целый ряд работ, в которых делается попытка выяснить микроскопическую природу принципа. Высказана гипотеза о том, что этот принцип является обобщением принципа максимальной энтропии и соответствует тому, что максимальна не только энтропия состояния при достижении равновесия, но и траекторная энтропия при достижении стационарного состояния. Однако существующие попытки получения обсуждаемого принципа пока не вполне убедительны, так как часто требуют введения дополнительных гипотез, которые сами по себе менее очевидны, чем доказываемое утверждение³⁶.

³⁶ В этой связи полезными также являются работы К. Ванга (2004) [79,80] и Х. Ву (2003) [53], в которых независимо от упомянутых выше авторов рассматривается МЕРР с позиции траекторной энтропии и формализма Джейнса.

3. Применение МЕРР в различных областях науки

Выше были приведены термодинамические и статистические аргументы в обоснование МЕРР. В этих разделах затрагивались лишь базовые проблемы и рассмотрение проводилось для относительно простых систем. Очевидно, что построение общего фундамента этого принципа, как и рассмотрение всех его возможных следствий, пока далеко от завершения. Вместе с тем уже сейчас имеется очень широкий спектр работ, в которых этот принцип применяется при исследовании конкретных сложных систем физической, химической и биологической природы. Как следствие данные работы являются независимым подтверждением общего подхода, рассмотренного ранее. Однако анализ этих работ оказывается очень полезным и с точки зрения понимания возможной области справедливости МЕРР – его масштабов и универсальности. Действительно, ранее было показано, что при термодинамическом описании принцип позволяет определить связь термодинамических потоков и сил, а при кинетическом – отбирает действительную функцию распределения соответствующих величин. Как будет показано в этой части книги, и на более высоких уровнях организации МЕРР снимает неоднозначность, отбирая правильное решение. Как следствие МЕРР находит применение в задачах гидродинамической/морфологической неустойчивости, выборе направления химической реакции и биологической эволюции и т.п. Рассмотрим здесь эти работы подробнее.

3.1. Использование МЕРР в гидродинамике. Перенос в атмосфере и океане

3.1.1. Конвективный перенос. Подход Г. Палтриджа

В 1975 г. Г. Палтридж [81–85] рассчитал глобальную динамику климатических изменений с помощью термодинамической зонной модели, дополненной принципом максимального производства энтропии. Этот принцип он сформулировал следующим образом: система *Земля – атмосфера* должна иметь такой среднегодовой климат, чтобы термодинамическая диссипация, связанная с горизонтальными потоками энергии в атмосфере и океане, была максимальной (в другом варианте: из множества устойчивых состояний система выберет то, в котором будет произведена максимальная энтропия) [82–85]. Остановимся на этой модели и введенном принципе подробнее.

Климатическая модель системы *Земля – атмосфера* представляет собой набор ячеек, которым соответствуют некоторые определяющие атмосферу-океан средние параметры: поверхностная температура, доля облачности, горизонтальные потоки энергии через границы зоны в атмосфере и океане, а также суммарная теплота (теплосодержание сухого воздуха и водяного пара в нем). Считается, что рассматриваемая система находится в стационарном состоянии. Для каждой ячейки записываются два уравнения баланса энергии.

Первое: полное уравнение энергетического баланса в ячейке, зависящее (а) от меридиональных потоков энергии через границы соседних ячеек в атмосфере и океане, а также (б) от потока энергии, поступающего от солнца внутрь ячейки и покидающего ее (уходящего в космос). Второе уравнение – уравнение баланса энергии океана, зависящее от (а) меридиональных потоков энергии через границы соседних ячеек в океане, (б) потока энергии, поступающий от солнца внутрь поверхности океана (с учетом абсорбции жидкой водой в облаках и водяным паром в атмосфере), (в) потока энергии от поверхности океана (благодаря излучению в соответствии с законом Стефана-Больцмана, а также испаряющейся влаги). Явные выражения для перечисленных потоков, зависящих от ряда геофизических параметров, содержатся в оригинальных работах [81, 82, 84] и здесь, из-за их громоздкости, не приводятся. Поскольку записанных уравнений баланса оказывается не достаточно для нахождения всех характеристик ячейки (температуры, доли облачности и т.д. (см. выше)), то возникла необходимость использования дополнительных предположений, основным из которых стало требование о том, что суммарные (в атмосфере и океане) горизонтальные тепловые потоки в каждой ячейке устанавливаются такие, чтобы максимизировать производство энтропии³⁷:

$$\sigma = -\sum_i (F_{S,i} - F_{L,i}) / T_i^* , \quad (3.1)$$

где $F_{S,i}, F_{L,i}$ – поток энергии, поступающий внутрь i -й ячейки от Солнца, и поток, покидающий i -ю ячейку; T_i^* – некоторая средняя температура в i -й ячейке [82]. Суммирование происходит по всем ячейкам. Выражение (3.1) следует из предположения о стационарности системы (суммарный поток энтропии через границы равен энтропии, произведенной внутри системы).

В результате с помощью этой достаточно простой модели Палтридж получил глобальное, среднегодовое распределение температуры, потоков тепла и облачности на Земле, которые хорошо согласовывались с наблюдаемым [81–84]. Как следствие подход Палтриджа по максимизации производства энтропии получил достаточно широкое распространение в работах, посвященных изучению климата Земли и других планет солнечной системы. Ссылки на них и их обсуждение можно найти в недавно опубликованных обзорах [20, 86]³⁸.

Одной из проблем, с которой столкнулся Палтридж и его последователи, являлось обоснование, по сути, эмпирически установленного принципа – максимума производства энтропии. Первоначально в качестве доводов указывались работы В. Малкуса [89, 90], а также работа Э. Лоренца [91]³⁹.

³⁷ Под σ здесь понимается, в отличие от большей части монографии, не локальное, а интегральное производство энтропии.

³⁸ Укажем также работы [87, 88], которые не освещены в обзорах.

³⁹ Отметим, что работы Малкуса также повлияли на исследования Савады (см. п. 1.2.6) и Вуу (2002) [92]. Последний независимо предложил использовать максимизацию производства энтропии для отбора действительного неравновесного стационарного состояния из

В первой из них на основании данных по конвективному переносу тепла в жидкости между поверхностями разной температуры (конвекция Рэлея-Бенара) было предположено, что при заданном числе Рэлея среди множества возможных стационарных режимов переноса реализуется режим, обеспечивающий максимальный перенос тепла. Очевидно, что для стационарной системы при фиксированных температурах на границах производство энтропии оказывается прямо пропорциональным переносу тепла, и поэтому связь между принципами Палтриджа и Малкуса является очевидной [20]. Вместе с тем необходимо отметить, что к принципу Малкуса в специальной литературе относятся по-разному – как положительно, так и отрицательно [93–96]. Как следствие “тяжелое наследие” этого принципа коснулось и принципа максимума производства энтропии. Так, в работе [97] численно изучались некоторые особенности конвекции Рэлея-Бенара и получено, что структуры с большим производством энтропии (переносом тепла) более устойчивы к возмущениям. Однако для больших чисел Рэлея ($Ra \approx 5 \times 10^4$) это не выполнялось. При рассмотрении иной модели в работе [98], исходя из численного расчета уравнений переноса, было обнаружено, что при $Ra \approx (1.5 - 2.5) \times 10^5$ сосуществуют “ламинарно-подобное периодическое” и “турбулентно-подобное хаотическое” течения и при этом последнее более устойчиво и обладает меньшим производством энтропии. В этой же работе указываются на существующие экспериментальные подтверждения обнаруженного в расчете. Уже приведенных примеров достаточно, чтобы усомниться в универсальности принципа Малкуса и, следовательно, МЕРР, во всяком случае для существенно неравновесных систем (большие числа Рэлея). Сделаем здесь несколько замечаний в защиту обсуждаемого принципа: 1) расчеты конвективных турбулентных течений, особенно развитых, сопряжены со множеством трудностей вычислительного характера, которые до конца не решены⁴⁰, что затрудняет интерпретацию и анализ результатов каждой такой работы⁴¹; 2) критерии устойчивости и возможности сосуществования разных течений при конечных возмущениях как в численном, так и в физическом эксперименте достаточно субъективны [97]; 3) расчет потока тепла либо производства энтропии проводят для всего объема системы (находят интегральное значение), причем усредненное по значительному интервалу времени. На основе приведенного ранее (в главах 1 и 2) теоретического рассмотрения МЕРР более правильным является использование локальных расчетов производства энтропии для отдельных вихрей (либо их участков) без усреднения по значительным интервалам времени. Это является особенно важным как раз при сильно неравновесных и не стационарных

нескольких решений (возможных гидродинамических структур). Вуу исходил из того, что вариационный принцип Онзагера (см. п.1.1) можно использовать при рассмотрении подобных систем, а из него в линейном случае тривиальным образом следует, что производство энтропии будет максимальным ($\sigma = \Phi/2$, см. (1.7) и (1.9)). Строго говоря, такое обобщение включает предположения, которые выходят за область применимости принципа Онзагера, о чем и сам автор справедливо замечает.

⁴⁰ Ниже, в разделе 3.1.2, будет изложена одна из таких сложностей.

⁴¹ Часто эти вопросы не освещены в статье в полной мере.

процессах (где для выбора того или иного пути развития у неравновесной системы⁴² важным оказывается не только наличие нескольких состояний с разным производством энтропии в данный момент, но и наличие в этот момент определенной флуктуации). Несколько подробнее этот вопрос будет рассмотрен в разделе 3.2, посвященном неравновесному росту кристаллов.

Другой принцип, на который ссылается Палтридж при первоначальном введении МЕРР, сформулировал Лоренц при рассмотрении переноса энергии в атмосфере. Согласно одной из его формулировок, процессы в атмосфере происходят с максимальной эффективностью, т.е. коэффициент полезного действия атмосферного энергетического цикла является наибольшим [91]⁴³. Связь принципов Лоренца и Палтриджа подробно обсуждается в работе [20], и здесь на ней мы останавливаться не будем⁴⁴. Необходимо отметить, что в геофизике существует много утверждений, в той или иной мере близких к рассматриваемым принципам. Так, в 1980 году Г. Голицын сформулировал правило скорейшей реакции для явлений, описываемых гидродинамически: масштаб кинетической энергии по порядку величины равен скорости поступления энергии в систему, умноженной на наименьший масштаб времени, присущий системе [99, 100].

Очевидно, что приведенных доводов было явно не достаточно для понимания того, почему турбулентная система стремится к состоянию с максимумом производства энтропии. Поэтому в работе [85] Г. Палтридж на простейшей модели переноса энергии в системе двух ячеек попытался показать, почему оказывается справедлив предложенный им принцип. Рассмотрим этот пример.

Рассматривается модель (рис.3.1), состоящая из двух ячеек с температурами T_1 и T_2 соответственно; F – поток солнечной энергии; J – поток энергии из одной ячейки в другую; ζT_1^4 и ζT_2^4 – потоки энергии теплового излучения (ζ – постоянная Стефана-Больцмана).

Изменение теплоты в каждой ячейке можно записать в виде

$$dQ_1 = c_1 dT_1 \quad \text{и} \quad dQ_2 = c_2 dT_2. \quad (3.2)$$

Полагая теплоемкость c_i каждой ячейки равной 1, можно составить уравнения баланса энергии

$$dT_1 / dt = F - \zeta T_1^4 - J, \quad (3.3)$$

⁴² Этот выбор может быть в общем случае необратимым.

⁴³ Атмосфера рассматривается как некая тепловая машина, получающая энергию от Солнца и производящая некий аналог работы, связанной с кинетической энергией движения воздушных и водных масс.

⁴⁴ Эти вопросы слишком специфичны и далеко увели бы нас от основной темы настоящего обзора вглубь физики атмосферных процессов.

$$dT_2 / dt = J - \zeta T_2^4. \quad (3.4)$$

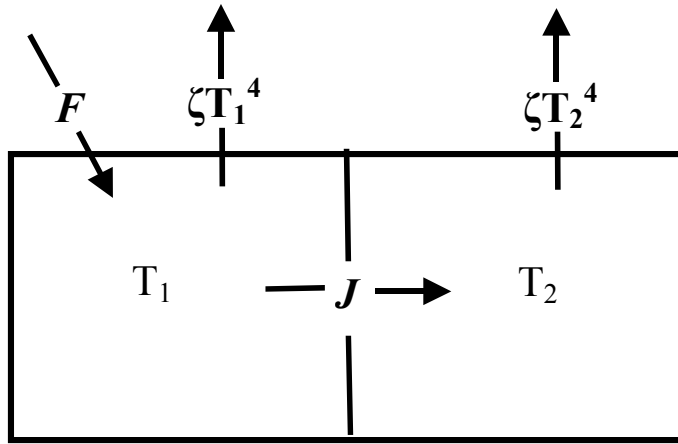


Рис. 3.1. Идеализированная модель Палтриджа, основанная на рассмотрении двух ячеек [85]

Для простоты дальнейшего анализа, следуя работе [85], предположим, что ζ и F равны единице. Тогда в стационарном состоянии из последних уравнений следует, что $J=1-T_1^4$, $J=T_2^4$ и

$$\Delta T = (1 - J)^{1/4} - J^{1/4}, \quad (3.5)$$

где $\Delta T = T_1 - T_2$.

