Math-Net.Ru

Общероссийский математический портал

В. П. Маслов, В. Е. Назайкинский, Туннельный канонический оператор в термодинамике, *Функц. анализ и его прил.*, 2006, том 40, выпуск 3, 12–29

DOI: <https://doi.org/10.4213/faa740>

Использование Общероссийского математического портала Math-Net.Ru подразумевает, что вы прочитали и согласны с пользовательским соглашением

<http://www.mathnet.ru/rus/agreement>

Параметры загрузки:

IP: 54.198.55.26

26 апреля 2023 г., 16:53:44

Туннельный канонический оператор в термодинамике

© 2006. В. П. Маслов, В. Е. Назайкинский

§1. Введение

Давно известно о существовании параллелей между термодинамикой и классической механикой (см., например, [1]). Формулы метода термодинамических потенциалов (см., например, [10]), выражающие термодинамические переменные через производные термодинамического потенциала по двойственным «естественным» переменным, с точностью до обозначений тождественны формулам, выражающим в классической механике импульсы как производные производящей функции по координатам [5], а переход от одних наборов естественных переменных к другим (или, что то же самое, от одного термодинамического потенциала к другому) есть не что иное, как преобразование Лежандра. Термодинамические переменные разбиваются на пары сопряженных переменных (давление–объем, энтропия–температура, число частиц–химический потенциал), и множество равновесных состояний термодинамической системы представляет собой в пространстве термодинамических переменных *лагранжеево многообразие* (это понятие было введено одним из авторов [3]), задаваемое термодинамическими потенциалами как производящими функциями.

Лагранжеевы многообразия естественно возникают и в совсем другой задаче о квазиклассической асимптотике решений уравнения Шрёдингера. Квазиклассические решения доставляются в этой задаче квантованием лагранжеева многообразия, лежащего на энергетическом уровне классического гамильтониана, т. е. сопоставлением ему класса быстроосциллирующих при $\hbar \rightarrow 0$ функций, среди которых и находятся отвечающие данному уровню энергии квазиклассические решения. Квантование это задается каноническим оператором [3].

В статистической физике, как и в квантовой механике, имеется естественный малый параметр. Это $1/N$, где N — число частиц. В сочетании с тем фактом, что в термодинамике, которая представляет собой «классический предел» статистической физики при $N \rightarrow \infty$, имеются естественные лагранжеевы многообразия, это наводит на мысль, что и в этой ситуации квантование лагранжеева многообразия должно приводить к приближению по параметру, стремящемуся к нулю, на этот раз в статистической физике. Эта идея подтверждается известной формулой [1]

$$F(v, T) = \lim_{N \rightarrow \infty} (kT/N) \ln \Sigma$$

для удельной свободной энергии, где k — постоянная Больцмана, v — удельный объем, T — температура, а Σ — статистическая сумма. Из этой формулы получается, что при больших N

$$\Sigma \sim e^{-NF(v, T)/kT}. \quad (1)$$

Формула (1) стоит к общему квантованию лагранжева многообразия в термодинамике в таком же отношении, как ВКБ-приближение — к каноническому оператору.

Идея квантования термодинамического лагранжева многообразия была развита в работах [6], [7]. Отметим, что это квантование весьма сильно отличается от своего квантовомеханического аналога. Там речь идет о быстроосциллирующих функциях, в изучаемой же нами ситуации никаких осцилляций нет, а рассматриваются быстроубывающие функции, в простейшем случае — вида правой части соотношения (1). Поэтому вместо обычного канонического оператора рассматривается так называемый *туннельный* канонический оператор [4]. В квантовой механике, как известно, все переменные равноправны; волновая функция в координатном представлении унитарно эквивалентна волновой функции в импульсном представлении (эквивалентность задается преобразованием Фурье). В термодинамике каждая пара сопряженных переменных содержит экстенсивную переменную (т. е. такую, значение которой в данном состоянии пропорционально количеству вещества; примером могут служить объем, внутренняя энергия, энтропия и т. д.) и интенсивную переменную (значение которой не зависит от количества вещества, как, например, у температуры и давления). В [6] было предложено в качестве координат рассматривать интенсивные переменные, а в качестве импульсов — экстенсивные, причем интенсивные переменные играют выделенную роль: для квантования термодинамического лагранжева многообразия следует использовать туннельный оператор, значения которого являются функции именно от координат. Логарифм функции, задаваемой туннельным каноническим оператором на термодинамическом лагранжевом многообразии, был назван *статистическим потенциалом*, и основной постулат заключается в том, что туннельный канонический оператор задает асимптотику статистической суммы при больших N , так что статистический потенциал точнее описывает свойства термодинамической системы, чем термодинамические потенциалы.

Разумеется, в термодинамике наряду с феноменологической квазиклассикой, или геометрическим квантованием в духе Н. Бора, имеется и задача о квазиклассическом предельном переходе, т. е. о строгом *вычислении асимптотики статистической суммы при $N \rightarrow \infty$* . В модельных примерах иногда удается, записав выражение для статистической суммы в виде бесконечномерного интеграла по траекториям (см. Фейнман–Хибс [2], а также [8]), вычислить асимптотику этого интеграла в неособом случае при $N \rightarrow \infty$ методом Лапласа, что позволяет получить не только экспоненту, но и предэкспоненциальный множитель, а из последнего — и меру на лагранжевом многообразии. В общем же случае эта задача является значительно более сложной и далека от решения. В данной статье мы не будем на этом останавливаться.

Заметим, что представление с помощью туннельного канонического оператора сразу же приводит к правилу Максвелла равных площадей для фазовых переходов I рода. А именно, если термодинамическое лагранжево многообразие L в пространстве переменных (p, v) (давление–объем) при проекции на координатную ось p имеет несколько ветвей над данной точкой p_0 , локально диффеоморфно проектирующихся на окрестность точки p_0 , то статистический потенциал будет задаваться формулой

$$G(p, N) = kT \ln \left\{ \sum_j a_j(p) e^{-\frac{N}{kT} \mu_j(p)} \right\},$$

где сумма берется по всем ветвям j многообразия L над точкой p_0 . При $N \rightarrow \infty$ «выживает» лишь экспонента с наименьшим значением потенциала Гиббса $\mathcal{G} = N\mu(p)$. «Переход» с одной ветви на другую происходит при совпадении значений, а правило равных площадей получается из соотношения $d\mathcal{G} = V dp$.

При этом в отличие от классической термодинамики, где переход с одной ветви на другую происходит скачкообразно, статистический потенциал дает более плавный переход, с большими, но конечными производными. Далее, в окрестности тех точек, где касательная к лагранжеву многообразию вертикальна («тройная точка»)¹⁾, классическая феноменологическая термодинамика по существу неприменима (например, как отмечают Ландау и Лифшиц [1], вычисления на ее основе приводят формально к бесконечным флуктуациям, а при машинном счете алгоритмы становятся в этой точке неустойчивыми к вычислительным погрешностям). Замена в окрестности таких точек термодинамического потенциала статистическим потенциалом, получаемым из туннельного канонического оператора, устраняет расходимости, вызванные неприменимостью классических формул в этой точке, и позволяет вычислить истинные флуктуации²⁾. Фактически формулы туннельного канонического оператора в окрестности особенности проектирования сводятся к введению «контрфлуктуации»: лагранжево многообразие сдвигается на малое время σ вдоль фазового потока гамильтониана³⁾ $p^2/2$ (что устраняет особенность проектирования), а затем туннельное ВКБ-выражение на вновь полученном многообразии свертывается с фундаментальным решением уравнения теплопроводности за то же время σ .

В данной статье рассматривается следующий круг вопросов.

1. Пусть асимптотика статистической суммы задается туннельным каноническим оператором. Основным необходимым в приложениях объектом является не сама эта функция, а ее логарифм (статистический потенциал) и его производные. Поэтому мы изучаем, с какой точностью канонический оператор дает асимптотику этих производных.

2. Выражение для туннельного канонического оператора, отвечающего термодинамическому лагранжеву многообразию, в работе [6] имеет в неособой карте вид $\exp\{-NG/kT\}\varphi$, т.е. фазой экспоненты является не само действие G (потенциал Гиббса) на лагранжевом многообразии, а частное G/T от его деления на одну из координат, температуру⁴⁾. Хотя соответствующие формулы и дают правильный ответ, это наводит на мысль, что координаты на лагранжевом многообразии выбраны не вполне удачно. Чтобы перейти к «правильным» координатам, мы трактуем наше лагранжево многообразие как лежандрово, делаем в контактном фазовом пространстве контактную замену переменных и снова возвращаемся к лагранжевой трактовке. В результате энтропия (которая ранее была одной из фазовых переменных) становится термодинамическим потенциалом, а действием на новом лагранжевом многообразии оказывается преобразование Лежандра от энтропии, известное в термодинамике как *функция*

¹⁾ В данной статье мы не касаемся метастабильных состояний.

²⁾ Вопросу о флуктуациях будет посвящена другая работа.

³⁾ Здесь (q, p) — импульсы и координаты в фазовом пространстве; мы обозначаем их полужирными буквами, чтобы избежать путаницы с обозначением p для давления.

⁴⁾ Постоянная k , разумеется, несущественна для наших рассуждений, ибо большим параметром можно считать N/k .

Планка, которая задается формулой $H = G/T$. Переход от таких фазовых переменных к обычным можно трактовать как введение переменных действие–угол. Заметим, что новые «координаты» и «импульсы» не вполне обычны; так, в качестве координат (интенсивных переменных) выступают теперь функции $\beta = 1/T$ (обратная температура) и βp , где p — давление. В неравновесной термодинамике и статистической физике всегда говорят о возрастании энтропии или о принципе наивыгоднейшего энергетического состояния. Мы покажем, что это эквивалентные вещи. Эквивалентность распространяется и на минимум термодинамического потенциала Гиббса, но без касательного преобразования это на первый взгляд не согласуется с общим принципом возрастания энтропии.

3. В конструкцию туннельного канонического оператора входит мера на лагранжевом многообразии. В [6] вопрос о выборе меры не обсуждался (тем более, что в первом приближении в неособых картах она не влияет на статистический потенциал). Тем не менее вопрос о существовании на термодинамическом лагранжевом многообразии естественной меры представляет значительный интерес. В физике имеется естественный объект — так называемые *кинетические коэффициенты*, — который, как мы увидим, приводит к естественно определенной римановой метрике на лагранжевом многообразии. Если термодинамическую систему вывести из равновесия с окружающей средой, то она будет возвращаться по своему лагранжеву многообразию к состоянию равновесия вдоль траектории наискорейшего (относительно длины, задаваемой этой метрикой) возрастания совокупной энтропии. По метрике естественным образом определяется и мера. Эта мера, как и метрика, определена лишь с точностью до мультипликативной константы, которая не оказывает влияния на производные логарифма статистической суммы. Если кинетические коэффициенты в окрестности особых точек растут, то соответствующий вклад в статистический потенциал может быть существенным.

4. В заключение мы кратко обсуждаем вопрос о конструкции термодинамического лагранжева многообразия, отвечающего смеси веществ. При этом могут возникать лагранжевы многообразия с особенностями. Построение туннельного канонического оператора на таких многообразиях выходит за рамки данной работы.

§2. Туннельный канонический оператор

2.1. Лагранжево многообразие, действие и мера. Введем объекты, участвующие в определении туннельного канонического оператора. Пусть Λ — лагранжево многообразие в фазовом пространстве $\mathbb{R}_{q,p}^{2n}$, снабженном симплектической формой $\omega^2 = \sum_{i=1}^n dp_i \wedge dq_i$. Предполагается, что выполнено условие

$$\oint_{\gamma} p dq = 0 \quad \text{для произвольного замкнутого контура } \gamma \subset \Lambda$$

(это всегда так для многообразий, отвечающих термодинамике), так что форма $p dq$ на Λ имеет однозначную первообразную S (функцию *действия*), определенную (если Λ связно) с точностью до аддитивной константы, которую мы как-либо зафиксируем. Пусть $\pi: \Lambda \rightarrow \mathbb{R}_q^n$ — проекция многообразия Λ на координатное пространство $\mathbb{R}_q^n$. Будем предполагать, что проекция *собственная*, т. е. прообраз любого компактного множества компактен.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ 1. Точку $\alpha \in \Lambda$ назовем *равновесной*, если

$$S(\alpha) = \min_{\beta \in \pi^{-1}(\alpha)} S(\beta), \quad (2)$$

и *неравновесной* в противном случае.

Далее, пусть на Λ задана гладкая вещественная мера μ , т.е. нечетная форма объема. В локальной системе координат $(\alpha_1, \dots, \alpha_n)$ на Λ она имеет вид $\mu = \mu_\alpha |d\alpha_1 \cdots d\alpha_n|$, а при заменах координат плотность меры умножается на модуль якобиана:

$$\mu_\alpha = \mu_\beta \left| \det \frac{\partial(\beta_1, \dots, \beta_n)}{\partial(\alpha_1, \dots, \alpha_n)} \right|.$$

2.2. Локальное определение туннельного оператора.

2.2.1. *Туннельный оператор вблизи неособой точки.* Точка $\alpha_0 \in \Lambda$ называется *неособой*, если проекция π является диффеоморфизмом в ее достаточно малой окрестности U .

ОПРЕДЕЛЕНИЕ 2. Туннельный канонический оператор в окрестности U неособой точки α_0 задается формулой

$$[K_0\varphi](x) = \{e^{-\lambda S(\alpha)} \varphi(\alpha) \sqrt{\mu_q(\alpha)}\} \Big|_{\pi(\alpha)=x}, \quad \varphi \in C_0^\infty(U). \quad (3)$$

Здесь $\lambda \rightarrow +\infty$ — большой параметр (в термодинамике в качестве этого параметра выступает $\lambda = N/k$), а μ_q — плотность меры μ в координатах $(q_1, \dots, q_n)$.

2.2.2. *Туннельный оператор вблизи особой точки.* Пусть $\alpha_0 \in \Lambda$ — особая точка (дифференциал $d\pi$ вырождается в α_0). Сделаем каноническую замену переменных так, чтобы точка α_0 стала неособой, определим туннельный оператор в новых координатах формулой (3) и вернемся к старым координатам, применив к полученному выражению «проквантованное» обратное каноническое преобразование. Дадим теперь строгое определение. Для этого рассмотрим гамильтониан

$$H_\sigma = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^n \sigma_j p_j^2, \quad \text{где } \sigma = (\sigma_1, \dots, \sigma_n), \quad \sigma_j \geq 0 \text{ — константы}, \quad (4)$$

и зададим каноническое преобразование g_σ как сдвиг на время -1 вдоль траекторий соответствующей системы Гамильтона

$$\dot{q}_j = \sigma_j p_j, \quad \dot{p}_j = 0, \quad j = 1, \dots, n, \quad (5)$$

так что $g_\sigma(q, p) = (q - \sigma p, p)$.