Уравнение (3.5) задает кривую стационарных состояний в переменных: термодинамическая сила (перепад температуры) ΔT и поток тепла J (рис. 3.2). Отметим также, что разница между входящей в систему двух ячеек энергией и выходящей равна нулю в стационарном состоянии ($1 - T_1^4 - T_2^4 = 0$).

Для рассматриваемой стационарной модели производство энтропии легко можно найти, используя стандартный аппарат неравновесной термодинамики [8]:

$$\sigma = J \cdot \Delta T / T_1 T_2. \quad (3.6)$$

Согласно принципу, из бесконечного числа возможных стационарных состояний (3.5) система выбирает состояние с максимумом производства энтропии (в т. О достигается максимальное значение производства энтропии исходя из расчетов с помощью (3.6) и (3.5)). Как система достигает этого состояния, Палтридж объяснил следующим образом [85]:

Пусть система находится в некотором стационарном состоянии (например, в точке O_2 , рис.3.2) и пусть возникла некоторая флуктуация потока энергии между ячейками. Наиболее естественно предположить, что возможны как повышающие CO_2 , так и понижающие DO_2 энергию J флуктуации.

Палтридж предполагает, что флуктуации рассасываются по линейному закону (линии AC или DF), приводя к новому стационарному состоянию (т. A или т. F).

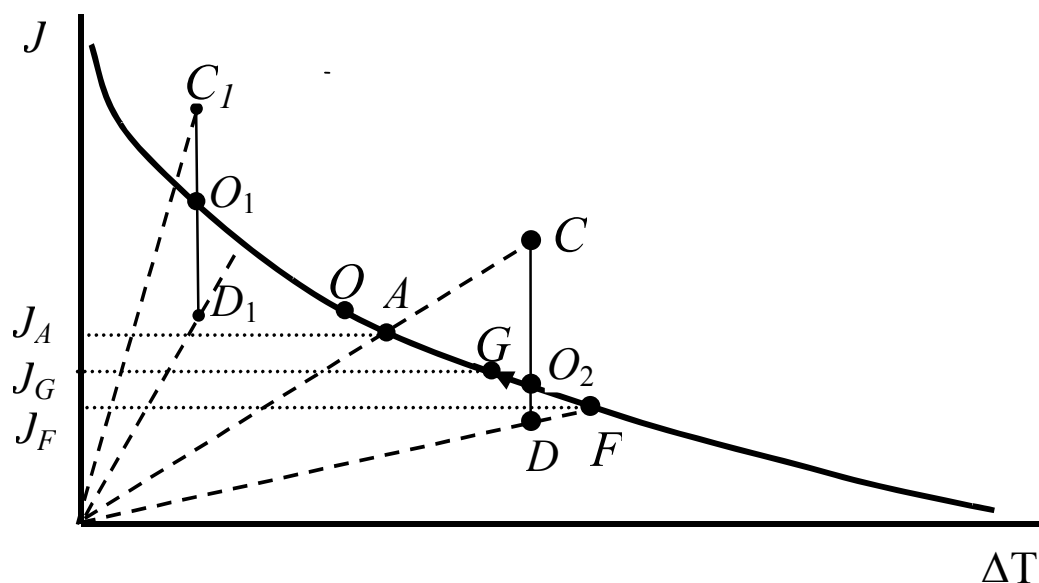


Рис. 3.2. Случай рассасывания флуктуаций по линейному закону $J_G = (J_A + J_F)/2$: O – точка, в которой достигается максимум производства энтропии; ———— – кривая стационарных состояний (3.5); - - - - - – направление эволюции флуктуации [85]

Если интересоваться поведением системы на временах много больших времени существования одной флуктуации, то, предполагая, что число повышающих и понижающих флуктуаций примерно одинаково, можно заключить: результирующая точка (т. G при усреднении только по двум флуктуациям CO_2 и DO_2) будет сдвигаться влево к точке O . Объяснить движение системы к т. O возможно по Палтриджу за счет разной величины амплитуд понижающей и повышающей флуктуации. При этом при высоких градиентах температуры повышающие флуктуации больше понижающих ($CO_2 > DO_2$), а при низких градиентах температуры – наоборот ($C_1O_1 < D_1O_1$). Причины, по которым амплитуды флуктуаций должны различаться, практически не аргументируются⁴⁵ [85], однако если предположить их равенство, то, как показывает численный анализ (3.5)-(3.6), результирующее стационарное состояние будет постоянно сдвигаться в сторону увеличения градиента температуры.

Нам представляется, что более последовательно предположить следующее: повышающая и понижающая флуктуации должны иметь одинаковую амплитуду, но диссипировать по нелинейному закону (рис. 3.3). При малых температурных градиентах (слева от т. O) связь потоков и сил линейна, и флуктуации рассасываются по линейному закону, как и предполагает Палтридж. Как показывает численный расчет, после усреднения (описанного выше) система движется вправо. При больших температурных

⁴⁵ Приведенные соображения не имеют под собой какого-либо надежного теоретического фундамента и выдают желаемое за действительное.

градиентах (справа от т. O) связь потоков и сил в общем случае нелинейна. Поясним, к чему это приведет. Пусть повышающая и понижающая флуктуации имеют одинаковую амплитуду ($BO_2=EO_2$), после рассасывания флуктуаций по нелинейному закону система придет в точки A или F соответственно.

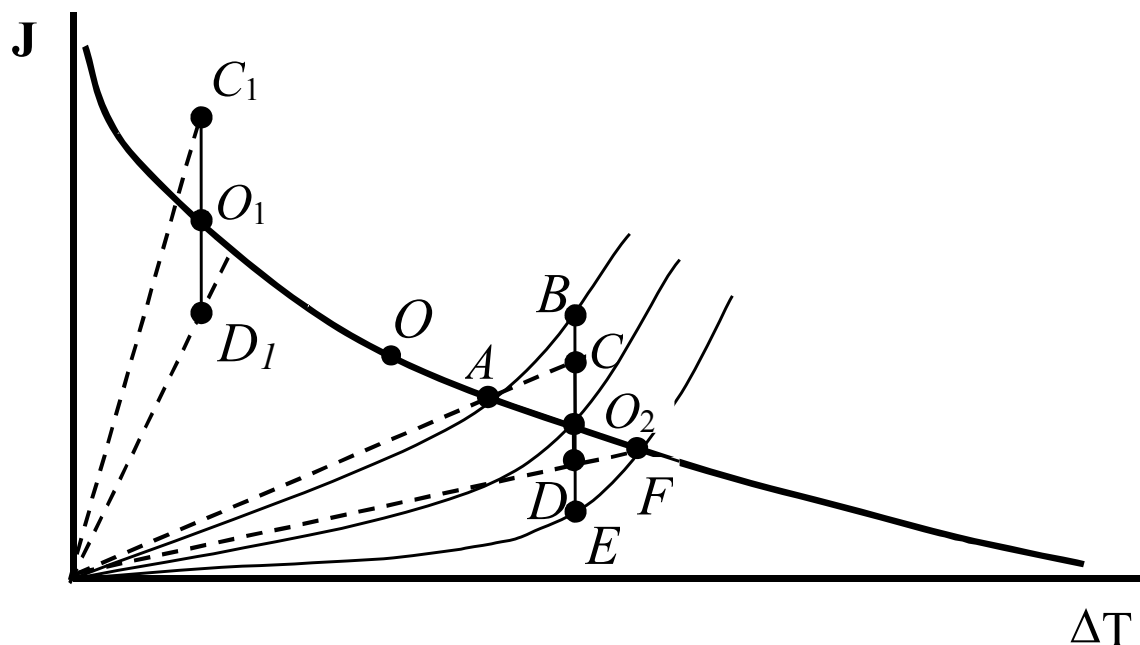


Рис. 3.3. Случай рассасывания флуктуаций по нелинейному закону: O – точка, соответствующая максимальному производству энтропии; ———— – кривая стационарных состояний (3.5); - - - - - направление эволюции флуктуации при линейной связи потоков и сил; ———— – направление эволюции флуктуации при нелинейной связи потоков и сил

Если бы, как предлагал Палтридж, система диссипировала по линейному закону, она пришла бы в эти точки при наличии начальных флуктуаций разной амплитуды ($CO_2 > DO_2$). Таким образом, заменяя предположение Палтриджа о неодинаковости амплитуд флуктуаций предположением о нелинейном законе их диссипации, можно также объяснить движение системы в область максимального производства энтропии.

Очевидно, что приведенный вывод нельзя рассматривать как доказательство МЕРР. Это скорее некая очень простая модель, для которой принцип выполняется приближенно (не исключено, что случайно). Необходимо понимать, что при рассмотрении других, более правдоподобных моделей либо при изменении коэффициентов (например, ζ или F) пробная точка O_2 может уже не стремиться к O . Таким образом, с помощью введения в модель слишком большого числа дополнительных предположений и гипотез, по существу, происходит “подгонка” под необходимый результат. Как следствие необходимо теоретическое обоснование эмпирически обнаруженного при изучении климата принципа, основанное на общих законах неравновесной статистической физики и термодинамики. Это хорошо понималось и Палтриджем, и его последователями. Поэтому работа Р. Девара [77], подводящая под МЕРР

фундамент неравновесной статистической физики, единственно известная к тому времени в кругу геофизиков, развивающих идеи Палтриджа, была встречена очень благосклонно⁴⁶. Анализ этой работы проведен в п. 2.3.4. Однако в этой работе нет прямого учета гидродинамической неустойчивости, являющейся в данном случае принципиальной. По нашему мнению, применение и развитие метода Циглера (см. главу 1) является более подходящим для обоснования полученных Палтриджем результатов. Если же стремиться к статистической аргументации, то особый интерес представляет цикл работ, рассмотренных в следующем параграфе⁴⁷.

В заключение отметим, что можно только восхититься интуиции Палтриджа, применившего МЕРР в климатических моделях и связавшего стремление к состоянию с максимумом производства энтропии с наличием флуктуаций в системе (подробнее см. п. 2.2-2.4).

3.1.2. Статистическое описание турбулентного движения

Уже из рассмотренного в п.3.1.1 ясно, что изучение турбулентных течений, крайне важное особенно для физики атмосферы и океана, представляет собой очень сложную задачу как с теоретической, так и с вычислительной точки зрения. Одной из проблем является то, что для понимания развитого турбулентного течения на некотором масштабе важным оказываются масштабы существенно меньшего размера, так как крупный вихрь может распасться на множество малых. Таким образом, выбор размера сетки для численного расчета накладывает ограничения на достижимые числа Рейнольдса. Преодолеть это можно, уменьшая масштаб сетки. Однако из-за того, что наибольший практический интерес представляют достаточно крупномасштабные процессы, это приводит к значительным вычислительным затратам даже для современной техники. Поэтому исследователи стремятся ограничиться вычислением на относительно крупных сетках, как-то параметризовав влияние малых масштабов, вводя дополнительные гипотезы и коэффициенты. Один из таких подходов, тесно связанный с темой данной работы, будет здесь кратко изложен.

Пусть в начальный момент времени имеется некоторое распределение скорости (или завихренности) турбулентного потока в области Ω . Далее это распределение будет эволюционировать очень сложным способом к некоторому состоянию. Показывается (см., например, [101–105]), что это состояние можно найти с помощью максимизации энтропии смешения S :

$$S(p_i) = - \int_{\Omega} \sum_{i=1}^n p_i \ln p_i dr, \quad (3.7)$$

⁴⁶ Данная работа появилась во многом под влиянием идей Палтриджа.

⁴⁷ Можно также рекомендовать работу Ву (2003) [53].

где p_i – вероятность найти i -е значение скорости (завихренности) потока в точке с координатой \mathbf{r} области Ω ⁴⁸.

Максимизация энтропии смешения S , естественно, проводится с учетом имеющихся ограничений, определяемых законами сохранения, граничными и начальными условиями, а также стандартными требованиями на вероятность распределения: $\sum_i p_i(\mathbf{r}) = 1$.

Таким образом, в данном подходе осуществляют переход от динамического описания сплошной среды к статистическому, рассматривая возникшую турбулентную структуру как состояние с максимальной энтропией S . В этой связи получающуюся структуру можно условно назвать равновесной. Данный подход, очевидно, достаточно близок к идеям Джейнса (см. п.2.3), на что указывают и сами его авторы [103, 104].

Важным моментом является описание релаксации системы к равновесному состоянию⁴⁹. Необходимо описать сложную эволюцию течений без детальной информации о малых масштабах, оказывающих существенное влияние. Благодаря этим мелкомасштабным флуктуациям изменение локальной вероятности p_i со временем t , согласно [103–107] подчиняется диффузионно-конвективному уравнению вида

$$\frac{\partial p_i}{\partial t} + \text{div } \mathbf{P}_i = 0, \quad (3.8)$$

где \mathbf{P}_i – плотность потока вероятности, зависящая от локальной средней скорости переноса $\bar{\mathbf{u}}$ (ее можно рассчитать с помощью вероятностей p_i [103–107]), диффузионного потока i -го значения скорости (завихренности) \mathbf{J}_i и т.п. Уравнение (3.8) и явное выражение для \mathbf{P}_i можно получить как следствие закона сохранения массы (в случае несжимаемой жидкости, подчиняющейся уравнению Эйлера: $\mathbf{P}_i = p_i \bar{\mathbf{u}} + \mathbf{J}_i$ [103, 104]).

Для того чтобы получить замкнутую систему уравнений, необходимо найти связь между \mathbf{J}_i и p_i . В качестве такой связи было предложено использовать принцип максимума производства энтропии $dS/dt = -\int_{\Omega} \sum_i \nabla \ln p_i \cdot \mathbf{J}_i d\mathbf{r}$ с соответствующими динамическими ограничениями, следующими из законов сохранения и граничных условий [103, 104]. Этот принцип выдвигается авторами как правдоподобная гипотеза, следствия которой необходимо тщательно проверять. С помощью этого постулата после варьирования производства энтропии с использованием множителей Лагранжа получается уравнение, связывающее \mathbf{J}_i и p_i , при этом поток оказывается линейно зависящим от ∇p_i . Необходимо отметить, что данное соотношение получилось лишь как следствие вариационного принципа, никаких других

⁴⁸ Предположение о дискретности распределения скорости не принципиально, можно считать его и непрерывным.

⁴⁹ Это состояние, как показывают наблюдения (например, за движением в океане) и эксперименты, достаточно устойчиво к возмущениям (ветру и т.п.).

гипотез, в том числе о локальном равновесии, не вводится. Используя полученные уравнения (совместно с уравнениями конкретной модели переноса, записанными для средних величин⁵⁰), можно рассчитать эволюцию турбулентного потока со временем. Примечательной особенностью полученных уравнений является то, что они, учитывая маломасштабное движение и сглаживая его, удовлетворяют закону сохранения энергии и другим интегралам движения⁵¹.

Принцип максимума производства энтропии в качестве полезного приема, помогающего при расчете турбулентных течений, был предложен в работе Р. Роберта и Д. Соммерия сравнительно недавно (1992) [103]. Проверка этой гипотезы изначально проводилась на модели двумерной идеальной жидкости (использовалось уравнение Эйлера)⁵² с помощью сравнения численных результатов, получаемых в модели с результатами прямого численного решения уравнения Навье-Стокса при больших числах Рейнольдса (и как следствие на сетках с большим пространственным разрешением) [103, 104]. Результаты сравнения говорили в пользу введенного принципа. Дальнейшее развитие этого подхода можно найти в работах [105–107], в которых его применяли для анализа различных гидродинамических явлений, в том числе и в океане, а также сравнивали с результатами расчета по другим моделям. Необходимо отметить, что использование рассмотренного подхода пока ограничивается двумерным случаем. Это связано не с принципиальными моментами, а лишь с некоторыми сложностями выбора ограничений при варьировании [106, 107]. Очень интересное приложение и развитие рассмотренных здесь идей для описания эволюции звездных систем можно найти в работах П. Чаваниса [108–111]. Этот же автор, используя принцип максимума производства энтропии, получил обобщенное уравнение Фоккера-Планка. Интересно также упомянуть здесь его замечание о том, что, несмотря на практический интерес, главным недостатком введенного Робертом и Соммерия принципа является отсутствие его какого-либо теоретического обоснования (“ad hoc nature”) [111].

В будущем следовало бы обратить внимание на то, что принцип Роберта-Соммерия мог бы послужить статистическим обоснованием метода Палтриджа, так как он в явной форме рассматривает гидродинамическую неустойчивость и имеет интегральную формулировку, с помощью которой находится распределение параметров системы по пространству.

⁵⁰ Для этого необходимо подставить в них локальную скорость в виде суммы \bar{u} и флуктуирующей части.

⁵¹ При расчете движения невязкой жидкости с помощью уравнения Навье-Стокса приходится вводить искусственную турбулентную вязкость для предотвращения численной неустойчивости. Этот технический прием приводит к нарушению законов сохранения [103, 104].

⁵² В случае развитой турбулентности структуры очень часто имеют двумерную или квазидвумерную форму, что дает возможность описывать их в рамках двумерной гидродинамики, а поскольку они наблюдаются при произвольно больших числах Рейнольдса, то в качестве нулевого приближения можно считать вязкость нулевой.

Есть еще один вид неустойчивости эволюции неравновесных систем, который связан с нестабильностью формы движущейся границы фаз. Потребность выбора траектории эволюции опять приводит исследователей к необходимости использования МЕРР. Этой проблеме посвящен следующий раздел.

3.2. Использование МЕРР при изучении неравновесной кристаллизации и других превращений в твердых телах

Принцип максимума производства энтропии (или в частном случае – максимума скорости роста кристалла⁵³) используется в физике кристаллизации достаточно давно [112–114]. По-видимому, первым использовал его К. Зенер [112, 113, 115]. Исследуя проблему отбора скорости и характерного размера при образовании перлита, он предположил, что из множества возможных значений, удовлетворяющих его модели, устойчивый перлит обладает такой структурой, которая максимизирует скорость его образования. Д. Киркалди [112, 113, 116, 117], анализируя данные, полученные Зенером, указывает, что экспериментальные и теоретические результаты говорят скорее не о принципе максимальной скорости, а о максимуме производства энтропии⁵⁴ (при этом производство энтропии должно варьироваться по параметрам, характеризующим рассматриваемую систему, например характерный размер). Этот принцип справедлив, по мнению Киркалди, для устойчивых систем, которые являются “сильно вырожденными”⁵⁵. К ним можно отнести широкий класс кристаллических образований (eutectoid(ic)s, forced velocity cells и т.д.). Стремясь как-то устранить противоречие⁵⁶ между известным принципом Пригожина и результатами своих и предшествующих работ, Киркалди

⁵³ Действительно, при изотермоизобарической кристаллизации производство энтропии пропорционально $v\nabla\mu$, где v – локальная скорость роста кристалла, а $\nabla\mu$ – градиент химического потенциала кристаллизующегося компонента [8, 114].

⁵⁴ Необходимо отметить работу [118], в заключение которой говорится: “Предположение, что система выбирает максимум уменьшения свободной энергией, очень полезно, и чувствуется, что оно может быть выведено из более фундаментальных кинетических предположений”. Действительно в пункте 3.4.1 будет показана связь этого утверждения с МЕРР.

⁵⁵ Имеется ограниченный или неограниченный набор устойчивых решений уравнений, описывающих фазовое превращение, которые к тому же удовлетворяют граничным условиям [116].

⁵⁶ Как указывалось ранее (см. п. 1.2.6), это противоречие кажущееся, принципы работают в разных ситуациях (см. также [114]). Общий формализм МЕРР, введенный в п.1.2, естественно, применим и к рассматриваемой задаче. При кристаллизации, например, из раствора термодинамической силой является градиент концентрации (химический потенциал), которую можно считать в каждый момент заданной, а изменяется, подстраивается поверхность кристалла. Изменение поверхности связано с потоком вещества к этой поверхности. Согласно МЕРР, при фиксированном пересыщении кристалл растет, меняя свою поверхность так, чтобы подобрать поток, максимизирующий производство энтропии.

предлагает так называемую “мини-максимальную” теорему: производство энтропии является максимальным либо минимальным (или и то и другое) при изменении параметров, характеризующих переход. Предложенное им доказательство является достаточно запутанным и имеет много неочевидных допущений [113, 116]. Поскольку соотношение принципов минимума и максимума производства энтропии подробно обсуждалось ранее (см. п. 1.2.6), то более на этом вопросе мы останавливаться не будем.

Независимо от Зенера максимизировать скорость растущего кристалла предложил Д. Темкин [119]. Он исследовал проблему устойчивого роста иглообразного кристалла (дендрита) из расплава. Построив математическую модель и решив уравнения, он обнаружил, что при заданном переохлаждении дендрит может иметь непрерывный спектр размеров (радиусов вершины) и соответствующих им скоростей (была получена куполообразная функция скорости от радиуса дендрита). Однако, как следует из эксперимента, при заданном переохлаждении дендрит имеет вполне определенную скорость роста и размер. Поэтому Темкин предположил, что наиболее вероятным размером вершины дендрита будет такой, при котором скорость его роста максимальна. Сравнение полученных данных с экспериментальными результатами по затвердеванию олова говорило в пользу введенного принципа. Независимо от Темкина, несколько позже, В. Тиллер с соавтором [120] исследовали дендритный рост из чистых расплавов и сплавов с помощью несколько иной модели. Для того чтобы определить задачу полностью, было выбрано условие максимальной скорости. Как указывают авторы, причинами выбора такого критерия помимо работы [115] являются: (1) простота в использовании и (2) приемлемое согласие с экспериментальными наблюдениями (для чистого никеля, олова, льда и для раствора KCl в уксусной кислоте). Не обошли авторы и принцип минимума производства энтропии, посвятив ему целый раздел работы. Обнаружив, что найденные ими решения не удовлетворяют минимуму, они сделали вывод: “либо принцип минимума производства энтропии не верен, либо мы пренебрегли важным, но не очевидным вкладом в производство энтропии при дендритном росте”⁵⁷.

Справедливость принципа максимальной скорости при свободном дендритном росте была поставлена под сомнение после тщательных, специально поставленных экспериментов [121]. В этих экспериментах измеряли радиус вершины дендрита и его скорость роста при затвердевании сукционитрила [121]. Было обнаружено, что устойчивый рост дендритов происходит с более медленной скоростью (и большим радиусом), чем предсказывает принцип максимума скорости. Вместе с тем теоретические работы [122, 123], основанные на линейном анализе на морфологическую устойчивость растущего параболоида в предположении изотропного поверхностного натяжения, напротив, привели к хорошему совпадению с опытом. В результате последняя теория [122, 123], получившая название теории

⁵⁷ Заметим все же, что в некоторых случаях (например, при направленной кристаллизации) полностью удовлетворяющих условиям применимости теоремы Пригожина, принцип минимума производства выполняется и его можно использовать.

маргинальной устойчивости (marginal stability theory), стала противопоставляться принципу максимальной скорости роста. Как следствие, этот принцип стали считать неверным⁵⁸. Примерно через восемь лет появились теоретические работы, указывающие на противоречия (отсутствие стационарного решения типа иглообразного дендрита), возникающие в самой теории маргинальной устойчивости. Это привело к созданию модернизированной теории за счет введения слабой анизотропии поверхностного натяжения (см. обзоры [126, 127]). Новый подход, известный как теории микроскопической разрешимости (microscopic solvability theory), также использует анализ на устойчивость. Одним из его выводов стало утверждение, что из дискретного спектра стационарных “иглообразных” решений единственно устойчивым является решение, описывающее рост дендрита с максимально возможной скоростью.

Казалось, что теория микроскопической разрешимости наконец является той непротиворечивой теорией, которая способна объяснить имеющиеся эксперименты по устойчивому росту иглообразного дендрита. Однако анизотропный Хеле-Шоу (Hele-Shaw) эксперимент⁵⁹ и расчеты с помощью гранично-слоевой (boundary-layer) модели выявили новую проблему: расщепление дендритной вершины при росте имеется в случае слабой анизотропии ниже некоторого критического значения переохлаждения/пересыщения [129–131]. В работах Э. Бен-Джекоба для выхода из данного противоречия было предположено, что теорию микроскопической разрешимости необходимо заменить более общей теорией, основанной на следующем принципе: динамически отбираемой морфологией является наиболее быстро растущая. Другими словами, если возможно существование более чем одной морфологии, только наиболее быстро растущая является нелинейно устойчивой и, следовательно, наблюдаемой. Таким образом, в результате более чем тридцатилетнего интенсивного развития теории дендритного роста исследователи опять вернулись к принципу максимальной скорости роста.

Необходимо заметить, что в работе [130] также высказана гипотеза о том, что критерием отбора морфологии при кристаллизации в общем случае является не скорость роста кристалла, а производство энтропии. Эта идея не осталась незамеченной. Кратко рассмотрим некоторые работы. Му Ванг и другие (1993) [132] изучали морфологический переход между дендритной и так

⁵⁸ В этой связи очень интересно сравнить первое [124] и последующее [125] издание классической книги “Физическое металловедение”. По нашему мнению, наличие расхождения между теорией, использующей для отбора определенного решения принцип максимума, и опытом могло говорить, в первую очередь, о грубости моделей [119, 120], положенных в основу теории.

⁵⁹ Математически и морфологически явления, происходящие при кристаллизации и в случае эксперимента Хеле-Шоу, подобны. Здесь нельзя не упомянуть работу И. Аметова (1999) [128], который рассмотрел устойчивость вытеснения одной жидкости (нефть) другой (вода) в пористой среде (аналог эксперимента Хеле-Шоу) и обнаружил, что при потере устойчивости фронта вытеснения и образования фрактальных структур скорость роста энтропии значительно увеличивается.