ПРЕДЛОЖЕНИЕ 3. Множество точек σ , для которых α_0 — неособая точка лагранжева многообразия $g_\sigma(\Lambda)$, непусто, открыто и содержит сколь угодно малые по норме векторы σ из положительного октанта.

ДОКАЗАТЕЛЬСТВО. Рассмотрим максимальный линейно независимый набор дифференциалов переменных q_j в точке α_0 ; без ограничения общности можно считать, что это $dq_1, \dots, dq_k$. Тогда в силу лагранжевости независимы дифференциалы $dq_1, \dots, dq_k, dp_{k+1}, \dots, dp_n$, а значит (так как набор $dq_1, \dots, dq_k$ максимален), и дифференциалы $dq_1, \dots, dq_k, d(q_{k+1} - \sigma_{k+1} p_{k+1}), \dots, d(q_n - \sigma_n p_n)$ при любых $\sigma_{k+1}, \dots, \sigma_n > 0$. $\square$

Действие на многообразии $\Lambda_\sigma = g_\sigma(\Lambda)$ (σ -действие) зададим формулой

$$S_\sigma(\alpha) = S(\alpha) - \frac{1}{2} \sum_{j=1}^n \sigma_j p_j^2, \quad (6)$$

а меру — формулой $\mu_\sigma = (g_\sigma^{-1})^*(\mu)$.

Зафиксируем такое σ , что точка α_0 — неособая точка многообразия Λ_σ ; тогда «неособый» туннельный оператор $\tilde{K}_\sigma$ на Λ_σ корректно определен в малой окрестности U точки α_0 .

ОПРЕДЕЛЕНИЕ 4. Туннельный оператор на Λ в окрестности U особой точки α_0 задается формулой

$$K_\sigma \varphi = e^{\lambda \hat{H}_\sigma} (\tilde{K}_\sigma \varphi), \quad \varphi \in C_0^\infty(U), \quad (7)$$

где проквантованный гамильтониан $\hat{H}_\sigma$ задается формулой

$$\hat{H}_\sigma = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^n \sigma_j \left(-\lambda^{-1} \frac{\partial}{\partial x_j} \right)^2. \quad (8)$$

Заметим, что экспонента $e^{\lambda \hat{H}_\sigma}$ в (7) корректно определена (как решение уравнения теплопроводности) и представляет собой интегральный оператор с ядром

$$G_\sigma(x, y) = \prod_{j=1}^n \sigma_j^{-1} \left(\frac{\lambda}{2\pi} \right)^n \exp \left\{ -\lambda \sum_{j=1}^n \frac{(x_j - y_j)^2}{2\sigma_j} \right\}. \quad (9)$$

(Здесь и далее для краткости мы проводим все рассуждения и выписываем формулы только для случая, когда все σ_j положительны. Общий случай отличается лишь более громоздкими обозначениями.)

2.2.3. σ -преобразование. Отметим, что если обе функции действия S и S_σ в некоторой области лагранжева многообразия можно выразить через соответствующие неособые координаты $x = \mathbf{q}$ и $\tilde{x} = \mathbf{q} - \sigma \mathbf{p}$, то они связаны аналогом преобразования Лежандра. Пусть $S(x)$, $x \in \mathbb{R}^n$, — гладкая вещественная функция с ограниченными производными, а σ — вектор с компонентами $\sigma_j > 0$, $j = 1, \dots, n$.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ 5. σ -преобразованием функции $S(x)$ назовем функцию

$$S_\sigma(y) = \max_x \left\{ S(x) - \frac{(x - y)^2}{2\sigma} \right\}, \quad \text{где} \quad \frac{(x - y)^2}{2\sigma} \stackrel{\text{def}}{=} \sum_{j=1}^n \frac{(x_j - y_j)^2}{2\sigma_j}. \quad (10)$$

ТЕОРЕМА 6. При достаточно малых $\sigma_1, \dots, \sigma_n > 0$ σ -преобразование функции $S(x)$ представляет собой гладкую функцию от y , а функция $S(x)$ может быть восстановлена по $S_\sigma(y)$ с помощью обратного σ -преобразования

$$S(x) = \min_y \left\{ S_\sigma(y) + \frac{(x - y)^2}{2\sigma} \right\}. \quad (11)$$

ДОКАЗАТЕЛЬСТВО. Можно представить σ -преобразование как композицию

$$S(x) \mapsto F(x) = S(x) - \frac{x^2}{2\sigma} \xrightarrow[\text{Лежандра}]{\text{преобразование}} \tilde{F}(y) \mapsto S_\sigma(y) = \tilde{F}(y) - \frac{y^2}{2\sigma} \quad (12)$$

трех преобразований, где преобразование Лежандра задается формулой

$$\tilde{F}(y) = \max_x \{F(x) + xy/\sigma\}. \quad (13)$$

При малых $\sigma_1, \dots, \sigma_n > 0$ функция $F(x) = S(x) - x^2/2\sigma$ имеет отрицательно определенный гессиан $\partial^2 F(x)/\partial x^2$, т. е. строго вогнута. Тогда ее преобразование Лежандра выпукло и бесконечно гладко, и обратное преобразование Лежандра

$$F(x) = \min_y \{\tilde{F}(y) - xy/\sigma\} \quad (14)$$

приводит к исходной функции $F(x)$. Теорема доказана с учетом того факта, что обратное σ -преобразование также может быть разложено в композицию

$$S_\sigma(y) \mapsto \tilde{F}(y) = S_\sigma(y) + \frac{y^2}{2\sigma} \xrightarrow[\text{преобразование Лежандра}]{\text{обратное преобразование}} F(x) \mapsto S(x) = F(x) + \frac{x^2}{2\sigma}. \quad (15)$$

□

2.3. Глобальное определение туннельного оператора. Теперь из введенных выше «локальных» определений мы составим глобальное. Пусть $\Gamma \subset \Lambda$ — множество равновесных точек (оно замкнуто в силу собственности проекции π). Рассмотрим локально конечное покрытие множества Γ открытыми множествами $U_j \subset \Lambda$, каждому из которых сопоставлен набор $\sigma(j) \in \mathbb{R}_+^n$, такой, что туннельный оператор $K_{\sigma(j)}$ определен в окрестности U_j . Далее, пусть $\{e_j\}$ — разбиение единицы на Γ , подчиненное покрытию U_j , а $\{\psi_j\}$ — локально конечная система срезающих функций на $\mathbb{R}^n$, такая, что $\psi_j(x) \equiv 1$ в некоторой окрестности множества $\pi(U_j \cap \Gamma)$.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ 7. Туннельный канонический оператор K на пространстве $C^\infty(\Lambda \times [0, 1]_h)$ функций $\varphi(\alpha, h)$, гладко зависящих от точки $\alpha \in \Lambda$ и параметра $h \in [0, 1]$, задается формулой

$$[K\varphi](x, \lambda) = \sum_j \psi_j(x) K_{\sigma(j)}(e_j(\alpha) \varphi(\alpha, \lambda^{-1})), \quad (16)$$

где локальные операторы K_σ имеют вид (3) при $\sigma = 0$ (т. е. в неособом случае) и (7) при $\sigma \neq 0$ (т. е. в окрестностях особых точек).

Заметим, что сумма (16) локально конечна. Обозначим через R множество функций, представимых при достаточно больших λ в виде (16) для какого-либо $\varphi \in C^\infty(\Lambda \times [0, 1]_h)$ при каком-либо выборе покрытий, наборов $\sigma(j)$, разбиения единицы и срезающих функций.

ТЕОРЕМА 8 [4]. Если K и K° — два туннельных оператора, определенных с помощью разных покрытий, наборов $\sigma(j)$, разбиений единицы и систем срезающих функций, удовлетворяющих описанным выше условиям, то

$$K\varphi - K^\circ\varphi \in \lambda^{-1}R \quad \text{для любого } \varphi \in C^\infty(\Lambda \times [0, 1]_h).$$

ДОКАЗАТЕЛЬСТВО. Достаточно проверить, что если локальные туннельные операторы K_σ и $K_{\tilde{\sigma}}$ определены в области U и $\tilde{\sigma} \leq \sigma$ (покомпонентно), то

$$K_\sigma\varphi = K_{\tilde{\sigma}}(\varphi + \lambda^{-1}\varphi_1)$$

для любой функции $\varphi \in C_0^\infty(U)$, где φ_1 гладко зависит от малого параметра λ^{-1} вплоть до нуля. При $\tilde{\sigma} = 0$ это следует из метода Лапласа (нужные соотношения для стационарной точки выводятся из того факта, что действия S и S_σ получаются друг из друга σ -преобразованием). Случай же $\tilde{\sigma} \neq 0$ легко сводится к предыдущему с помощью цепочки равенств

$$K_\sigma \varphi = e^{\lambda \tilde{H}_\sigma} (\tilde{K}_\sigma \varphi) = e^{\lambda \tilde{H}_{\tilde{\sigma}}} e^{\lambda \tilde{H}_{\sigma - \tilde{\sigma}}} (\tilde{K}_\sigma \varphi) = e^{\lambda \tilde{H}_{\tilde{\sigma}}} (\tilde{K}_{\tilde{\sigma}} (\varphi + \lambda^{-1} \varphi_1)),$$

где второе равенство справедливо в силу группового свойства разрешающего оператора уравнения теплопроводности, а третье доказывается с помощью преобразования, связывающего многообразия Λ_σ и $\Lambda_{\tilde{\sigma}}$, и уже рассмотренного случая $\tilde{\sigma} = 0$. $\square$

ЗАМЕЧАНИЕ 9. Из теоремы 8 вытекает, что в областях пространства $\mathbb{R}_x^n$, для которых в $\pi^{-1}(x)$ имеется единственная равновесная точка, причем лежащая в неособой карте, туннельный оператор определен на не обращающихся в нуль функциях φ с «мультипликативной» точностью: при переходе к другому выбору произвольных элементов, входящих в определение туннельного оператора, функция $K\varphi$ умножается на $1 + O(\lambda^{-1})$. В общем случае это не так.

2.4. Производные статистического потенциала. Основной интерес в термодинамике представляет не сам туннельный оператор, а производные $P = \partial\Phi/\partial x$ задаваемого им «статистического потенциала»

$$\Phi(x, \lambda) = -\lambda^{-1} \ln K\varphi, \quad (17)$$

где функция φ на лагранжевом многообразии всюду положительна¹⁾. Изучим вопрос о точности, с которой эти производные не зависят от произвола в конструкции туннельного оператора. Рассмотрим сначала простейший случай: данной точке $x_0 \in \mathbb{R}^n$ соответствует единственная равновесная точка $\alpha \in \pi^{-1}(x_0)$, лежащая в неособой карте на Λ . Тогда вблизи x_0 имеем $K\varphi = e^{-\lambda S(x)} a(x)$, где $a(x) = \sqrt{\mu_q(x)} \varphi(x)$, а $S(x)$ — действие на многообразии Λ , выраженное в координатах x , и

$$P(x, \lambda) = \frac{\partial S(x)}{\partial x} - \lambda^{-1} a^{-1}(x) \frac{\partial a(x)}{\partial x}.$$

Функция $P(x, \lambda)$ ограничена вместе со всеми производными равномерно по λ . Если вместо неособого туннельного оператора использовать особый с некоторым σ , получая вместо P новую функцию $\tilde{P}$, то, как следует из результатов предыдущего раздела, его можно свести к неособому оператору с амплитудой $a + \lambda^{-1}b$ вместо a , где b — некоторая гладкая функция, и нетрудно подсчитать, что $\tilde{P} - P = O(\lambda^{-2})$ (равномерно вместе с производными). Однако уже для случая двух равновесных точек $\alpha_1, \alpha_2 \in \pi^{-1}(x_0)$ (что в термодинамике соответствует фазовому переходу I рода) ситуация в окрестности точки x_0 будет другой. А именно (штрихами обозначены производные по x),

$$P(x, \lambda) = \frac{e^{-\lambda S_1(x)} [S'_1(x) a_1(x) - \lambda^{-1} a'_1(x)] + e^{-\lambda S_2(x)} [S'_2(x) a_2(x) - \lambda^{-1} a'_2(x)]}{e^{-\lambda S_1(x)} a_1(x) + e^{-\lambda S_2(x)} a_2(x)},$$

¹⁾На самом деле в термодинамике $\varphi \equiv 1$, но нам удобно рассмотреть чуть более общий случай.

где индексы 1 и 2 отвечают двум существенным ветвям лагранжева многообразия над x_0 . Функция $P(x, \lambda)$ по-прежнему непрерывна и равномерно по λ ограничена, но в малой окрестности «поверхности Стокса» $S_1(x) = S_2(x)$ она резко переходит со значения $P(x, \lambda) \approx \partial S_1(x)/\partial x$ на $P(x, \lambda) \approx \partial S_2(x)/\partial x$, так что в этой окрестности ее первые производные могут быть порядка λ . (Более того,

$$|\partial^\beta P/\partial x^\beta| \leq C_\beta \lambda^{|\beta|}, \quad |\beta| = 0, 1, 2, \dots, \quad (18)$$

причем показатель степени в оценке в общем случае улучшить нельзя.) Переход к особому каноническому оператору опять сводится к замене амплитуд a_j на $a_j + \lambda^{-1}b_j$, $j = 1, 2$, и вычисления показывают, что

$$|\partial^\beta (\tilde{P} - P)/\partial x^\beta| \leq C_\beta \lambda^{|\beta|-1}. \quad (19)$$

Таким образом, в этом случае туннельный оператор определяет производные статистического потенциала с «относительной точностью» $O(\lambda^{-1})$.

Изучим теперь общий случай, когда над точкой x_0 может находиться произвольное (конечное) число существенных ветвей лагранжева многообразия, причем предположение о неособости этих ветвей не делается.

ТЕОРЕМА 10. Пусть φ — гладкая положительная функция на Λ . Тогда производные $P = \partial\Phi/\partial x$ статистического потенциала (17) удовлетворяют оценкам (18) и корректно определены с точностью до функций, удовлетворяющих оценкам (19) на любом компакте в $\mathbb{R}_x^n$.