называемой плотно-ветвистой (dense-branching) структурой при электрохимическом осаждении из пленки водного раствора FeSO_4 . Измеряя скорость роста границы и скорость увеличения массы как функцию времени для одиночной ветви, они пришли к выводу, что критерий наибольшей скорости роста является одномерной аппроксимацией более общего принципа – наибольшей скорости увеличения массы кристалла. Как указывают сами авторы, этот принцип также, по-видимому, можно обобщить, введя производство энтропии. Д. Хаттер и Д. Бичховер [133] изучали возникающие морфологии при быстром затвердевании в жидком кристалле (фазовый переход смектик-кристалл). При изменении переохлаждения они наблюдали при затвердевании образца несколько различных структур, характеризующихся различной морфологией и скоростью роста. По результатам их измерений лишь один морфологический переход (от E к F структуре) из пяти исследованных не подчинялся как принципу наискорейшей скорости роста, так и принципу наибольшей скорости увеличения массы кристалла. Очень интересной в контексте обсуждаемой темы является работа А. Хилла [134]. Он использовал экспериментальные данные, имеющиеся в литературе, о скачкообразном изменении направления роста ветвей дендрита NH_4Cl (от $\langle 110 \rangle$ к $\langle 100 \rangle$) при кристаллизации из раствора при изменении пересыщения. Хилл аппроксимировал линейными функциями скорость роста главной ветви дендрита в зависимости от пересыщения до и после морфологического перехода. Используя эти данные, он построил производство энтропии в зависимости от пересыщения для $\langle 110 \rangle$ и $\langle 100 \rangle$ дендритов. Точка пересечения этих кривых отличалась менее чем на 3 % от наблюдаемой точки перехода, и переход происходил как раз от структуры с меньшим производством энтропии к структуре с большим. Основываясь на столь поразительном согласии теории, основанной на МЕРР, и результатах эксперимента, Хилл пришел к выводу, что ни энергия и энтропия, а производство энтропии управляет динамическим отбором кристаллизующихся структур. Считая, что принцип работает и для многих других диссипативных систем [134, 135], Хилл, видимо находясь во власти своей методики расчета производства энтропии при морфологическом переходе [134], считал, что для химических систем, где имеется только одна термодинамическая сила (средство), принцип не будет работать.

Остановимся здесь еще на одной проблеме, изложенной в работах [114, 136, 137]. В них изначально считается, что МЕРР справедлив (что связано как с результатами, приведенными в частях 1 и 2, так и в этой части), и исследуется вопрос о соотношении существующих подходов к проблеме отбора морфологии: линейного анализа на устойчивость⁶⁰ и расчета с помощью МЕРР. Очевидно, что в большинстве случаев каждый из подходов будет приводить если уж не к качественным, то к количественным различиям в значении точки потери устойчивости. Как же поступать и какую точку считать верной?

⁶⁰ На поверхность кристалла накладывается бесконечно малое возмущение и исследуется поведение этого возмущения при росте кристалла (будет оно увеличиваться или уменьшаться).

Выход предлагается следующий. Для описания переходов между различными морфологиями при неравновесной кристаллизации часто используется язык классической теории фазовых переходов. Это является следствием схожести происходящих процессов. Так, например, при морфологических переходах скорость роста кристалла может скачкообразно измениться, и поэтому этот морфологический переход относят к первому роду и т.д. (см., например, [130]). Важной особенностью многих морфологических переходов является то, что в некоторой области вблизи перехода при одних и тех же условиях могут наблюдаться различные формы кристаллов (говорят о сосуществовании морфологических фаз) (см. ссылки в [114], а также в [138, 139]). Хорошо известно, что подобное имеется и при классических фазовых переходах, в которых между линией бинодали (линия равновесия двух фаз, находящаяся из равенства химических потенциалов) и спинодали (граница, после которой фаза неустойчива по отношению к любым бесконечно малым флуктуациям) в зависимости от множества факторов могут сосуществовать одновременно несколько фаз (это так называемая метастабильная область). Проведенные аналитические расчеты ряда задач о неравновесном свободном росте кристаллов из раствора показали, что критический размер потери устойчивости, определяемый с помощью МЕРР, всегда меньше размера, определяемого с помощью линейной теории устойчивости. Этот факт, а также фундаментальность понятия производства энтропии и принципа максимума для неравновесной термодинамики привели к заключению, что использование МЕРР приводит к нахождению бинодали неравновесного морфологического перехода, тогда как линейный анализ на устойчивость позволяет определить спинодаль перехода. МЕРР при этом становится не альтернативой, как предполагалось ранее, а дополнением к традиционно используемой теории возмущения, внося свой вклад в решение задачи о морфологическом отборе. Используя эту идею, были аналитически рассчитаны полные морфологические диаграммы (области устойчивого, метастабильного и неустойчивого роста) для ряда задач о свободной неравновесной кристаллизации из раствора. Результаты, полученные в [114, 136, 137], достаточно интересны, однако требуют независимой проверки (как численной, так и экспериментальной на системах, по возможности близких к расчетной).

Упомянем здесь еще несколько работ, в которых исследователи при анализе специфических проблем, происходящих в твердых телах, независимо сформулировали утверждения, практически тождественные МЕРР.

Р. Бене (1987) [140] представил модель твердотельного силицидного зародышеобразования на поверхности тонкой металлической пленки и кремниевом субстрате, предполагая, что нуклеация в этих системах является кинетически контролируемым процессом. Одно из главных утверждений его работы: “поверхность раздела кремний–метал, обладающая высокой свободной энергией по сравнению со смешанным состоянием, будет модифицироваться так, чтобы максимизировать (локально) скорость деградации энергии⁶¹ в

⁶¹ Здесь имеется в виду скорость уменьшения потенциала Гиббса. Как будет показано в п.3.4.1, этот принцип полностью соответствует МЕРР.

каждый малый временной шаг”. Анализируя свойства своей системы, Бене также заключает, что процесс не определяется только скоростью роста или свободной энергией; структура отбирается с помощью максимума скорости деградации энергии из других структур благодаря малым флуктуациям.

К. Ту и другие (1991) [141] объяснили явление медленного перехода в аморфное состояние при постоянной температуре и давлении в тонкой пленке с помощью модели, в которой особое внимание уделено скорости перехода. Было предположено, что переход подчиняется максимуму, скорее от времени зависящему, чем не зависящему, отрицательного изменения потенциала Гиббса.

С. Корниенко и А. Гусак (1998) [142] рассмотрели аналитически возможность различных диффузионных путей при реакционной диффузии в модельной тройной системе с двумя бинарными промежуточными фазами и неограниченной растворимостью на одной из сторон концентрационного треугольника. Показано, что эта задача не является однозначной, необходим дополнительный критерий отбора и, ссылаясь на работу К. Ту (см. выше), указывается критерий, использующий скорость изменения потенциала Гиббса. Впоследствии Т. Радченко (1999) [143] рассмотрел более простую двухкомпонентную систему и использовал этот принцип для расчета реакционно-диффузионного эволюционного пути к термодинамическому равновесию.

Ю. Ляшенко (2004) [144] построил модель ячеистого распада переохлажденных бинарных поликристаллических сплавов в результате диффузионно-индуцированной миграции границ. Он независимо определил основные параметры: межпластиночное расстояние, максимальную скорость движения границы фазового превращения и т.д. Для этого были использованы уравнения (i) массопереноса в движущейся межфазной границе, (ii) баланса потоков энтропии во фронте фазового превращения и (iii) максимальной скорости высвобождения свободной энергии (максимума производства энтропии). Как указывается, теоретические результаты согласуются с имеющимися экспериментальными данными. Отмечается, что модель позволяет использовать минимум термодинамической информации о бинарной двухфазной системе и не использует допущение работы [118] о линейной зависимости между изменением энергии (движущей силой) и скоростью движения границы. При этом вид этой зависимости может быть установлен в ходе расчетов.

Л. Форд и Т.-Л. Ли (2001) [145] рассмотрели испарение материала с нагреваемой поверхности в вакуум. При этом они использовали не прямое численное решение уравнение Больцмана, а простую параметризацию (полу-максвеловского вида) функции распределения скорости молекул пара у поверхности. Далее они использовали законы сохранения потоков массы, импульса и энергии для описания течения. Однако средняя скорость пара не определялась в этом приближении. В качестве выхода было предложено определять этот параметр из максимизации производства энтропии. При этом оказалось, что образование пара, перемещающегося приблизительно со

скоростью звука, соответствует как раз максимальной скорости производства энтропии. Этот результат можно рассматривать двояко. С одной стороны, он дает некоторые дополнительные физические аргументы относительно того, почему скорость испарения в вакуум близка к скорости звука (результат, многократно полученный экспериментально и с помощью других методов, но до конца не понятый). С другой стороны, его можно рассматривать как некоторое подтверждение справедливости МЕРР. Результат, полученный Фордом и Ли, важен и интересен в свете излагаемого также по следующим причинам. Во-первых, авторы, по-видимому, не были осведомлены о работах, связанных с решением уравнения Больцмана (раздел 2.1) и пришли к МЕРР независимо. Во-вторых, в отличие от большинства изложенных выше работ (в том числе в частях 1 и 2), в которых используется наличие локального равновесия, здесь впервые рассматривается система с отсутствием локального равновесия (вблизи границы).

В заключение этого раздела сделаем несколько замечаний.

1. При наблюдении дендритного роста кристалла хорошо прослеживаются два этапа (см., например [146, 147]). Вначале возникает стремительно растущая ветвь, от которой в разные стороны, практически через равные промежутки под одним углом возникают вторичные ветви. Такое кристаллическое “дерево” вырастает достаточно быстро (порядка десятка секунд при рассмотрении кристаллизации NH_4Cl из водного раствора [147]). Когда дендритный кристалл окончательно сформировался и снял основное пересыщение/переохлаждение в среде, он начинает медленно модифицировать свою форму, минимизируя поверхность (для упомянутой выше системы это происходит в течение нескольких часов [147]). В результате кристалл превращается в поверхность с минимальной площадью – шар или правильный многогранник. Однако возможны случаи, когда вторая стадия практически отсутствует или крайне замедлена (очень большая вязкость, весь растворитель испаряется и т.п.), и в результате система остается в метастабильном состоянии. И первая, и вторая стадии происходят в сторону понижения термодинамического потенциала, характеризующего систему⁶² (согласно законам равновесной термодинамики), и с максимальной возможной скоростью (согласно МЕРР). Этот пример важен, поскольку еще раз наглядно показывает, что кристалл развивается так, чтобы *в данный момент и в данном локальном месте* происходила наибольшая возможная диссипация энергии. Кристалл не “заботят” последствия этого “поступка” с точки зрения возможности достижения глобального минимума в дальней перспективе. То, что от ветвей придется впоследствии “избавиться” (они будут помехой при достижении глобального минимума), является второстепенным фактором для растущего дендрита на первом этапе. Главное – это увеличение поверхности, чтобы быстрее снять неравновесность в данный момент.

⁶² Например, потенциал Гиббса, если рассматривать кристаллизацию в изотермоизобарических условиях.

2. В специальной литературе, посвященной росту кристаллов, можно найти утверждение, что кристалл при своем стационарном росте ограничен наиболее медленно растущими гранями [148]. Это является следствием так называемого выклинивания граней, когда наиболее быстро растущая грань благодаря своему росту вырождается и в результате остаются две соседние с ней – медленно растущие. Конечно, это не является опровержением МЕРР. Опровержением рассматриваемого принципа могло бы являться именно противоположное – развитие на начальном этапе роста кристалла лишь наиболее медленно растущих граней при наличии граней, способных к более быстрому росту.

3. Для численного расчета структур, получающихся при неравновесной кристаллизации, в последнее время широкое распространение получило так называемое фазово-полевое моделирование (см., например, [149, 150]). Бесконечно тонкая граница (гиббсовская) между кристаллом и жидкостью, традиционно используемая в классических моделях, заменяется здесь достаточно размытой границей (вандерваальсовой) с помощью введения вспомогательной переменной ϕ (параметра порядка или фазового поля), которая характеризует фазу. Параметр порядка изменяется непрерывно от 0 в твердом теле до 1 в жидкости в некоторой области пространства, которая и считается поверхностью раздела фаз. Записав уравнение для параметра порядка и численно его решив, удастся достаточно хорошо (качественно и количественно) описать изменение фазовой границы со временем при ячеистом и дендритном росте для различных систем (сплавов и т.д.) Одной из фундаментальных проблем при такого рода моделировании является строгое получение динамических уравнений для параметра порядка. Традиционно в качестве такого уравнения выбирается простейшее: $\partial\phi/\partial t = -\gamma\delta F/\delta\phi$ (где γ – положительная постоянная; F – функционал свободной энергии [149, 150]). Данное уравнение либо принимается без доказательства (как гипотеза, ведущая к достаточно правдоподобным результатам) (см., например, [150]), либо приводятся некоторые доводы, которые также бездоказательны (например, предположение о справедливости линейного закона: $\partial\phi/\partial t \sim \nabla^2\phi$ [149]). Динамическое уравнение для параметра порядка можно получить как прямое следствие МЕРР, варьируя выражение для производства энтропии по параметру порядка при заданных ограничениях.