ДОКАЗАТЕЛЬСТВО. Поскольку утверждение теоремы локально, достаточно рассмотреть малую окрестность некоторой точки $x_0 \in \mathbb{R}^n$. В этой окрестности

$$K\varphi = \sum_{j=1}^m K_{\sigma(j)}\varphi \equiv \sum_{j=1}^m I_j[a_j],$$

где суммирование ведется по всем существенным ветвям лагранжева многообразия над x_0 , $a_j = \varphi\sqrt{\mu_j}$ на соответствующей ветви лагранжева многообразия, а $I_j[a] := K_{\sigma(j)}[a/\sqrt{\mu_j}]$. Справедлива формула коммутации

$$-\lambda \frac{\partial}{\partial x} I_j[a] = I_j \left[\frac{\partial S_j}{\partial y} a - \lambda^{-1} \frac{\partial a}{\partial y} \right], \quad (20)$$

где S_j есть σ -действие, а y — неособая координата после σ -преобразования. Поэтому (обозначая производную штрихом) имеем

$$P(x, \lambda) = \frac{I_1[S'_1 a_1 - \lambda^{-1} a'_1] + \dots + I_m[S'_m a_m - \lambda^{-1} a'_m]}{I_1[a_1] + \dots + I_m[a_m]}. \quad (21)$$

Для положительной функции a справедлива очевидная оценка

$$|I_j[fa]| \leq I_j[a] \sup_{\text{supp } a} |f|. \quad (22)$$

Используя ее, получаем ограниченность функции (21), т.е. оценку (18) при $\beta = 0$. Дифференцируя функцию (21) с учетом формулы (20) и снова пользуясь неравенством (22), получаем оценку (18) в общем случае. Чтобы доказать оценку (19), заметим, что переход от P к $\tilde{P}$, как и ранее, сводится к замене амплитуд a_j на $a_j + \lambda^{-1}b_j$. Остается вычислить разность соответствующих функций (21) и оценить ее и ее производные, пользуясь соотношениями (20) и (22). $\square$

ЗАМЕЧАНИЕ 11. Главный член асимптотики для разности $\tilde{P} - P$ имеет вид

$$\lambda^{-1} \left\{ \frac{(I_1[S'_1 b_1] + \dots + I_m[S'_m b_m])(I_1[a_1] + \dots + I_m[a_m])}{(I_1[a_1] + \dots + I_m[a_m])^2} - \frac{(I_1[S'_1 a_1] + \dots + I_m[S'_m a_m])(I_1[b_1] + \dots + I_m[b_m])}{(I_1[a_1] + \dots + I_m[a_m])^2} \right\},$$

что в частных случаях приводит к оценкам, более сильным, чем (19). Например, если $m = 1$ и существенная точка неособая, то главный член равен нулю и мы получаем $\tilde{P} - P = O(\lambda^{-2})$, как и было указано выше для этого случая.

§ 3. Классическая термодинамика

3.1. Аналогия между термодинамикой и классической механикой.

Напомним прежде всего нужные сведения из классической механики.

В ее гамильтоновой формулировке набор переменных z , определяющих состояние системы (фазовую точку), подразделяется на *координаты* $(q_1, \dots, q_n)$ и сопряженные к ним *импульсы* $(p_1, \dots, p_n)$, $z = (q_1, \dots, q_n, p_1, \dots, p_n)$. *Действие* определяется затем как интеграл от формы $p dq = \sum_{j=1}^n p_j dq_j$,

$$S = S_0 + \int_{\gamma} p dq, \quad (23)$$

где S_0 — постоянная интегрирования. Вообще говоря, этот интеграл зависит от выбора пути интегрирования γ . Если же в фазовом пространстве системы выделить поверхность L , на которой форма $p dq$ замкнута, то интеграл, по крайней мере локально, будет зависеть только от начальной и конечной точек α_0 и α_1 пути γ . Размерность поверхности L не превосходит n . В случае максимальной размерности $\dim L = n$ (только этот случай нас и интересует) поверхность называется *лагранжевым многообразием*. На лагранжевом многообразии формула (23) определяет (в общем случае многозначную) функцию действия

$$S(\alpha) = S_0 + \int_{\alpha_0}^{\alpha} p dq, \quad (24)$$

где интеграл берется по произвольному контуру γ , соединяющему начальную точку α_0 и точку α на поверхности L . (Константу S_0 в (24) обычно выбирают равной нулю, поскольку произвол в константе интегрирования уже обеспечивается выбором начальной точки.)

В простейшем случае, когда поверхность L диффеоморфно проектируется на координатную $\mathbf{q}$ -плоскость и, следовательно, задается уравнениями вида $\mathbf{p} = \mathbf{p}(\mathbf{q})$, действие, определенное формулой (24), можно выразить через координаты $\mathbf{q}$, и тогда многообразие L задается уравнениями

$$\mathbf{p}_j = \frac{\partial S}{\partial \mathbf{q}_j}(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_n), \quad j = 1, \dots, n. \quad (25)$$

В общем случае L не проектируется диффеоморфно на $\mathbf{q}$ -плоскость, но в окрестности любой точки $\alpha \in L$ всегда можно в качестве локальных координат выбрать набор функций вида

$$(\mathbf{q}_I, \mathbf{p}_{\bar{I}}) \equiv \{\mathbf{q}_j, \mathbf{p}_k : j \in I, k \in \bar{I} = \{1, \dots, n\} \setminus I\} \quad (26)$$

для некоторого подмножества индексов $I \subset \{1, \dots, n\}$. В этом случае многообразие L в окрестности точки α задается уравнениями вида

$$p_I = \frac{\partial S_I}{\partial q_I}(q_I, p_{\bar{I}}), \quad q_{\bar{I}} = -\frac{\partial S_I}{\partial p_{\bar{I}}}(q_I, p_{\bar{I}}), \quad (27)$$

где $S_I(q_I, p_{\bar{I}})$ — функция $S_I(\alpha) = S(\alpha) - \sum_{j \in \bar{I}} p_j(\alpha) q_j(\alpha)$, выраженная в координатах $(q_I, p_{\bar{I}})$. Несложно проверить, что для тех точек лагранжева многообразия, где как набор $(q_1, \dots, q_n)$, так и набор (26) можно взять в качестве локальных координат, функции $S(q)$ и $S_I(q_I, p_{\bar{I}})$ связаны преобразованием Лежандра по переменным с индексами $j \in \bar{I}$.

Вернемся к термодинамике. Переменные состояния термодинамической системы подразделяются на *интенсивные* (которые при объединении нескольких систем в одну стремятся в процессе установления термодинамического равновесия принять некоторое общее значение) и *экстенсивные* (которые при объединении систем просто складываются), причем интенсивные и экстенсивные переменные образуют пары; некоторые из них показаны в следующей таблице:

интенсивные переменные	сопряженные экстенсивные переменные
температура T	минус энтропия $-S$
давление p	объем V
химический потенциал μ	минус число частиц $-N$
угловая скорость Ω	момент импульса M
...	...

ЗАМЕЧАНИЕ. (а) Энтропия и число частиц со знаком минус отвлекают от механико-термодинамической аналогии, делая ее менее прозрачной.

(б) На самом деле, как мы увидим ниже, рассмотренные выше переменные скорее сродни переменным действие–угол классической механики.

Система в состоянии равновесия характеризуется *термодинамическими потенциалами*, которые представляют собой экстенсивные величины, являющиеся функциями некоторого «естественного» набора (для каждого потенциала — своего) «независимых» термодинамических переменных. Остальные («зависимые») термодинамические переменные определяются как производные потенциалов по независимым переменным. Например, внутренняя энергия U зависит от естественных переменных S , V , N и ее дифференциал задается формулой

$$dU(S, V, N) = T dS - p dV + \mu dN. \quad (28)$$

Аналогично, для энтальпии $H = U + pV$, свободной энергии $F = U - TS$ и термодинамического потенциала Гиббса $G = F + pV$ имеем

$$dH(S, p, N) = T dS + V dp + \mu dN, \quad (29)$$

$$dF(T, V, N) = -S dT - p dV + \mu dN, \quad (30)$$

$$dG(T, p, N) = -S dT + V dp + \mu dN, \quad (31)$$

так что, например, в терминах термодинамического потенциала Гиббса уравнения состояния термодинамической системы имеют вид¹⁾

$$S = -\frac{\partial G}{\partial T}, \quad V = \frac{\partial G}{\partial p}, \quad \mu = \frac{\partial G}{\partial N}. \quad (32)$$

Отметим, что ни в одном из потенциалов в число аргументов не входят одновременно какая-либо интенсивная переменная и сопряженная к ней экстенсивная переменная.