4. Идеи и методы, первоначально развитые и примененные в теории роста кристаллов, используют и при изучении распространения трещин (например, фазово-полевые модели) [151, 152]. Это связано со схожестью многих проблем, стоящих при изучении развития как дендрита, так и трещины (в частности, предсказание неустойчивости вершины трещины, морфологии и т.д.). В этой связи в данной работе нельзя не упомянуть вариационный принцип, который был предложен Я. Фридманом и Е. Морозовым (1962) [153–155] для описания развития трещин в твердых телах⁶³. Принцип этот

⁶³ Интересно, что одним из побудительных мотивов возникновения данного принципа явилось то, что экстремальные принципы широко и успешно применяются в теории

формулируется следующим образом: трещина распространяется в направлении наибольшей величины разности между выделяющейся и поглощающейся энергией⁶⁴. Выделяющаяся энергия (энергия снабжения) расходуется прежде всего на образование трещины (на энергию поглощения) и только после образования элемента трещины избыток энергии может диссипировать в виде тепла. Поэтому, исходя из предлагаемого принципа, можно говорить о максимальной энергии диссипации, и связь его с МЕРР представляется очевидной. Как показали Фридман и Морозов, их принцип не противоречит ряду других известных теорий (в частности, теории Гриффита) и его следствия подтверждаются экспериментальными наблюдениями. Необходимо отметить, что в стремлении как-то дополнительно обосновать свой принцип авторы в последующем [154], к сожалению, стали дополнительно привлекать принцип Пригожина. Это не только являлось неверным в данном случае, но и привело к ненужной путанице и потере изначальной присутствующей физической ясности в их изложении.

Таким образом, как показано в этом параграфе, МЕРР широко используется при исследовании различных неравновесных процессов, происходящих в твердых телах. Стоит отметить, что если в гидродинамических приложениях (п. 3.1) этот принцип чаще используется при отборе того или иного режима переноса тепла либо массы, то в данном случае наиболее часто его применяют для выяснения морфологических и кинетических особенностей эволюции границы фаз.

3.3. МЕРР в задачах переноса электрического заряда, излучения и т.п.

Рассмотрим здесь ряд интересных приложений МЕРР к проблемам, при рассмотрении которых ранее редко обращались к расчетам производства энтропии.

П. Зупанович и другие (2004) [156] вывели закон Кирхгофа для электрической цепи, используя МЕРР, а не стандартный подход, применяемый в общем курсе физики. Кратко изложим его суть. Пусть имеется электрическая цепь. Выделим внутри цепи простые замкнутые контуры так, чтобы они уже не имели замкнутых петель внутри себя. Вводятся эквивалентные электродвижущие силы (ЭДС) и сопротивления. Эквивалентные ЭДС равны алгебраической сумме ЭДС в простом контуре, а эквивалентное сопротивление – это сумма сопротивлений в этой ветви. Обозначим контуры и соответствующие им токи одинарными индексами, тогда как двойной индекс

упругости и пластичности, а в теории разрушения этого пока не было сделано. Напомним, что Циглер (см. п. 1.2) также сформулировал свой принцип во многом под влиянием принципов существующих в теории пластичности.

⁶⁴ Выделяющаяся энергия, или энергия снабжения, поступает либо от нагружающей системы, либо от соседних с трещиной объемов. Поглощение энергии связано с образованием новых поверхностей, со структурными изменениями вблизи зоны разрушения и т.п.[153].

используется для эквивалентных ЭДС и эквивалентных сопротивлений. Различные индексы в двойном обозначении появляются в том случае, когда участок цепи является общим для двух контуров.

Математическая запись, включающая оба закона Кирхгофа, имеет вид

$$\sum_j E_{ij} = R_{ii}I_i + \sum_j R_{ij}(I_i - I_j), \quad (3.9)$$

где I_i – ток i – контура; R_{ij} и E_{ij} – сопротивления и ЭДС соответственно. Очевидно, что $R_{ij}=R_{ji}$ и $E_{ij}=-E_{ji}$.

Будем считать, что температура T постоянна, тогда для производства энтропии σ электрической цепи можно записать⁶⁵:

$$\sigma = \frac{1}{T} \frac{dQ}{dt}, \quad (3.10)$$

где dQ/dt – тепло, высвобождающееся в единицу времени.

Разложим производство энтропии в ряд Тейлора:

$$\sigma = cI^2 + O(I^4). \quad (3.11)$$

Свободный член в (3.11) отсутствует, так как производство энтропии в равновесном состоянии равно нулю, коэффициенты при нечетных степенях также исчезают, поскольку направление тока не может влиять на величину производства энтропии. Коэффициент c , больший нуля ($\sigma > 0$), можно положить равным R/T на основе закона Джоуля-Ленца и (3.10).

Соотношение (3.11) можно обобщить на случай рассматриваемой цепи, состоящей из многих контуров, в виде⁶⁶:

$$\frac{dQ}{dt} = \sum_i R_{ii}I_i^2 + \frac{1}{2} \sum_j R_{ij}(I_i - I_j)^2. \quad (3.12)$$

С другой стороны, энергия, выделенная всеми источниками (ЭДС) в единицу времени:

$$\frac{dW}{dt} = \sum_i E_{ii}I_i + \frac{1}{2} \sum_j E_{ij}(I_i - I_j). \quad (3.13)$$

Множитель $1/2$ в этих уравнениях появился для учета двойного подсчёта в случае смежных ветвей.

⁶⁵ См. ссылку 31.

⁶⁶ Далее мы будем работать с выделяющимся теплом в единицу времени вместо производства энтропии только из соображений удобства. В изотермическом случае поведение этих функций согласно (3.10) полностью подобно.

Согласно первому закону термодинамики:

$$\Psi \equiv \frac{dQ}{dt} - \frac{dW}{dt} = 0. \quad (3.14)$$

Далее будем считать, что электрический ток в системе устанавливается исходя из принципа максимума производства полной энтропии (в силу постоянства T максимум производства энтропии достигается в той же точке n -мерного пространства, в которой достигается максимум генерируемого тепла), при условии, что выполняется (3.14), т.е.⁶⁷

$$\max \left(\frac{dQ}{dt} + \lambda \Psi \right). \quad (3.15)$$

Как показано в работе [156], из выражения (3.15) прямо получается (3.9), и это состояние удовлетворяет именно максимуму, а не минимуму производства энтропии.

Таким образом, очевидно, что МЕРР оказывается полезным и в проблемах, когда приходится иметь дело со сложными сетями различного рода сопротивлений (электрических, диффузионных, гидродинамических и т.д.) и требуется найти связь между многочисленными потоками и силами при наличии сторонних сил. Не следует путать такие задачи с теми, где линейная связь потоков и сил постулируется и решается задача распределения заданного внешнего напряжения по сопротивлениям цепи в стационарных условиях. Последнюю задачу, по-видимому, можно решать с помощью теоремы Пригожина (см. п.1.1)⁶⁸.

Кратко рассмотрим другие работы.

П. Вюрфел и В. Руппел (1985) [159] рассмотрели стационарные процессы в теле, поглощающем падающее излучение с произвольным частотным распределением и испускающим либо тепловое, либо люминесцентное излучение. Целью работы было определение спектральной интенсивности излучения. В отличие от других исследователей этого вопроса, которые определяли степень преобразования падающего излучения в люминесцентное с помощью известных распределений спектральной интенсивности, данные авторы получили необходимую информацию из вариации производства энтропии по химическому потенциалу возбужденных электронов. Оказалось, что искомые свойства удовлетворяют максимуму производства энтропии. Было рассмотрено два важных случая: 1) при

⁶⁷ Нетрудно показать, что данная формулировка принципа легко сводится к формулировке, введенной Циглером (см. п. 1.2).

⁶⁸ Суровую критику полезности и справедливости принципа минимума производства энтропии Пригожина (в том числе к задачам о переносе заряда) можно найти в [2, 156–158].

отсутствии каких-либо ограничений на процесс излучения тело является тепловым излучателем, удовлетворяющим закону Планка. Химический потенциал испускаемого излучения оказывается равным нулю при любой частоте; 2) когда ограничения связаны только с числом поглощенных и испускаемых фотонов, то тело становится источником люминесцентного излучения с ненулевым химическим потенциалом, не зависящим от энергии фотонов. Данная работа является хорошим примером возможного применения модели Филюкова и Карпова (п. 2.3.1).

В работах [160,161] изучали эволюцию закрученного магнитного потока и других структур в плазме с помощью магнитогидродинамического моделирования. Из анализа полученных результатов авторы пришли к выводу, что при возникновении новой структуры производство энтропии аномально увеличивается и затем начинает уменьшаться после того, как новая структура создана. Результаты численных экспериментов по самоорганизации в плазме и на ряде других систем позволили авторам сформулировать в качестве рабочей гипотезы следующее: при структурных (неравновесных) переходах производство энтропии максимизируется. По их мнению, это достаточно универсальное утверждение, справедливое для открытых неравновесных систем. Эта работа существенно дополняет результаты, представленные п. 3.1, показывая полезность МЕРР также для анализа сложных магнитогидродинамических неустойчивостей в режиме развитого хаоса.

Ю. Иванченко (1996) [162] рассмотрел электродинамическое поведение периодической цепочки переходов Джозефсона. Для того чтобы определить значение параметра синхронизации (разницы фаз между соседними переходами), автор использовал МЕРР. МЕРР был введен исходя из формальной аналогии и, по мнению автора, этот принцип должен заменить в неравновесной ситуации принцип максимальности энтропии, который характеризует равновесное состояние.

3.4. Вариационные принципы в химии и биологии⁶⁹

3.4.1. Принципы Бергло и Шахпаронова

В химии на основе анализа большого числа эмпирических данных М. Бергло (1875) был установлен следующий принцип⁷⁰ [163–166]: «В системе, в которой может происходить несколько химических превращений без вмешательства посторонней энергии, реально происходит то превращение, которое освобождает наибольшее количество тепла». Здесь под посторонней энергией подразумевается теплота, электричество, свет и т.п.

⁶⁹ Естественно, что здесь речь пойдет лишь о принципах, тесно связанных с МЕРР.

⁷⁰ Его еще иногда называют принципом Бергло-Томсена.

Этот принцип в настоящее время часто критикуется с точки зрения того, что не теплота, а термодинамический потенциал (например, потенциал Гиббса) определяет направление химической реакции. Считается, что этот принцип полностью утратил свои позиции, являясь частным следствием второго закона термодинамики. Покажем, что такое мнение по большей части ошибочно.

Прежде всего приведем цитату из работы ученика и сотрудника Бертло – В.Ф. Лугинина [166]: второе начало не указывает, что реакция должна происходить с *максимальным* выделением тепла, т.е. “в случае возможности для данной реакции нескольких путей, которым всем соответствует выделение тепла, реакция непременно пойдет по пути, приводящему к наибольшему выделению его”⁷¹.

По нашему мнению, принцип Бертло можно рассматривать как одно из первых, пусть не совсем точных формулировок МЕРР, применительно к химическим реакциям. В этом он чем-то напоминает принцип Малкуса, рассмотренный в п. 3.1.1.

Для того чтобы понять связь между принципом Бертло и принципом максимума производства энтропии, рассмотрим произвольную химическую реакцию с химическим средством A , происходящую в изобарно-изотермических условиях (такие условия часто реализуются при химических процессах).

Используем известное из термодинамики [8] выражение для средства через потенциал Гиббса ($G=H-TS$):

$$A = -\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{P,T} = -\left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{P,T} + T\left(\frac{\partial S}{\partial \xi}\right)_{P,T}, \quad (3.16)$$

где H – энтальпия; ξ – степень полноты реакции.

В рассматриваемой системе изменение энтальпии на один акт реакции представляет собой тепловой эффект реакции $r_{P,T}$, поэтому (3.16) можно переписать как

$$A = r_{P,T} + T\left(\frac{\partial S}{\partial \xi}\right)_{P,T}. \quad (3.17)$$

Если пренебречь вторым слагаемым в (3.17), то производство энтропии ($\sigma = AJ$ [8]), обусловленное химической реакцией, запишется в виде

$$\sigma = AJ \cong r_{P,T}J, \quad (3.18)$$

⁷¹ Заметим существенное сходство этой интерпретации с рассмотренной в п. 3.2 (особенно у Р. Бене и К. Ту).

где J – скорость химической реакции, $J = \frac{v}{T}(1 - \exp(-A/RT))$; v – скорость прямой реакции [8]; $r_{p,T}J$ – выделившееся в результате тепло.

Как следует из (3.18), производство энтропии в рассмотренном приближении связано с тепловым эффектом реакции, и чем больше тепловой эффект реакции, тем больше производство энтропии. Таким образом, связь между МЕРР и формулировкой Бертелло очевидна.

Конечно, обращение $T(\partial S/\partial \xi)_{p,T}$ в нуль имеет место только при $T=0$, однако, как показывают опыты, часто такое допущение является достаточно точным даже при обычных (комнатных) температурах, особенно когда рассматриваются химические реакции между твердыми и жидкими телами [163]. Поэтому этот закон, выведенный из огромного числа опытных данных, можно рассматривать как своего рода подтверждение МЕРР для химических процессов.

Приведем еще один принцип, который сформулировал М. Шахпаронов в 1979 г. [167] (см. также [168, 169]), исходя из анализа экспериментальных данных о скоростях химических реакций, диффузии и т.д.: в макроскопической неравновесной системе самопроизвольно протекают лишь те процессы, которые при заданных внешних условиях приводят систему к термодинамическому равновесию наиболее быстро.

Это утверждение автор назвал принципом максимальной скорости необратимых процессов, и, по его мнению, оно претендует на роль нового принципа неравновесной термодинамики. На языке термодинамических потенциалов этот принцип записывается в виде $dG/dt \rightarrow \min$ (при $P, T = \text{const}$) или $dF/dt \rightarrow \min$ (при $V, T = \text{const}$). Покажем, что принцип Шахпаронова тождественен МЕРР.

Как известно, изменение энтропии системы равно разности производства энтропии и потока энтропии через границы системы (см. (1.3)). Для простоты рассмотрим лишь изобарно-изотермическую замкнутую систему, обменивающуюся с окружением только теплом. Тогда

$$\frac{dS}{dt} = \sigma + \frac{1}{T} \frac{dQ}{dt}. \quad (3.19)$$

Используя первый закон термодинамики (1.1) и считая, что работа δW равна PdV , преобразуем (3.19):

$$\frac{dS}{dt} = \sigma + \frac{1}{T} \left(\frac{dU}{dt} + P \frac{dV}{dt} \right) \quad \text{или}$$

$$\sigma = \frac{dS}{dt} - \frac{1}{T} \left(\frac{dU}{dt} + P \frac{dV}{dt} \right). \quad (3.20)$$

Скорость изменения потенциала Гиббса ($G=U-TS+PV$) при $P, T=\text{const}$ можно записать в виде

$$\frac{dG}{dt} = -T \frac{dS}{dt} + \frac{dU}{dt} + P \frac{dV}{dt}. \quad (3.21)$$

Тогда (3.20) переписывается:

$$\sigma = -\frac{1}{T} \frac{dG}{dt}. \quad (3.22)$$

Таким образом, в изобарно-изотермической системе производство энтропии с точностью до постоянного положительного множителя совпадает со скоростью изменения потенциала Гиббса и максимум производства энтропии соответствует минимуму скорости изменения потенциала Гиббса.

Подобным образом можно показать, что в изохорно-изотермической системе производство энтропии с точностью до постоянного множителя совпадает по величине и противоположно по знаку скорости изменения свободной энергии (F).

М. Шапаронов отмечает также [167] интересное следствие введенного принципа – экстремальность коэффициентов переноса⁷².

3.4.2. Законы развития биологических систем

В теоретической биологии принципы, сходные с МЕРР, появились также достаточно давно. Так, А. Лотка в 1922 г. высказал следующее предположение [170,171]: эволюция происходит в таком направлении, чтобы сделать общий поток энергии через систему максимальным среди всех систем, совместимых с существующими ограничениями. Можно также привести другую его формулировку: те виды, которые наилучшим образом (при прочих равных условиях) утилизируют порции потока доступной энергии для роста и существования, будут увеличивать распространение и численность, и, следовательно, это приведет к увеличению потока энергии через систему.

Поясним связь вышеприведенного утверждения с МЕРР. Пусть имеются две биологические системы, которым доступен один и тот же вид энергии (например, солнечной). Будем считать, что первая система не поглощает доступную ей энергию (например, полностью ее отражает), а вторая способна часть ее Q поглотить. Для поддержания жизнедеятельности, роста, развития и размножения из этой энергии будет использована только часть: $Q - Q_{diss}$ (здесь Q_{diss} – энергия диссипации, выделившаяся в виде тепла при преобразовании Q в полезную энергию). Поскольку для первой системы поток через границу вообще отсутствует, то биологическая эволюция согласно А. Лотка будет

⁷² Этот вывод перекликается с выводами, приведенными в п. 2.1.

происходить в сторону систем (биологических видов, сообществ и т.д.) второго типа. Число их (благодаря $Q - Q_{diss}$) будет возрастать, и это неминуемо приведет к последующему увеличению потока энергии через систему с течением времени (наблюдается своего рода положительная обратная связь). Естественно предположить, что на первом этапе, когда доступной энергии имеется в избытке, развитие будет происходить в сторону увеличения числа особей того или иного вида, причем те особи, которые будут способны поглотить большую часть доступной энергии (увеличить Q), опять окажутся в преимуществе. Очевидно, что это будет приводить к увеличению Q_{diss} ⁷³, а значит, и производства энтропии. Таким образом, до тех пор, пока запасы доступной энергии не истощатся, эволюция происходит по пути максимизации производства энтропии.

Как только вся доступная энергия будет использована, относительно быстрые (скачкообразные) эволюционные изменения сменятся относительно медленными процессами оптимизации возникших структур. Целью этих процессов будет снижение потерь при преобразовании Q в полезную энергию⁷⁴. Соответственно будет происходить минимизация Q_{diss} , а значит, и производства энтропии. Поток через систему при этом будет снова возрастать ($Q - Q_{diss}$), и принцип Лотки оказывается по-прежнему справедливым. Нельзя сказать, что и МЕРР при этих эволюционных процессах будет нарушаться. Просто в данном случае на первое место выступит его частный случай – принцип минимума производства энтропии Пригожина (подробно этот вопрос был рассмотрен ранее в п. 1.2.6).

В последующем идеи, подобные идеям А. Лотки, неоднократно высказывались другими исследователями либо независимо, либо в развитие его идей. В частности, известны: принцип максимальной общей скорости биохимической реакции⁷⁵ [172], принцип максимального суммарного дыхания⁷⁶ [173]. Развитие и применение идей Лотки можно найти, например, в работах Г. Одума (1976)⁷⁷ [174] либо в введенном Р. Улановицем (1986) [175] так называемом принципе оптимального преобладания. Обзор многих подобных принципов можно найти в работах [175–178].

Широкое использование производства энтропии, а не энергии при формулировке критериев развития началось после работы И. Пригожина и Д. Виам (1946) [8, 179, 180]. В этой работе они предположили, что соотношения

⁷³ Увеличение преобразования доступной энергии Q в полезную работу согласно второму началу термодинамики неминуемо приведет к увеличению выделяющегося тепла.

⁷⁴ Происходящее здесь во многом напоминает развитие дендритного кристалла, описанное в п. 3.2 (см. замечание 1).

⁷⁵ При стационарном течении общая скорость реакции должна быть максимальной при ограничении на скорость элементарных реакций и заданной константе равновесия реакции.

⁷⁶ Развитие экосистемы происходит так, чтобы как можно раньше достичь конфигурации, при которой дыхание максимально. Поскольку кислород ответственен за тепловыделение организма, то связь с принципом Лотка и МЕРР очевидна.

⁷⁷ В этой работе принцип Лотка, по существу, был возведен в ранг основного (третьего) закона развития систем наряду с двумя другими известными законами термодинамики и проиллюстрирован как для развивающихся биологических, так и для экономических систем.

термодинамики линейных необратимых процессов и, в частности, принцип минимума производства энтропии (см. подробнее главу 1) применимы для описания процессов развития и роста организмов. При этом также было предложено оценивать производство энтропии по тепловыделению, которое в свою очередь связано с интенсивностью потребления кислорода. Обсуждение данного принципа для биологических систем и результаты многочисленных измерений можно найти в работах А. Зотина [180–183] (их критический обзор имеется в работе [86]). Основной вывод этих работ: в ходе онтогенеза действительно происходит уменьшение теплопродукции на отдельных этапах (если исключить ранние стадии развития), однако в ходе биологической эволюции (филогенеза) и развития цивилизации наблюдается резкое увеличение теплопродукции. Исследования Зотина являются хорошей иллюстрацией и развитием принципа Лотка, поэтому кратко приведем некоторые интересные результаты. Так, согласно Зотину, при увеличении энергетического обмена неизбежно будет повышаться температура тела, что может привести к денатурации белка. Природа преодолевает это, вначале с помощью возникновения у животных терморегуляции, а затем появлением человека. Человек стал использовать источники энергии не только внутри организма, но и вне – горючие материалы, огонь, а в последнее время – и атомную энергию (т.е. наблюдается постоянное увеличение Q). Таким образом, появление человека и развитие цивилизации можно рассматривать как следствие принципа Лотка и МЕРР. Если бы человек не появился в ходе эволюции, рано или поздно какой-то другой вид занял бы его место. Развитие цивилизации сопровождается экспоненциальным увеличением производства энергии [184], и это неминуемо должно привести к экологической катастрофе на Земле. Поскольку увеличение потребления энергии невозможно остановить (это объективно существующий закон природы), то для выживания человечество вынуждено будет перенести энергопроизводства и энергопотребления в космос [182, 183].

Не только эволюция биологических существ является следствием МЕРР, но и их появление. Как показал в своей работе Р. Улановиц (1986) [185], живые существа приводят к приросту скорости производства энтропии по сравнению с тем, что было бы в их отсутствие. Автором выдвигается несколько аргументов в подтверждение этой гипотезы, в частности на основе сравнения спектров электромагнитных потоков, падающих на Землю и испускаемых поверхностью Земли.

К обсуждаемым здесь идеям независимо, хотя и несколько позже, пришел Р. Свенсон (1991–1997) [186, 187]. Несмотря на то, что его доводы нельзя считать строгими, они достаточно интересны, и поэтому приведем их. Он считал, что для описания развития экосистем законы термодинамики необходимо дополнить некоторыми утверждениями. Их два: 1) мир развивается так, чтобы прийти к конечному состоянию, по возможности, максимально быстро; 2) возникновение упорядоченных подсистем более эффективно для реализации первого. В доказательство Свенсон привел, по сути, только два примера: эффект Бенара и изменение температуры в доме. Эффект Бенара

рассматривается как один из примеров, при котором происходит структурообразование в слое жидкости, подогреваемом снизу, и, как известно, резко увеличивается теплопередача. Следствием последнего, если рассматривать установившийся, стационарный режим, является резкое увеличение производства энтропии и потока энтропии из системы. Соответственно при структурообразовании в среде, окружающей систему, увеличение энтропии будет значительно больше. Далее Свенсон рассматривает в качестве примера изменение температуры зимой в доме. Если все двери и окна закрыты, то выравнивание уличной и комнатной температур происходит с помощью теплопроводности, т.е. достаточно медленно. Если же открыть дверь или окно, то появится новая возможность выравнивания температуры – конвективный перенос. Этот механизм более быстро приведет систему дома к тепловому равновесию, и, как известно из эксперимента, система «ухватывается» за эту возможность. Это, по Свенсону, и является доводом в пользу того, что скорость движения системы к конечному состоянию максимально возможная. Опираясь на два сформулированных утверждения, Свенсон делает следующий вывод [186, 187]: окружающий нас мир производит порядок (организуются более упорядоченные подсистемы, в том числе и человек), как только получит шанс, потому что порядок производит энтропию быстрее. Таким образом, Свенсон приходит к утверждениям, сходным с вышеприведенными, и при этом нельзя не восхититься его интуиции.

Работы, обсужденные выше, а также исследования Г. Палтриджа (см. п. 3.1.1) оказали значительное влияние на использование МЕРР при решении биологических и экологических проблем. Так, А. Клейдон (2004) [188] применил МЕРР для исследования роли биоты в обмене углекислого газа и распределении энергии у земной поверхности. Согласно Клейдону, биота добавляет степени свободы для рассматриваемых процессов и благодаря этому можно ожидать эволюцию системы к состоянию с максимальным производством энтропии. Показано, что это ведет к практически гомеостатическому поведению земного климата на больших временных отрезках (ранее это приходилось постулировать в подобных экологических моделях). В другой работе [189] моделируется процесс стационарного фотосинтеза бактерии как циклическая химическая реакция (нелинейное соотношение потоков и сил предполагается), и авторы приходят к выводу, что фотосинтетические протонные насосы работают вблизи состояния с максимальным производством энтропии. Другие примеры использования МЕРР в биологии можно найти в работах [190, 191].

Заключение

Сформулируем основные выводы, следующие из работы.

1. МЕРР является естественным обобщением второго начала термодинамики на неравновесные процессы. Его термодинамическая формулировка восходит к работам Л. Онзагера и Г. Циглера, а микроскопическая – к работам Д. Энскога и М. Колера. По-видимому, этот принцип имеет происхождение, связанное с максимизацией числа возможных траекторий неравновесной системы в фазовом пространстве.

2. МЕРР подтверждается при исследовании различных систем физического, химического или биологического происхождения, при различном масштабе наблюдения (и микроскопическом, и макроскопическом). В случае слабо неравновесных систем принцип имеет достаточно надежный теоретический фундамент.

3. МЕРР и принцип минимума производства энтропии не противоречат друг другу. Второй является следствием первого.

4. МЕРР благодаря своей простоте и физической очевидности используют многие ученые, причем при этом они руководствуются только своей интуицией и часто оказываются не знакомыми с общим формализмом, позволяющим обосновать справедливость МЕРР.

5. При изучении эволюции (особенно с неравновесными фазовыми переходами) или релаксации неравновесной макроскопической/микроскопической системы исследователь часто не в состоянии описать происходящее во времени достаточно подробно и строго из первых принципов и вынужденно огрубляет и усредняет процесс. В результате система уравнений, описывающих процесс, может оказаться незамкнутой. Для получения как раз недостающей информации и выбора режима развития используют МЕРР, что иллюстрируется многочисленными примерами, приведенными в работе.

6. Наиболее корректно с физической точки зрения использовать этот принцип в дифференциальной форме. Выбор максимального производства энтропии необходимо проводить между различными возможными значениями для некоторого элемента объема системы и заданного малого интервала времени. Различные интегральные формулировки, по-видимому, не всегда могут привести к правильному ответу.