Из приведенных выше формул видно, что многообразие возможных состояний термодинамической системы есть просто лагранжево многообразие в фазовом пространстве, в котором роль физических координат играют интенсивные переменные, а роль импульсов — сопряженные к ним экстенсивные переменные.

Более точно, определим *псевдокоординаты*²⁾ $\mathbf{q}$ и сопряженные к ним *псевдоимпульсы* $\mathbf{p}$, полагая

$$\mathbf{q} = (T, p, \mu), \quad \mathbf{p} = (-S, V, -N). \quad (33)$$

Тогда множество L возможных состояний термодинамической системы представляет собой трехмерное лагранжево многообразие в шестимерном фазовом пространстве $\mathbb{R}_{\mathbf{q}, \mathbf{p}}^6$, а термодинамические потенциалы суть просто функции S_I для различного выбора подмножества I , задающие многообразие L согласно формуле (27). При этом различные термодинамические потенциалы связаны между собой преобразованиями Лежандра по соответствующим переменным.

ЗАМЕЧАНИЕ 12. Поскольку при «удвоении» системы экстенсивные величины увеличиваются в два раза, а интенсивные переменные не меняются вовсе, лагранжево многообразие L однородно по экстенсивным переменным: если $(\mathbf{q}, \mathbf{p}) \in L$, то и $(\mathbf{q}, \lambda \mathbf{p}) \in L$ при любом $\lambda > 0$. Поэтому лагранжево многообразие L *никогда* не проектируется однозначно на псевдокоординатную плоскость (плоскость интенсивных переменных), и соответственно каждый из термодинамических потенциалов содержит в качестве аргумента хотя бы одну экстенсивную переменную (в приведенных выше примерах это N). Более того, действие на L тождественно равно нулю (или произвольной постоянной), поскольку в силу однородности (тождество Эйлера) равна нулю на многообразии L форма $\mathbf{p} d\mathbf{q}$. Таким образом, термодинамические потенциалы, которые получаются из действия вычитанием произведений вида $\mathbf{p}_i \mathbf{q}_i$, заведомо являются глобально однозначно определенными функциями на всем многообразии L .

В практических приложениях нередко фиксируют какую-либо из независимых переменных, т. е. переходят к лагранжеву многообразию $\tilde{L}$ в пространстве меньшего числа измерений. Вновь полученное многообразие уже не будет однородным (если зафиксирована одна из экстенсивных переменных) и может (локально или глобально) диффеоморфно проектироваться на плоскость интенсивных переменных. Например, если зафиксировать число частиц, то лагранжево многообразие, задаваемое термодинамическим потенциалом Гиббса, диффеоморфно проектируется на двумерную плоскость псевдокоординат (T, p) .

¹⁾В работах по термодинамике в таких случаях принято писать, например, $S = [-\partial G / \partial T]_{V, N}$, имея в виду, что производная по T берется при постоянных V и N ; это обозначение, впрочем, излишне, поскольку постоянство остальных аргументов при вычислении производной по данному аргументу входит в определение частных производных.

²⁾Мы пользуемся приставкой «псевдо», чтобы не возникало путаницы с обычными координатами и импульсами классической механики.

3.2. Лежандрово представление термодинамики. Наряду с потенциалами типа перечисленных выше, в термодинамике используются также термодинамические потенциалы иного рода, переход к которым уже не может быть описан в терминах преобразования Лежандра. Типичным примером такого потенциала является сама энтропия S :

$$dS(U, V, N) = \frac{dU}{T} + \frac{p}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN \equiv \beta dU + \beta p dV - \beta \mu dN,$$

(34)

где $\beta = 1/T$ — обратная температура. Чтобы включить в наше описание и такого рода потенциалы тоже, перейдем от лагранжева описания к лежандрову, а именно, вместо $2n$ -мерного фазового пространства $\mathbb{R}^{2n}_{q,p}$ рассмотрим $(2n+1)$ -мерное фазовое пространство $\mathbb{R}^{2n+1}_{q,p,u}$ и вложим в него наше многообразие L согласно уравнениям

$$q = q(\alpha), \quad p = p(\alpha), \quad u \equiv 0$$

(35)

(координата u соответствует действию на нашем лагранжевом многообразии, которое в силу приведенного выше замечания тождественно равно нулю). Пространство $\mathbb{R}^{2n+1}_{q,p,u}$ снабжено контактной структурой (т. е. классом эквивалентности 1-формы $\omega = du - p dq$ относительно умножения на гладкие положительные функции), и при вложении (35) многообразие L является лежандровым (т. е. форма ω равна нулю на L).

Выпишем некоторые сопряженные интенсивные и экстенсивные переменные в этом представлении.

интенсивные переменные	сопряженные экстенсивные переменные
обратная температура $\beta = 1/T$	внутренняя энергия U
давление, деленное на температуру βp	объем V
химпотенциал, деленный на температуру $\beta \mu$	минус число частиц $-N$
угловая скорость, деленная на температуру $\beta \Omega$	момент импульса M
...	...

3.3. Контактные многообразия. Напомним общие определения.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ 13. *Однородным контактным многообразием* называется многообразие X размерности $2n+1$, снабженное гладким действием группы $\mathbb{R}_+$ положительных чисел и классом эквивалентности (относительно умножения на гладкие положительные функции) 1-формы ω , которая является однородной степени 1 относительно действия группы $\mathbb{R}_+$ и удовлетворяет условию максимальной неинтегрируемости $\text{rank } \omega \wedge d\omega = 2n+1$.

Гладкое отображение $f: X_1 \rightarrow X_2$ однородных контактных многообразий называется *однородным контактным*, если оно коммутирует с действием группы $\mathbb{R}_+$ и $f^*(\omega_2) = a\omega_1$, где a — положительная функция.

Канонической системой координат на однородном контактном многообразии X называется такая система координат (q, p, u) , что все координатные функции однородны степени 0 или 1, u однородна степени 1 и форма $du - p dq$ лежит в выделенном классе контактных форм на X .

Лежандровым многообразием в X называется n -мерное гладкое подмногообразие $L \subset X$, такое, что контактные формы равны нулю на L .

Будем называть однородные функции степеней 0 и 1 на X *экстенсивными* и *интенсивными* величинами соответственно.

Предложение 14. *Если L — лежандрово подмногообразие в X , то в некоторой окрестности каждой точки $\alpha \in L$ существует такая каноническая система координат $(\mathbf{q}, \mathbf{p}, u)$, что в этой окрестности многообразие L диффеоморфно проектируется на $\mathbf{q}$ -плоскость.*

В этих терминах можно дать следующую формулировку феноменологической термодинамики.

Множество равновесных состояний термодинамической системы есть однородное лежандрово подмногообразие L в $\mathbb{R}^{2n+1}$. Представления многообразия L с помощью термодинамических потенциалов соответствуют каноническим системам координат, выбранным в соответствии с предложением 14. При этом координаты $\mathbf{q}$ являются независимыми переменными термодинамического потенциала, а сам термодинамический потенциал представляет собой функцию u , выраженную через координаты $\mathbf{q}$, $u = u(\mathbf{q})$. Переход от одних термодинамических потенциалов к другим задается однородными контактными преобразованиями пространства $\mathbb{R}^{2n+1}$.