7. МЕРР определяет только наиболее вероятное состояние процесса. Система может выбрать траекторию развития с меньшим производством энтропии, однако оно будет метастабильным.

Кратко перечислим также некоторые, по мнению авторов, важные направления развития описанных здесь идей и стоящие проблемы.

1. Особенно перспективным является использование МЕРР в биологии (в теории эволюции, экологии и т.д.) и астрофизике (вопросы

возникновения вселенной, эволюции галактик и т.п.)⁷⁸, а также в областях, где этот принцип не использовался ранее – ядерной физике и физике элементарных частиц.

2. В ряде работ [77, 192, 193] обращается внимание на тесную связь МЕРР с такими часто встречающимися проявлениями неравновесного развития системы, как самоорганизованная критичность, дендритный/фрактальный рост, сигмовидные кинетические кривые роста, а также законами релаксации (экспоненциальный, Кольрауша). Развитие этих идей представляется очень перспективным как с точки зрения обоснования принципа, так и для лучшего понимания законов эволюции систем вдали от равновесия.

3. Насколько важен излагаемый принцип с точки зрения общего аппарата неравновесной статистической физики? Дополняет он или избыточен для существующих основ этой теории (например, использующих в качестве базы максимум информационной энтропии, максимизацию числа возможных траекторий неравновесной системы)? Можно ли с помощью него вывести основные используемые в настоящее время кинетические уравнения (в том числе и при отсутствии локального равновесия либо для систем с памятью) и насколько просто и логически непротиворечиво это можно будет сделать⁷⁹? Ответы на эти вопросы помогут прийти к окончательному выводу о том, насколько универсален и фундаментален МЕРР.

4. Этот принцип связывает две величины, которые в настоящее время являются краеугольным камнем современной науки: энтропия-информация и время. Случайно ли это, и каково в этом случае происхождение принципа?

Этим последним, самым интригующим вопросом мы закончим нашу книгу.

⁷⁸ Конечно же, и развитие других указанных в части 3 приложений МЕРР является интересным и целесообразным. Выделение здесь лишь некоторых направлений связано исключительно с субъективным мнением авторов.

⁷⁹ Пока имеются лишь первые шаги в этом направлении. Так, в работе [110] было получено при помощи МЕРР обобщенное релаксационное уравнение типа Фоккера-Планка. Интересной является работа [194], где выведено нелинейное обобщение нерелятивистской динамики Лиувилля-фон-Неймана при использовании максимума производства энтропии и законов сохранения энергии и вероятности.

Библиографический список

1. Циглер Г. Экстремальные принципы термодинамики необратимых процессов и механика сплошной среды / Г. Циглер. М.: Мир, 1966. 134 с.
2. Jaynes E.T. // *Ann. Rev. Phys. Chem.* 1980. V. 31. P. 579.
3. Sawada Y. // *Prog. Theor. Phys.* 1981. V. 66(1). P. 68.
4. Prigogine I. // *Science.* 1978. V. 201(4358). P. 777.
5. Пригожин И. Современная термодинамика / И. Пригожин, Д. Кондепуди. М.: Мир, 2002. 462 с.
6. Базаров И.П. Термодинамика: учебник для вузов / И.П. Базаров. М.: Высш. шк., 1991. 376 с.
7. Де Гроот С. Неравновесная термодинамика / С. Де Грот, П. Мазур. М.: Мир, 1964. 456 с.
8. Пригожин И. Введение в термодинамику неравновесных процессов / И. Пригожин. М.: Изд-во иностр. лит., 1960. 127 с.
9. Дьярмати И. Неравновесная термодинамика: Теория поля и вариационные принципы / И. Дьярмати. М.: Мир, 1974. 304 с.
10. Журавлев В.А. Термодинамика необратимых процессов в задачах и решениях / В.А. Журавлев. Ижевск: Изд. дом «Удмуртский университет», 1998. 151 с.
11. Бахарева И.Ф. Нелинейная неравновесная термодинамика / И.Ф. Бахарева. Саратов: СГУ, 1976. 140 с.
12. Циглер Г. // *Механика: сб.* М.: Изд-во иностр. лит., 1957. №5 (45). С. 71-88.
13. Ziegler H. *An Introduction to Thermomechanics* / H. Ziegler. North-Holland. Amsterdam, 1983. P. 360.
14. Ziegler H. J. // *Appl. Math. Phys. (ZAMP).* 1983. V. 34. P. 832.
15. Ziegler H., Wehrli C. // *J. Non-Equilib. Thermodyn.* 1987. V. 12(3). P. 229.
16. Работнов Ю.Н. Механика деформируемого твердого тела / Ю.Н. Работнов. М.: Наука, 1988. 712 с.
17. Ивлев Д. Д. Теория идеальной пластичности / Д. Д. Ивлев. М.: Наука, 1966. 250 с.
18. Корн Г. Справочник по математике / Г. Корн, Т. Корн. М.: Наука, 1978. 831 с.
19. Батай Ж. Термодинамика и кинетика биологических процессов / Ж. Батай, Д.Г.Б. Эделен, Дж. Кестин; под ред. А.И. Зотина. М.: Наука, 1980. С. 187-197.
20. Ozawa H., Ohmura A., Lorenz R.D., Pujol T. // *Rev. Geophys.* 2003. V. 41(4). P. 1018.
21. Shimizu H., Sawada Y. // *J. Chem. Phys.* 1983. V. 79(8). P. 3828.
22. Suzuki M., Sawada Y. // *Phys. Rev. A.* 1983. V. 27(1). P. 478.
23. Sawada Y. // *J. Stat. Phys.* 1984. V. 34(5/6). P. 1039.
24. Shimokawa S., Ozawa H. // *Q.J.R. Meteorol. Soc.* 2002. V. 128. P. 2115.
25. Гиршфельдер Дж. Молекулярная теория газов и жидкостей / Дж. Гиршфельдер, Ч. Кертисс, Р. Берд. М.: Изд-во иностр. лит., 1961. 930 с.

26. Ферцигер Дж. Математическая теория процессов переноса в газах / Дж. Ферцигер, Г. Капер. М.: Мир, 1976. 556 с.
27. Резибуа П. Классическая кинетическая теория газов / П. Резибуа, М. Де Ленер. М.: Мир, 1980. 424 с.
28. Селезнев В.Д. Неравновесная статистическая термодинамика разреженных газов / В.Д. Селезнев, В.И. Токманцев. Алматы, 1996. 371 с.
29. Займан Дж. Электроны и фононы / Дж. Займан. М.: ИЛ, 1962. 488 с.
30. Ziman J.M. // Can. J. Phys. 1956. V. 34. P. 1256.
31. Kohler M. // Z. Physik. 1948. V. 124. P. 772.
32. Enskog D. Kinetische Theorie der Vorgänge in mässig verdünnten Gasen: dis. / D. Enskog. Uppsala, 1917.
33. Hellund E.J., Uehling E.A. // Phys. Rev. 1939. V. 56. P. 818.
34. Sondheimer E.H. // Proc. Roy. Soc. A. 1950. V. 203. P. 75.
35. Rayleigh L. The theory of sound / L. Rayleigh. London: MacMillan and Co. Ltd., 1896. V. 1, 2.
36. Jeans J.H. Electricity and magnetism / J.H. Jeans. Cambridge: Cambridge Univ. Press, 1920.
37. Wilson A.H. The theory of Metals / A.H. Wilson. Cambridge: Cambridge Univ. Press, 1958.
38. Драбл Дж. Теплопроводность полупроводников / Дж. Драбл, Г. Голдсמיד. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. 266 с.
39. Блатт Ф. Физика электронной проводимости в твердых телах / Ф. Блатт. М.: Мир, 1971. 200 с.
40. Sharipov F., Seleznev V.D. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1998. V. 27(3). P. 657.
41. Kikuchi R. // Phys. Rev. 1961. V. 124(6). P. 1682.
42. Blount E. I. // Phys. Rev. 1963. V. 131(5). P. 2354.
43. Зубарев Д.Н. Неравновесная статистическая термодинамика / Д.Н. Зубарев. М.: Наука, 1971. 415 с.
44. Зубарев Д.Н. // Итоги науки и техники. Сер. Современные проблемы математики / под ред. Гамкрелидзе. М.: ВИНТИ, 1980. Т. 15. С. 131.
45. Зубарев Д.Н. Статистическая механика неравновесных процессов / Д.Н. Зубарев, В.Г. Морозов, Г.Рёпке. М.: Физматлит, 2002. 432 с.
46. Рёпке Г. Неравновесная статистическая механика / Г. Рёпке. М.: Мир, 1990. 320 с.
47. Kubo R. Hashitsume N. Statistical Physics II. Nonquilibrium Statistical Mechanics / R. Kubo, M. Toda. New York: Springer-Verlag, 1985.
48. Onsager L. // Phys. Rev. 1931. V. 37. P. 405.
49. Onsager L. // Phys. Rev. 1931. V. 38. P. 2265.
50. Кубо Р. // Вопросы квантовой теории необратимых процессов: сб. статей. М.: ИЛ, 1961. С. 39-88.
51. Кубо Р. // Термодинамика необратимых процессов / под ред. Д.Н. Зубарева. М.: Изд. иностр. лит., 1962. С. 346-421.
52. Мартюшев Л.М. // Доклад на семинаре УГТУ-УПИ. Екатеринбург, 2000.
53. Woo H.-J. // Europhys. Lett. 2003. V. 64(5). P. 627.
54. Nakano H. // Prog. Theor. Phys. 1959. V. 22(3). P. 453.

55. Nakano H. // Prog. Theor. Phys. 1960. V. 23(1). P. 180.
56. Nakano H. // Prog. Theor. Phys. 1960. V. 23(3). P. 526.
57. Christoph V., Röpke G. // Phys. stat. sol. (b). 1985. V. 131. P. 11.
58. Филлюков А.А., Карпов В.Я. // ИФЖ. 1967. Т. 13, № 5. С. 624-630.
59. Филлюков А.А., Карпов В.Я. // ИФЖ. 1967. Т. 13, № 6. С. 798-804.
60. Филлюков А.А. // ИФЖ. 1968. Т. 14, № 5. С. 814-819.
61. Хинчин А.Я. // Успехи математических наук. 1953. Т. 8, № 3. С. 3-20.
62. Шеннон К. Работы по теории информации и кибернетике / К. Шеннон. М.: ИЛ, 1963. 400 с.
63. Jaynes E.T. // Phys. Rev. 1957. V. 106. P. 620; Jaynes E.T. // Phys. Rev. 1957. V. 108. P. 171.
64. Jaynes E.T. // Brandeis Lecture in Theoretical Physics. 1962. Vol. 3. P. 181.
65. Jaynes E.T. // Delaware Seminar in the Foundations of Physics, ed. by M. Bunge. Berlin: Springer-Verlag, 1967.
66. Jaynes E.T. // The Maximum Entropy Formalism, ed. by R.D. Levine and M. Tribus. Massachusetts: MIT: Cambridge, 1979.
67. Jaynes E.T. // Complex Systems – Operational Approach in Neurobiology, Physics, and Computers, ed. by H. Haken. Berlin: Springer-Verlag, 1985.
68. Elsasser W.M. // Phys. Rev. 1937. V. 52. P. 987.
69. Shannon C.E. The Mathematical Theory of Communication / C.E. Shannon, W. Weaver. Urbana: Illinois Press, 1949.
70. Трайбус М. Термостатика и термодинамика / М. Трайбус. М.: Энергия, 1970. 374 с.
71. Dougherty J.P. // Phil. Trans. R. Soc. Lond. A. 1994. V. 346. P. 259.
72. Лавенда Б. Статистическая физика. Вероятностный подход / Б. Лавенда. М.: Мир, 1999. 429 с.
73. Хакен Г. Информация и самоорганизация: Макроскопический подход к сложным системам / Г. Хакен. М.: Мир, 1991. 346 с.
74. Хакен Г. Синергетика / Г. Хакен. М.: Мир, 1980. 406 с.
75. Grandy W.T. // Phys. Report. 1980. V. 62 (3). P. 175.
76. Jones W. // J. Phys. A: Math. Gen. 1983. V. 16. P. 3629.
77. Dewar R. // J. Phys. A: Math. Gen. 2003. V. 36. P. 631.
78. Dewar R. // J. Phys. A: Math. Gen. 2005. V. 38. P. L371.
79. Wang Q.A. // cond-mat/0407515. 2004.
80. Wang Q.A. // cond-mat/0312329. 2004.
81. Paltridge G.W. // Quart.J.R.Met.Soc. 1975. V. 101. P. 475.
82. Paltridge G.W. // Quart.J.R.Met.Soc. 1978. V. 104. P. 927.
83. Paltridge G.W. // Nature. 1979. V. 279. P. 630.
84. Paltridge G.W. // Quart.J.R.Met.Soc. 1981. V. 107. P. 531.
85. Paltridge G.W. // Quart.J.R.Met.Soc. 2001. V. 127. P. 305.
86. Мартюшев Л.М. Развитие экосистем и современная термодинамика / Л.М. Мартюшев, Е.М. Сальникова. Москва; Ижевск: ИКИ, 2004. 80 с.
87. Ou H-W. // J. Climate. 2001. V. 14. P. 2976.
88. Kleidon A., Fraedrich K., Kunz T., Lunkeit F. // Geophys. Res. Lett. 2003. V. 30(23). P. 2223.

89. Malkus W.V.R. // Proc.R.Soc. A. 1954. V. 225. P.185.
90. Malkus W.V.R., Veronis G. // J. Fluid Mech. 1958. V. 4(3). P. 225.
91. Лоренц Э.Н. Природа и теория общей циркуляции атмосферы / Э.Н. Лоренц. Л.: Гидрометиздат, 1970. 260 с.
92. Woo H.-J. // Phys. Rev. E. 2002. V. 66. P. 066104.
93. Busse F.H. // J. Fluid Mech. 1967. V. 30(4). P. 625.
94. Busse F.H. // Rep. Prog. Phys. 1978. V. 41. P. 1929.
95. Koschmieder E.L. // Adv. Chem. Phys. 1974. V. 26. P. 177.
96. Гетлинг А.В. // УФН. 1991. Т. 161, № 9. С. 1-80.
97. Chen S-G., Wang Y-Q. // Chinese Phys. 1983. V. 3(3). P. 595.
98. Castillo V.M., Hoover W.G. // Phys. Rev. E. 1998. V. 58(6). P. 7350.
99. Голицын Г.С. // ДАН. 1997. Т. 356, № 3. С. 321-324.
100. Голицын Г.С. Исследования конвекции с геофизическими приложениями и аналогиями / Г.С. Голицын. Л.: Гидрометеиздат, 1973. 104 с.
101. Кузьмин Г.А. // Структурная турбулентность / под ред. М.А. Гольдштика. Новосибирск: Институт теплофизики, 1982. с.103.
102. Robert R., Sommeria J. // J. Fluid Mech. 1991. V. 229. P. 291.
103. R. Robert, J. Sommeria // Phys. Rev. Lett. 1992. V. 69(19). P. 2776.
104. R. Robert, J. Sommeria // J. Stat. Phys. 1997. V. 86(3/4). P. 481.
105. Chavanis P.-H., Sommeria J. // Phys. Rev. E. 2002. V. 65. P. 026302.
106. Kazantsev E., Sommeria J., Verron J. // J. Phys. Oceanogr. 1998. V. 28. P. 1017.
107. Polyakov I. // J. Phys. Oceanogr. 2001. V. 31. P. 2255.
108. Chavanis P.-H., Sommeria J., Robert R. // Astrophys. J. 1996. V. 471. P. 385.
109. Chavanis P.-H. // Phys. Rev. E. 1998. V. 58(2). P. R1199.
110. Chavanis P.-H. // Proceedings of the Conference on Multiscale Problems in Science and Technology, ed. by N. Antonic, C.J. van Duijn, W. Jager and A. Rikelic. Berlin: Springer, 2002. (astro-ph/0212205).
111. Chavanis P.-H. // Dynamics and Thermodynamics of Systems with Long Range Interactions, Lecture Notes in Physics. V. 602, ed. by T. Dauxois, S. Ruffo, E. Arimondo and M. Wilkens. Springer, 2002. (cond-mat/0212223).
112. Kirkaldy J.S. // Rep. Prog. Phys. 1992. V. 55. P. 723.
113. Kirkaldy J.S. // Metall. Trans. 1985. V. 16A. P. 1781.
114. Мартюшев Л.М., Селезнев В.Д., Кузнецова И.Е. // ЖЭТФ. 2000. Т. 118, вып. 1 (7). С. 149-162.
115. Zener C. // Trans. AIME. 1946. V. 167. P. 550.
116. Venugopalan D., Kirkaldy J.S. // Acta Metall. 1984. V. 32. P. 893.
117. Kirkaldy J.S. // Phys. Rev. B. 1984. V. 30(12). P. 6889.
118. Cahn J.W. // Acta Metall. 1959. V. 7. P. 18.
119. Темкин Д.Е. // ДАН СССР. 1960. Т. 132, №6. С. 1307-1310.
120. Bolling G.F., Tiller W.A. // J. Appl. Phys. 1961. V. 32(12). P. 2587.
121. Huang S.-C., Glicksman M.E. // Acta Metall. 1981. V. 29. P. 701.
122. Langer J.S., Müller-Krumbhaar H. // Acta Metall. 1978. V. 26. P. 1681.
123. Langer J.S. // Rev. Mod. Phys. 1980. V. 52. P. 1.
124. Тиллер У.А. // Физическое металловедение / под ред. Р. Канна. М.: Мир, 1968. Т. 2. С. 155.

125. Билони Х. // Физическое металловедение / под ред. Р. Канна, П. Хаазена. М.: Металлургия, 1987. Т. 2. С. 178.
126. Kessler D., Koplik J., Levine H. // *Adv. Phys.* 1988. V. 37. P. 255.
127. Brener E.A., Melnikov V.I. // *Adv. Phys.* 1991. V. 40. P. 53.
128. Аметов И.М. // *Инженерно-физический журнал.* 1999. Т. 72, № 1. С. 26-31.
129. Ben-Jacob E., Garik P., Mueller T., et al. // *Phys. Rev. A.* 1989. V. 38. P. 1370.
130. Ben-Jacob E., Garik P. // *Nature.* 1990. V. 343. P. 523.
131. Ben-Jacob E. // *Contemp. Phys.* 1993. V. 34. P. 247.
132. Wang Mu, Ming Nai-ben // *Phys.Rev. Lett.* 1993. V. 71. P. 113.
133. Hutter J.L., Bechhoefer J. // *Physica A.* 1997. V. 239. P. 103.
134. Hill A. // *Nature.* 1990. V. 348. P. 426.
135. Hill A. // *Nature.* 1991. V. 351. P. 529.
136. Мартюшев Л.М., Кузнецова И.Е., Селезнев В.Д. // *ЖЭТФ.* 2002. Т. 121, вып. 2. С. 363-371.
137. Martyushev L.M., Sal'nikova E.M. // *J. Phys.: Cond. Matter.* 2003. V. 15. P. 1137.
138. Шибков А.А., Головин Ю.И., Желтов М.А. и др. // *Кристаллография.* 2001. Т. 46, №3. С. 549-555.
139. Trivedy R., Shen Y., Liu S. // *Metall. Mater.Trans. A.* 2003. V. 34A. P. 395.
140. Bene R.W. // *J. Appl. Phys.* 1987. V. 61(5). P. 1826.
141. Tu K.N., Herd S.R., Gösele U. // *Phys. Rev. B.* 1991. V. 43. P. 1198.
142. Корниенко С.В., Гусак А.М. // *Металлофизика и новейшие технологии.* 1998. Т.20, № 4. С. 28-42.
143. Radchenko T.M. // *Металлофизика и новейшие технологии.* 1999. Т. 21, № 2. С. 8-11.
144. Ляшенко Ю.А. // *Письма в ЖТФ.* 2004. Т. 30, № 2. С. 54-61.
145. Ford I.J., Lee T-L. // *J. Phys. D. Appl. Phys.* 2001. V. 34. P. 413.
146. Флемингс М. Процессы затвердевания / М. Флемингс. М.: Мир, 1977. 400 с.
147. Клия М.О. // *Кристаллография.* 1956. Т. 5, № 1. С. 577-582.
148. Банн Ч. Кристаллы. Их роль в природе и науке / Ч. Банн. М.: Мир, 1970. 311 с.
149. Sekerka R.F. // *Advances in Crystal Growth Research*, ed. by K. Sato, Y. Furukawa and K. Nakajima. Elsevier, 2001.
150. Wheeler A.A., Ahmad N.A., Boettinger W.J., et. al. // *Adv. Space Res.* 1995. V. 16(7). P. 163.
151. Aranson I.S., Kalatsky V.A., Vinokur V.M. // *Phys. Rev. Lett.* 2000. V. 85(1). P. 118.
152. Karma A., Kessler D.A., Levine H. // *Phys. Rev. Lett.* 2001. V. 87(4). P. 045501.
153. Фридман Я.Б., Морозов Е.М. // *ДАН СССР.* 1962. Т. 144, № 2. С. 330-333.
154. Морозов Е.М., Полак Л.С., Фридман Я.Б. // *ДАН СССР.* 1964. Т. 156, № 3. С. 537-540.

155. Морозов Е.М., Фридман Я.Б. // Прочность и деформация материалов в неравновесных физических полях / под ред. Я.Б. Фридмана. М.: Атомиздат, 1968. Вып. 11. С. 216-253.
156. Županović P., Juretić D., Botrić S. // Phys. Rev. E. 2004. V. 70. P. 056108.
157. Клейн М. // Термодинамика необратимых процессов / под ред. Д.Н. Зубарева. М.: Изд-во иностр. лит., 1962. С. 213.
158. Landauer R. // J. Stat. Phys. 1975. V. 13(1). P. 1.
159. Würfel P., Ruppel W. // J. Phys. C: Solid Stat Phys. 1985. V. 18. P. 2987.
160. Hayashi T., Sato T., Complex. Simul. Group // Plasma Phys. Control. Fusion. 1999. V. 41. P. A229.
161. Sato T., Complex. Simul. Group // Prog. Theor. Phys. Suppl. 2000. V. 138. P. 657.
162. Ivanchenko Yu. M. // Phys. Rev. B. 1996. V. 54(18). P. 13247.
163. Шамбадаль П. Развитие и приложение понятия энтропии / П. Шамбадаль. М.: Наука, 1967. 278 с.
164. Мусабеков Ю.С. Марселен Бергло 1827-1907/ Ю.С. Мусабеков. М.: Наука, 231 с.
165. Матиньон К. // УФН. 1928. Т. VIII, вып.1. С. 1-12.
166. Лугинин В.Ф. Краткий курс термохимии / В.Ф. Лугинин. М. 1903. 117 с.
167. Шахпаронов М.И. // Жур.физ.химии. 1979. Т. LIII, №12. С. 3043-3046.
168. Шахпаронов М.И. // Жур.физ.химии. 1986. Т. LX, №2. С. 519-522.
169. Шахпаронов М.И. // Термодинамика необратимых процессов / под ред. А.И. Лопушанской. М.: Наука, 1987. С. 87-96.
170. Lotka A.J. // Proc. Nat. Acad. Sci. USA. 1922. V. 8. P. 147.
171. Lotka A.J. // Elements of Mathematical Biology. New York: Dover Publications Inc., 1956.
172. Wilhelm T., Hoffmann-Klipp E., Heinrich R. // Bull. Math. Biol. 1994. V. 56(1). P. 65.
173. Washida T. // Ecol. Modelling. 1995. V. 78. P. 173.
174. Одум Г. Энергетический базис человека и природы / Г. Одум, Э. Одум. М.: Мир, 1978. 380 с.
175. Ulanowicz R.E. // Growth and development: Ecosystems Phenomenology. New York: Springer, 1986.
176. Müller F. // Ecol. Modelling. 1997. V. 100. P. 135.
177. Фурсова П.В., Левич А.П., Алексеев В.Л. // Успехи совр. биологии. 2003. Т. 123, № 2. С. 115-137.
178. Ханин М. А., Дорфман Н.Л. // Термодинамика и кинетика биологических процессов / под ред. А.И. Зотина. М.: Наука, 1980. С. 247-265.
179. Prigogine I., Wiame J.M. // Experientia. 1946. V. 2(11). P. 451.
180. Зотин А.И. Феноменологическая теория развития, роста и старения организмов / А.И. Зотин, Р.С. Зотина. М.: Наука, 1993. 364 с.
181. Zotin A.A., Zotin A.I. // J. Non-Equilib. Thermodyn. 1996. V. 21(4). P. 307.
182. Зотин А.И. Направление, скорость и механизмы прогрессивной эволюции / А.И. Зотин, А.А. Зотин. М.: Наука, 1999. 320 с.

183. Zotin A.A., Lamprecht I., Zotin A.I. // *J. Non-Equilib. Thermodyn.* 2001. V. 26(2). P. 191.
184. Дэвинс Д. Энергия / Д. Дэвинс. М.: Энергоатомиздат, 1985. 360 с.
185. Ulanowicz R.E., Hannon B.M. // *Proc. R. Soc. Lond.* 1987. V. 232. P. 181.
186. Swenson R. // *Advances in Human Ecology.* 1997. V. 6. P. 1.
187. Swenson R. // in *The Encyclopedia of Comparative Psychology*, ed. by G. Greenberg and M. Haraway. New York: Garland, 1997.
188. Kleidon A. // *Climatic Change.* 2004. V. 66. P. 271.
189. Juretić D., Županović P. // *Comput. Biology and Chemistry.* 2003. V. 27. P. 541.
190. *Non-equilibrium Thermodynamics and the Production of Entropy in Life, Earth, and Beyond* / ed. by A. Kleidon, R.D. Lorenz. Heidelberg: Springer Verlag, 2004.
191. Pujol T. // *J. Theor. Biology.* 2002. V. 217. P. 53.
192. Kaufman J.H., Melroy O.R., Dimino G.M. // *Phys. Rev. A.* 1989. V. 39(3). P. 1420.
193. Martyushev L.M., Axelrod E.G. // *Письма в ЖЭТФ.* 2003. V. 78, No. 8. P. 948–951.
194. Gheorghiu-Svirschevski S. // *Phys. Rev. A.* 2001. V. 63. P. 022105.