3.4. Энтропия как действие. Фазовый переход I рода. Переход от задания термодинамики лагранжевым многообразием, на котором роль действия играет, скажем, внутренняя энергия (28), к такому заданию, в котором роль действия играет сама энтропия¹⁾, может быть естественным образом произведен в рамках лежандрова формализма, развитого в предыдущем разделе. А именно, если задана внутренняя энергия U как функция от переменных S, V, N , то термодинамическое лагранжево многообразие L в пространстве переменных $\mathbb{R}_{\mathbf{q}, \mathbf{p}}^6$,

$$\mathbf{q} = (T, p, \mu), \quad \mathbf{p} = (-S, V, -N),$$

описывается уравнением

$$dU = T dS - p dV + \mu dN, \quad \text{или} \quad \mathbf{q} = -\partial U / \partial \mathbf{p}. \quad (36)$$

Вложим L в контактное пространство $\mathbb{R}_{\mathbf{q}, \mathbf{p}, u}^7$, снабженное контактной формой $\alpha_{(1)} = du + \mathbf{q} d\mathbf{p}$, с помощью отображения $L \ni (\mathbf{p}, \mathbf{q}) \mapsto (\mathbf{q}, \mathbf{p}, U(\mathbf{p}))$ (т.е. «недостающая» седьмая компонента задается действием — в данном случае внутренней энергией — на L). Образ L_c этого вложения представляет собой контактное многообразие относительно формы $\alpha_{(1)}$ в силу (36). Разделив теперь обе части уравнения (36) на T , получим $dS = T^{-1} dU + p T^{-1} dV - \mu T^{-1} dN$, или, вводя обозначение $\beta = 1/T$ («обратная температура»),

$$dS = \beta dU + (\beta p) dV - (\beta \mu) dN. \quad (37)$$

Если положить

$$\tilde{\mathbf{q}} = (\beta, \beta p, \beta \mu), \quad \tilde{\mathbf{p}} = (U, V, -N), \quad \tilde{u} = -S,$$

то переход от переменных $(\mathbf{q}, \mathbf{p}, u)$ к переменным $(\tilde{\mathbf{q}}, \tilde{\mathbf{p}}, \tilde{u})$ задается формулами

$$\tilde{\mathbf{q}}_1 = \mathbf{q}_1^{-1}, \quad \tilde{\mathbf{q}}_2 = \mathbf{q}_1^{-1} \mathbf{q}_2, \quad \tilde{\mathbf{q}}_3 = \mathbf{q}_1^{-1} \mathbf{q}_3, \quad \tilde{\mathbf{p}}_1 = u, \quad \tilde{\mathbf{p}}_2 = \mathbf{p}_2, \quad \tilde{\mathbf{p}}_3 = \mathbf{p}_3, \quad \tilde{u} = \mathbf{p}_1, \quad (38)$$

¹⁾Заметим, что такое задание представляется наиболее естественным в силу фундаментальной роли, которую играет энтропия в описании термодинамических состояний и процессов.

и непосредственная выкладка показывает, что

$$d\tilde{u} + \tilde{\mathbf{q}} d\tilde{\mathbf{p}} = dp_1 + \mathbf{q}_1^{-1} du + \mathbf{q}_1^{-1} \mathbf{q}_2 dp_2 + \mathbf{q}_1^{-1} \mathbf{q}_3 dp_3 = \mathbf{q}_1^{-1} (du + \mathbf{q} d\mathbf{p}).$$

Иначе говоря, эта замена переменных является *контактным преобразованием* и, следовательно, переводит лежандрово многообразие $L_c \subset \mathbb{R}_{\mathbf{q}, \mathbf{p}, u}^7$ в лежандрово многообразие $\tilde{L}_c \subset \mathbb{R}_{\tilde{\mathbf{q}}, \tilde{\mathbf{p}}, \tilde{u}}^7$ в пространстве переменных «с волной». Проектируя это многообразие в симплектическое пространство $\mathbb{R}_{\mathbf{q}, \mathbf{p}}^6$, получаем новое термодинамическое лагранжево многообразие в координатах $(\beta, \beta p, \beta \mu)$ (псевдокоординаты) и $(U, V, -N)$ (псевдоимпульсы), действие на котором с точностью до знака равно энтропии (см. (37)).

ЗАМЕЧАНИЕ 15. Отметим, что описанный выше переход от одного типа термодинамических координат к другим может рассматриваться как аналог перехода к координатам «действие–угол» в классической механике в том смысле, что функция, игравшая роль действия в одной из систем координат, становится одной из независимых переменных в новой системе координат. Разумеется, аналогия на этом пока что заканчивается, ибо в классической механике угловые переменные выделяются условием цикличности (т. е. независимости гамильтониана от этих переменных), в то время как в рассматриваемой нами термодинамике гамильтониан отсутствует вовсе.

3.5. Функция Планка. Чтобы изучать фазовые переходы, следует, как и в случае термодинамических потенциалов «энергетического» типа, перейти к интенсивным переменным, т. е. к псевдокоординатам. В силу однородности лагранжева многообразия это можно сделать, только если зафиксировать какую-либо экстенсивную переменную. Как и ранее, будем считать фиксированным число N частиц в системе и перейдем от координат (U, V) к координатам $\beta, \beta p$.

Как и всегда при переходе к сопряженным координатам на лагранжевом многообразии, нужно совершить над действием преобразование Лежандра, т. е. в данном случае перейти к функции

$$\Phi = S - \beta U - \beta p V \quad (39)$$

на нашем лагранжевом многообразии и выразить ее через координаты β и βp . По общим формулам дифференциал этой функции равен

$$d\Phi = -U d\beta - V d(\beta p).$$

Удобно совершить замену псевдокоординат $(\beta, \beta p) \mapsto (\beta, p)$ (при замене псевдокоординат, сопровождаемой ассоциированной заменой псевдоимпульсов, действие не меняется). Тогда выражение для $d\Phi$ приобретает вид

$$d\Phi = -H d\beta - (\beta V) dp,$$

т. е. при таких координатах сопряженными псевдоимпульсами служат энтальпия H и «объем βV на градус температуры». Функция Φ хорошо известна в термодинамике; это так называемая *функция Планка*, которая выражается через термодинамический потенциал Гиббса формулой

$$\Phi = -G/T = -\beta G. \quad (40)$$

3.6. Фазовый переход первого рода. Точки фазового перехода первого рода в системе определяются условием равенства значений функции Планка на

двух ветвях лагранжева многообразия над данной точкой (β, p) (что выражается «правилом равенства площадей»). В этих точках при изменении параметров (β, p) происходит «перескок» системы на ветвь с большим значением Φ , что и интерпретируется как фазовый переход первого рода.

В силу формулы (40) совпадение значений функции Планка на ветвях лагранжева многообразия над данной точкой (β, p) эквивалентно совпадению значений в тех же точках термодинамического потенциала Гиббса. Иными словами, как и следовало ожидать, предсказываемая указанным правилом точка фазового перехода не зависит от конкретного выбора представления системы в интенсивных координатах, а максимизация функции Планка эквивалентна минимизации потенциала Гиббса.

ЗАМЕЧАНИЕ 16. Заметим, что в силу формулы (39) максимизация функции Планка (т. е. минимизация потенциала Гиббса) эквивалентна условной максимизации энтропии при фиксированных U и V (β и βp играют роль множителей Лагранжа). Таким образом, имеет место двойственность

принцип максимума энтропии $\Longleftrightarrow$ «энергетическая выгодность».

§ 4. Применение туннельного оператора к термодинамике

4.1. Кинетические коэффициенты и мера. Оказывается, на лагранжевом многообразии Λ , определяющем возможные состояния термодинамической системы, имеется (определенная с точностью до постоянного множителя) естественная мера μ . Эта мера может быть определена следующим образом через так называемые кинетические коэффициенты. Предположим, что при заданном $\alpha_0 \in \Lambda$ наша система находится в термодинамическом равновесии с окружающей средой и затем мы вывели систему из равновесия, слегка сдвинувшись из точки α_0 : $\alpha = \alpha_0 + x$, где x — малое изменение параметров (т. е. в локальных координатах на Λ компоненты $x_1, \dots, x_n$ вектора x малы). Тогда, как известно, система будет стремиться вернуться в равновесное состояние (т. е. состояние с $x = 0$, в котором совокупная энтропия $\mathfrak{S}(x)$ системы и окружающей среды максимальна) в соответствии с уравнениями

$$\dot{x}_j = \sum_{k=1}^n \gamma_{jk} \frac{\partial \mathfrak{S}}{\partial x_k}, \quad (41)$$

где γ_{jk} — кинетические коэффициенты [1], [9]. Известно, что матрица $\{\gamma_{jk}\}$ симметрична (это соотношения Онзагера) и положительно определена. Уравнения (41) можно трактовать как нахождение точки максимума $x = 0$ энтропии $\mathfrak{S}(x)$ методом наискорейшего подъема.

Выясним, как изменяются коэффициенты $\{\gamma_{jk}\}$ при замене координат $y = y(x)$. В новых координатах

$$\dot{y}_j = \sum_{k=1}^n \tilde{\gamma}_{jk} \frac{\partial \mathfrak{S}}{\partial y_k}, \quad \tilde{\gamma} = \frac{\partial y}{\partial x} \gamma \left(\frac{\partial y}{\partial x} \right)', \quad (42)$$

где штрих означает транспонирование. Таким образом, $\langle \gamma^{-1} dx, dx \rangle = \langle \tilde{\gamma}^{-1} dy, dy \rangle$, т. е. матрица γ^{-1} задает корректно определенную метрику на лагранжевом многообразии Λ в точке α_0 .

Через μ обозначим соответствующий этой метрике риманов элемент объема на Λ . Эту меру и будем использовать в конструкции туннельного канонического оператора на Λ .

ЗАМЕЧАНИЕ 17. При изменении единиц измерения времени все кинетические коэффициенты умножатся на одну и ту же константу, а значит, на константу умножится и мера. Однако для наших целей это несущественно, поскольку нас интересует лишь статистический потенциал — логарифм выражения, задаваемого каноническим оператором, а при умножении меры на константу он изменится на аддитивную константу, которая в определении потенциала несущественна.

Возможность практического определения кинетических коэффициентов связана с тем, что они имеют физический смысл макроскопически наблюдаемых кинетических величин, таких, как теплопроводность, коэффициент диффузии, электропроводность, коэффициент химического сродства, коэффициент термодиффузии, коэффициент Дюфура и др.

4.2. О построении лагранжева многообразия для смесей веществ. Предположим, что мы имеем дело со смесью k газов, возможные термодинамические состояния каждого из которых по отдельности описываются некоторым лагранжевым многообразием L_j в фазовом пространстве $\Phi_j = \mathbb{R}^{2n_j}$. Как описать термодинамические состояния смеси? Для этого рассмотрим лагранжево многообразие

$$\Lambda = L_1 \times \cdots \times L_k \subset M = \Phi_1 \times \cdots \times \Phi_k, \quad (43)$$

представляющее собой прямое произведение лагранжевых многообразий, отвечающих индивидуальным газам, и редуцируем его следующим образом.

Предположим, что среди интенсивных переменных имеются химические потенциалы, на которые химические реакции налагают соотношения вида [11]

$$\sum_{j=1}^k \nu_{ij} q_j = 0, \quad i = 1, \dots, l, \quad (44)$$

где ν_{ij} — некоторые константы. Наличие таких соотношений позволяет понизить размерность рассматриваемого лагранжева многообразия Λ в общем положении на l единиц. В общем виде соответствующая конструкция выглядит так: задано подмногообразие $M_0 \subset M$ конфигурационного пространства, выделенное связями типа (44). Рассмотрим пересечение многообразия Λ с $\pi^{-1}(M_0)$, где $\pi: T^*M \rightarrow M$ — естественная проекция. Предположим, что это гладкое многообразие (это заведомо так для неособой карты на Λ). Вложение $M_0 \subset M$ порождает (с помощью отображения обратного образа для дифференциальных форм) естественную проекцию

$$\Pi: \pi^{-1}(M_0) \longrightarrow T^*M_0,$$

и если $\Pi(\Lambda \cap \pi^{-1}(M_0))$ — гладкое многообразие, то оно будет лагранжевым многообразием размерности $n - l$.

В координатах в нашем примере это выглядит следующим образом. Сделаем линейную замену интенсивных переменных таким образом, чтобы соотношения (44) приобрели вид

$$q_i = 0, \quad i = 1, \dots, l. \quad (45)$$

Разобьем координаты $\mathbf{q}$ на две группы: $\mathbf{q} = (\mathbf{q}', \mathbf{q}'')$, где $\mathbf{q}' = (q_1, \dots, q_l)$. В неособой карте лагранжево многообразие задается формулами

$$\mathbf{p}' = \frac{\partial S}{\partial \mathbf{q}'}(\mathbf{q}', \mathbf{q}''), \quad \mathbf{p}'' = \frac{\partial S}{\partial \mathbf{q}''}(\mathbf{q}', \mathbf{q}'').$$

Тогда «приведенное» лагранжево многообразие $\Pi(\Lambda \cap \pi^{-1}(M_0))$ с учетом связей (45) задается формулами

$$\mathbf{p}'' = \frac{\partial S}{\partial \mathbf{q}''}(0, \mathbf{q}'').$$

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Статистическая физика*, ГИТТЛ, М.–Л., 1951.
- [2] Е. М. Фейнман, А. Хибс, *Квантовая механика и интегралы по траекториям*, Мир, М., 1968.
- [3] В. П. Маслов, *Теория возмущений и асимптотические методы*, Изд-во МГУ, М., 1965.
- [4] В. П. Маслов, *Асимптотические методы и теория возмущений*, Наука, М., 1988.
- [5] В. И. Арнольд, *Математические методы классической механики*, Наука, М., 1989.
- [6] В. П. Маслов, “Аналитическое продолжение асимптотических формул и аксиоматика термодинамики и квазитермодинамики”, *Функц. анализ и его прил.*, **28**:4 (1994), 28–41.
- [7] В. П. Маслов, “Геометрическое квантование термодинамики, фазовые переходы и асимптотика в критических точках”, *Матем. заметки*, **56**:3 (1994), 155–156.
- [8] Р. Фейнман, *Статистическая механика*, Мир, М., 1975.
- [9] S. R. de Groot, *Thermodynamics of Irreversible Processes*, North-Holland, Amsterdam, 1952.
- [10] R. Kubo, *Thermodynamics*, North-Holland, Amsterdam, 1968.
- [11] A. Münster, *Chemische Thermodynamik*, Akademie-Verlag, Berlin, 1969.

Институт проблем механики РАН
Московский государственный университет
e-mail: v.p.maslov@mail.ru

Институт проблем механики РАН
e-mail: nazaikinskii@yandex.ru

Поступило в редакцию
28 марта 2006 г.